AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Obtenção de fios em ligas de cobre para utilização em linhas de
transmissão e em eletrodos para contatos elétricos**

Leandro César Pereira Gomes Safra

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientador:
Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi**

**SÃO PAULO
2011**

*Aos meus pais
Rita Pereira Gomes
e
Valdemar Safrá (in memoriam),
pelo orgulho e por acreditarem em mim.*

Agradecimentos

Agradeço aos Mestres que me conduziram em todas as etapas em minha trajetória.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

Agradeço ao Prof. Dr. Jesualdo Luiz Rossi por toda orientação e conhecimento oferecido no desenvolvimento do trabalho, pelos momentos de descontração e principalmente por sua amizade.

Ao meu “coorientador” Dr. Cristiano Stefano Mucsi, pelo espaço oferecido para a realização do trabalho, pela sua amizade e seu conhecimento.

A Prof. Dra. Isolda Costa pela liberdade de uso do laboratório de corrosão, ao amigo Olandir, “sempre de bem com a vida”, pelos seus conhecimentos e grande auxílio prestado em muitos momentos na realização do trabalho e ao amigo Charles de Miranda por todos os cadinhos produzidos.

Ao André da Silva Antunes e ao Prof. Dr. Jorge Otubo, por me receberem e por me auxiliar diretamente nas etapas de processamentos mecânicos do meu material e permitir o uso dos equipamentos do Laboratório de Processamento de Materiais – LPM – no Departamento de Materiais e Processos da Divisão de Engenharia Mecânica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, a vocês meus sinceros agradecimentos

A minha mãe, pela vida, amor e educação, alimentos essenciais na formação de um filho.

Ao meu pai, irmão e amigo Gilberto Safra, por sua grande generosidade, amor e abnegação.

Ao Kleberino “*Pan y Vino*” (“*mai broder*”) pelos bons momentos e algumas aventuras realizadas nesse mundão de “*Meu Deus*”, sem esquecer de seus trocadilhos e piadas.

Ao meu grande amigo Walter por me ouvir e muito momentos e pela cooperação com o meu amadurecimento.

A minha sobrinha Maria Eduarda pela simplicidade, inteligência e meiguice que tanto me encanta e minha irmã Camila.

A minha família que sempre me admirou por meu esforço e dedicação em tudo que faço.

Aos meus amigos do Instituto pela verdadeira amizade, Daniel Yoshikawa pelos momentos de estudo e por nossas pedaladas na USP, José Mario com seus “causo” de Sertãozinho, Gonçalo Siqueira (*The man of certain age*), Marcos Gonzales que não lavou os fios da sua liga e Francisco Ceoni por nossas conversas e suas orientações, ao Igor, garoto recém-chegado ao Instituto e a quem desejo tudo de bom, ao casal Eguiberto e Marilene pelas discussões técnicas durante o trabalho, Marcelo de Oliveira por seu auxílio em etapas técnicas, ao Prof. Dr. Hidetoshi, ao Edson, ao Júlio e ao Gabriel pelos momentos em que me ajudaram, a Nalva e a dona Raimunda que sempre mantiveram a organização e limpeza da minha sala, e a todos que de uma forma ou de outra estiveram presentes nesse longo período no IPEN, momentos inesquecíveis e que sempre me recordarei com muito saudosismo.

Saudades

Obtenção de fios em ligas de cobre para utilização em linhas de transmissão e em eletrodos para contatos elétricos

Leandro César Pereira Gomes Saфра

RESUMO

O objetivo do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de fios de liga de cobre-cromo-zircônio (CuCrZr) em uma composição estabelecida em Cu-0,7%Cr-0,1%Zr (em massa). Nas etapas desenvolvidas, foram feitos botões de cobre-cromo (CuCr) e cobre-zircônio (CuZr) em um forno a arco elétrico de eletrodo não consumível, sendo esses botões, posteriormente, fundidos junto com cargas de cobre em um cadinho de alumina (Al_2O_3) inserido no interior de um vaso de aço inoxidável, que serviu como suporte. Após a fusão dos botões e cargas, o banho foi vazado em uma coquilha de cobre, obtendo-se os tarugos da liga de cobre. Dos tarugos em estado bruto de fusão, foram retiradas amostras para ensaios de dureza Vickers. Nesses tarugos foi feito um tratamento térmico de homogeneização a 910 °C por 2 h. Os tarugos foram posteriormente trabalhados mecanicamente a frio por forjamento rotativo seguido de trefilação, para obtenção final dos fios no calibre de 2,174 mm. Os fios passaram por dois tratamentos térmicos de recristalização, um a 510 °C por 1 h e outro de 480 °C por 5 h. Os fios foram caracterizados mecanicamente por ensaios de tração e de dureza e os resultados foram comparados com dados experimentais da literatura.

Obtation of cooper-chromium-zirconium alloy wires for use in electrical transmission lines and electrodes for electrical contacts

Leandro César Pereira Gomes Safrá

ABSTRACT

The objective of this work is the development of copper alloy wire-chromium-zirconium (CuCrZr) in a chemical composition Cu-0,7% Cr-0,1% Zr (weight). The main steps were, buttons were made of copper-chromium (CuCr) and copper-zirconium (CuZr) in an electric arc furnace, these buttons were later melted with copper charge in a alumina crucible, placed inside a stainless steel can which served as a support. After melting buttons and charge, the bath was poured into a copper chill mold obtaining copper alloy billets. From the as cast cooper alloy billets, small samples were cut for Vickers hardness and then, a homogenizing heat treatment at 910 °C for 2 h was performed. The billets were then mechanically cold worked by swaging followed by drawing to obtain the wires with a diameter of 2,174 mm. The wires are mechanically characterized using tensile and hardness testing after recrystallization heat treatment at 510 °C for 1 h and at 480 °C for 5 h and the results were compared with experimental data from literature.

Sumário

1	Introdução _____	01
2	Objetivo _____	02
3	Revisão da literatura _____	03
3.1	O cobre e suas ligas – aplicações _____	03
3.2	As condutividades elétrica e térmica _____	03
3.3	As impurezas em sólidos – soluções sólidas _____	04
	3.3.1 Solução sólida substitucional – regras de Hume- Rothery _____	05
	3.3.2 Solução sólida intersticial _____	05
	3.3.3 Solução sólida ordenada e composto intermetálico ____	06
3.4	Diagramas de fases _____	07
	3.4.1 Limite de solubilidade e fases _____	07
	3.4.2 Equilíbrio e diagrama de fases de um sistema – diagramas de fases binários do CuCr e CuZr _____	07
3.5	Cerâmicas usadas em fundição – Possibilidades para cadinhos _____	12
	3.5.1 Alumina (Al_2O_3) _____	12
	3.5.2 Zircônia (ZrO_2) _____	12
	3.5.3 Magnésia (MgO) _____	12
	3.5.4 Berília (BeO) _____	13
	3.5.5 Carbetto de Silício (SiO) _____	13
	3.5.6 Nitreto de boro (BN) _____	13

3.5.7	Condutividade e expansão térmicas de cerâmicas usadas em fundições comparadas à grafite _____	13
3.6	Ligas de CuCr, CuZr e CuCrZr _____	15
3.6.1	Desenvolvimento e aplicações _____	15
4	Materiais e métodos _____	21
4.1	Apresentações _____	21
4.1.1	Apresentação dos elementos e preparação das massas _____	21
4.1.2	Apresentação dos equipamentos e operação e funcionamento do forno MRC V-4 Series _____	25
4.2	Botões de CuCr e CuZr _____	29
4.2.1	Obtenção dos botões por fusão a arco elétrico _____	29
4.2.2	Decapagem em solução ácida _____	33
4.3	Fundição _____	35
4.3.1	Preparação do cadinho de alumina (Al_2O_3) _____	35
4.3.2	Arranjo de cadinhos _____	36
4.3.3	Fundição das cargas de cobre puro e do grupo de elementos de liga para obtenção dos lingotes _____	38
4.4	Análise química e ensaio de dureza dos lingotes brutos de fusão _____	41
4.4.1	Análises químicas semiquantitativa por EDX e quantitativa por ICP-OES e ensaio de dureza Vickers (HV) _____	41
4.5	Tratamentos térmicos e processos de conformação a frio – obtenção dos fios de liga de CuCrZr _____	44

4.5.1	Tratamento térmico de homogeneização e usinagem dos lingotes de liga de CuCrZr _____	44
4.5.2	Forjamento e trefilação dos lingotes de CuCrZr _____	44
4.5.3	Tratamentos térmicos de recristalização dos fios de cobre puro 2 e de liga de CuCrZr _____	48
4.6	Ensaaios mecânicos _____	48
4.6.1	Ensaaios de tração dos fios de Cu e CuCrZr – determinação de suas propriedades mecânicas _____	48
5	Resultados e discussão _____	53
5.1	Sobre as variáveis do processo _____	53
5.1.1	Botões de teste de CuCr e CuZr _____	53
5.2	Sobre o desenvolvimento experimental _____	55
5.2.1	Controle das massas durante os processos _____	55
5.2.2	Botões de CuCr e CuZr dos grupos de controle e de liga _____	59
5.2.3	Condições pós fusão do cadinho de alumina (Al_2O_3) _	63
5.2.4	Lingotes de cobre puro e de liga de CuCrZr – influência da atmosfera interna da mufla _____	64
5.3	Sobre as análises químicas e a dureza dos lingotes brutos de fusão _____	67
5.3.1	Análises químicas e ensaio de dureza dos lingotes brutos de fusão – influência da atmosfera interna da mufla _____	67
5.4	Sobre o tratamento térmico e os processos de conformação a frio _____	79

5.4.1	Tratamento térmico de homogeneização, usinagem e os processos de conformação a frio dos lingotes _____	79
5.5	Sobre as propriedades mecânicas _____	82
5.5.1	Ensaio de tração dos fios encruados e recristalizados _____	82
6	Conclusões _____	106
7	Apêndice _____	107
	Referências bibliográficas _____	108

1 Introdução

Com o avanço e o desenvolvimento das técnicas de fundição de metais, foi possível alcançar altos níveis de pureza dos elementos e, portanto, das ligas metálicas. A adição de elementos de liga em metais puros influencia muito as suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, beneficiando em alguns aspectos e em outros não. Com o avanço tecnológico e o desenvolvimento de equipamentos e dispositivos eletrônicos, surgiu então a necessidade premente de se obter novos materiais, entre esses materiais está o cobre, muito usado em indústrias de cabos e fios elétricos e equipamentos eletrônicos. Dependendo das aplicações às quais essas peças feitas de cobre serão submetidas, há ainda a necessidade de se elaborar novas ligas destinadas a essas aplicações. Cabos de transmissão elétrica requerem elevada condutividade elétrica, portanto, baixa resistividade, e alta resistência mecânica a esforços de tração e à corrosão. Já na indústria eletrônica as necessidades são semelhantes, porém, muitos dispositivos para equipamentos eletrônicos requerem, além da condutividade elétrica, que a dissipação térmica seja adequada, pois o aquecimento tem influencia direta sobre o desempenho desses equipamentos. Neste sentido, faz-se necessário o desenvolvimento de ligas de cobre, que será o foco do presente trabalho. A liga escolhida para o presente trabalho foi cobre-cromo-zircônio (CuCrZr). Esses elementos foram adicionados com o propósito de se obter um aumento da resistência mecânica da liga de cobre sem reduções significativas em sua condutividade elétrica.

2 Objetivo

Desenvolver fios de liga de cobre, cromo e zircônio na composição de Cu-0,7%Cr-0,1%Zr (% em massa), conciliando aumento na resistência mecânica com resistividade elétrica adequada para a aplicação em cabos de transmissão elétrica e eletrodos de contatos elétricos.

3 Revisão da literatura

3.1 O cobre e suas ligas – aplicações

O cobre e suas ligas constituem um dos maiores grupos de metais comerciais na atualidade. Em razão das suas excelentes condutividades elétrica e térmica e sua boa resistência mecânica, à corrosão e à fadiga, tornam este metal e suas ligas muito usados em diversas aplicações [1], especialmente àquelas em que a condução elétrica ou térmica ou ambas são fundamentais.

Muitos produtos elaborados com cobre são forjados e conformados a frio, alguns desses produtos são constituídos por ligas de cobre obtidas por fundição. As resistências mecânica e à fadiga dessas ligas à temperatura ambiente dependerão do conteúdo da liga e o processo de conformação [1].

3.2 As condutividades elétrica e térmica

Com relação às condutividades elétrica e térmica, o cobre é usado com maior frequência em relação a outros metais, no entanto, com a adição de átomos de liga, as condutividades elétrica e térmica são reduzidas. Essas reduções se devem ao efeito que esses átomos de liga ocasionam sobre a rede cristalina do cobre, no entanto, outras propriedades, como as resistências mecânica e à corrosão, são melhoradas [1-3]. A resistência elétrica (R), a resistividade elétrica (ρ) e a condutividade elétrica (σ) de um material dependem fortemente da pureza desses materiais [2]. A condutividade elétrica (σ) determina a facilidade com que a corrente elétrica atravessa um material condutor [4]. As três grandezas mencionadas estão relacionadas da seguinte maneira [4]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{A}{L} = [\Omega.m] \quad \dots \text{Equação 3.1}$$

em que A é a área da seção transversal do mesmo e L é o comprimento total entre suas extremidades [4]:

Em 1913, foi estabelecido um padrão de condutividade para o cobre puro recozido. Em um fio de cobre com 1 m, 1 g e densidade de 8,89 g/ cm³ foi

encontrada uma resistência R de $0,15328 \, \Omega$. A essa resistência foi admitida uma condutividade (σ) de 100% do Padrão Internacional do Cobre Recozido, escrita como 100% IACS (*International Annealed Copper Standard*), em que se pôde obter o valor da resistividade ρ desse fio em $0,017241 \, \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ [2].

A condução térmica é outra grande propriedade do cobre. Em materiais metálicos, a condutividade térmica é definida como o fenômeno pelo qual a energia térmica flui de regiões com maior temperatura para regiões com menor temperatura. Portanto, a equação para o fluxo de calor, tem-se [4]

$$q = -k \frac{dT}{dx} = \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad \text{Equação 3.2}$$

em que q representa o fluxo de calor, a energia transportada por unidade de área e por unidade de tempo, k é a condutividade térmica, expressa em $[W/\text{m K}]$ e a razão dT/dx é o gradiente de temperatura no meio condutor [4].

A área de superfície de um condutor metálico afetará o fluxo total de calor mais do que a condutividade térmica inerente do volume de metal deste mesmo condutor [1].

3.3 As impurezas em sólidos – soluções sólidas

A maior parte dos metais não é pura, são encontrados associados a outros átomos (impurezas) e, portanto, são ligas. Quando adicionados intencionalmente em outros metais são chamados de átomos de liga [3].

Quando ocorrer a adição desses átomos (soluto), em menor concentração, em estado sólido com o material hospedeiro (solvente), em maior concentração, resultará na formação de uma solução sólida a qual dependerá do tipo de átomo, concentração e temperatura da liga [5]. Essas soluções sólidas podem ser basicamente de três tipos [4]: solução sólida substitucional, Intersticial ou ordenadas (ou compostos intermetálicos).

3.3.1 Solução sólida substitucional – regras de Hume-Rothery

Nessas soluções os átomos do soluto substituem os átomos do solvente ocasionando deformações em sua rede cristalina, essa é a ocorrência mais provável em soluções sólidas e o grau com que um soluto se dissolverá em um solvente dependerá de quatro fatores empíricos estabelecidos por William Hume-Rothery (1899-1986) são eles [3-6]:

O fator tamanho atômico estabelece que a diferença entre os raios atômicos dos dois elementos não deve superar 15%, o qual influenciará na solubilidade do soluto no solvente; a estrutura cristalina de ambos os metais devem ser as mesmas para que a substituição ocorra; a eletronegatividade, em que o elemento mais eletropositivo dará seus elétrons de valência ao elemento mais eletronegativo; e a valência química, último fator, em que determina que dois elementos não devem ser diferentes em mais de uma unidade [3-5], na TAB. 3.1 a seguir, estão registrados esses fatores.

TABELA 3.1 – Propriedades físico-químicas dos elementos envolvidos na liga [3].

Características físico-químicas dos elementos constituintes da liga								
Elemento	Número atômico	Massa atômica (uma)	Densidade (g/cm ³) 20 °C	Estrutura cristalina 20 °C	Raio atômico (nm)	Valência	Ponto de fusão (°C)	Razão R entre os raios soluto e solvente (%)
Cobre ¹	29	52,00	8,94	CFC	0,128	1+	1085	
Cromo ²	24	63,55	7,19	CCC	0,125	3+	1875	2,3% menor
Zircônio ²	40	91,22	6,51	HC	0,159	4+	1852	24% maior

Solvente (1) e soluto (2) na liga a ser produzida neste trabalho.

3.3.2 Solução sólida intersticial

Em uma solução sólida intersticial os átomos do soluto preenchem os espaços vazios (interstícios) entre os átomos do solvente [3]. A concentração máxima permissível do soluto é pequena, cerca de 10% ou menor e são raras concentrações maiores. Os três átomos intersticiais mais importantes são: o átomo de carbono, nitrogênio e hidrogênio [3-5]. Quando adicionados haverá uma grande deformação na estrutura do cristal, causando elevada expansão no parâmetro de rede do soluto. Seus efeitos nas propriedades mecânicas do

material em que está difundido, são muito maiores comparados aos mesmos efeitos em soluções substitucionais para uma mesma concentração [3-4].

Os átomos de um soluto intersticial se dissolvem muito mais rapidamente em metais de transição do que em outros metais. Portanto, átomos como o de carbono são muito insolúveis em muitos metais que são de transição e por esta razão, muitos cadinhos usados em fusão são confeccionados em grafite. Alguns metais de transição comercialmente importantes são o Fe, Ti, Zr, Ni, V, Cr, Mn, Mo, W, Th e U [5], na TAB. 3.2 [7], estão registrados a solubilidade do carbono em alguns elementos.

TABELA 3.2 – Solubilidade do carbono no cobre e em alguns metais fundidos a 1500 °C [7]

Metal	Solubilidade em % de massa
Cobre	0,003
Níquel	2,600
Cobalto	3,300
Ferro	5,000
Manganês	7,800
Paládio	0,700 a 1200 °C
Paládio	2,700 a 1505 °C
Platina	1,280 a 1705 °C

3.3.3 Solução sólida ordenada e composto intermetálico

As soluções sólidas ordenadas são relativamente frequentes em ligas metálicas, apresentam composição próxima de proporções estequiométricas, como AB, A₂B ou A₃B, e podem se rearranjar [4].

Quando dois elementos são adicionados e uma nova fase ou estrutura cristalina é formada sobre uma faixa de composições, porém, diferente da de cada elemento envolvido individualmente, será formada uma solução sólida. No entanto, se estas estruturas são formadas com proporções fixas e determinadas de átomos dos componentes envolvidos, ou seja, número inteiro de átomos, são, portanto, compostos intermetálicos. Este composto intermetálico apresenta uma composição química bastante definida, com estrutura cristalina bastante complexa e com muitos átomos por célula unitária [5].

3.4 Diagramas de fases

3.4.1 Limite de solubilidade e fase

Em muitas ligas metálicas, há uma concentração máxima de átomos de soluto que podem ser dissolvidos em um metal (solvente) formando uma solução sólida, a essa concentração dá-se o nome de limite de solubilidade e que dependerá da temperatura a qual esses elementos estarão submetidos. A adição em excesso de átomos de impureza, que excedam o limite de solubilidade, resultará na formação de outra solução sólida ou composto com composição diferente, que poderá ser interpretada como uma segunda fase [3;8].

Muitos materiais e elementos são apresentados constituindo uma única fase, a qual pode ser definida como uma porção, ou região, homogênea em um sistema e com características físicas e químicas uniformes, esses são os sistemas homogêneos em que uma única fase está presente [3;8-9].

Os sistemas heterogêneos são aqueles em que duas ou mais fases estão presentes, essas fases podem apresentar propriedades físicas diferentes, porém, propriedades químicas iguais, e vice-versa.

3.4.2 Equilíbrio e diagrama de fases de um sistema – diagramas de fases binários do CuCr e CuZr

Em termos macroscópicos, um sistema estará em equilíbrio quando suas características não se alterarem com o tempo. Em sistemas metalúrgicos o equilíbrio de fases envolve apenas fases sólidas [4].

Os diagramas de fases, ou diagramas de equilíbrio, são representações gráficas em que é possível prever as transformações de fases que se alteram em função da alteração da temperatura, geralmente durante o resfriamento, e as microestruturas resultantes dessas transformações [4].

Esses diagramas de fases são ferramentas importantes no estudo de ligas. Neles são estabelecidas as relações entre temperatura, representada no eixo das ordenadas, e a composição, no eixo das abscissas, em que ambas são também parâmetros variáveis, além das quantidades e regiões de estabilidade das diversas fases presentes sob condições de equilíbrio e pressão constante.

Os sistemas metalúrgicos são estudados a partir de diagramas de fases isobáricos, os quais são mais simples de representar quando o número de componentes presentes é dois (diagrama de fases binário), para três ou mais componentes esses diagramas se tornam extremamente complexos [3;5;8].

Os diagramas de fases binários podem ser de dois tipos: isomorfos e anisomorfos [8]. Os isomorfos são sistemas em que os componentes envolvidos possuem características físico-químicas semelhantes estabelecidas pelas regras de William Hume-Rothery. Os anisomorfos são sistemas em que não haverá essas semelhanças entre os componentes envolvidos e os elementos não são muito solúveis um no outro, respeitam o limite de solubilidade, há a formação de novas fases e são classificados mediante reação característica. As fases sólidas em diagramas de fases, sejam eles isomorfos ou anisomorfos, são designadas por letras gregas [8].

Com base no que foi descrito a respeito de fases e diagramas de fases binários, uma breve abordagem dos diagramas de fases binários das reações CuCr e CuZr será discutida.

Na FIG. 3.1 a seguir esta representado o diagrama de fases binário da reação CuCr.

FIGURA 3.1 – Diagrama de fases binário da reação cobre-cromo (CuCr) [10].

O diagrama de fases da reação CuCr possui três regiões monofásicas: α , β e líquida. A fase α é constituída por uma solução sólida rica em cobre, com estrutura CFC, e possui o cromo, com estrutura CCC, como soluto. A fase β é constituída por uma solução sólida rica em cromo e possui o cobre como soluto.

A solubilidade em cada uma dessas fases sólidas está limitada, em qualquer temperatura abaixo da isoterma eutética, em cerca de 1077 °C, apenas um percentual desses elementos se dissolverá um no outro.

Porém, em ambas as fases, o limite de solubilidade dos elementos é muito pequeno, o limite de solubilidade para a fase α , ou seja, a solubilidade do cromo no cobre, é dada pela curva de fronteira ABC, vista mediante ampliação do diagrama na FIG. 3.2.

FIGURA 3.2 – Detalhe do diagrama de fases binário da reação cobre-cromo [10].

Este limite aumenta até um valor máximo no ponto B, em cerca de 0,73% [9-10], o qual é muito próximo do ponto de composição eutética da reação, e decai com o aumento da temperatura até o ponto C, na temperatura de fusão do cobre puro. Para a fase β , este limite é ainda menor, em torno de 0,20% [9-10], o que impede de se visualizarem seus limites.

A linha pontilhada presente no diagrama determina uma região de fronteira em que os limites entre duas fases não é bem determinado, que neste caso é o limite entre a região monofásica composta por líquido e a bifásica composta por líquido e cromo sólido.

No diagrama de fases da reação CuZr, mostrado na FIG. 3.3 e um detalhe ampliado na FIG. 3.4, possui muito mais aspectos a serem considerados, possui

quatro regiões monofásicas, determinadas por γ , αZr e βZr , todas sólidas, e uma líquida, e fases sólidas intermediárias compostas por intermetálicos (circuladas em verde) com estequiometria bastante definida em relação ao eixo das abscissas.

FIGURA 3.3 – Diagrama de fases binário da reação cobre-zircônio (CuZr) [10].

A fase γ é constituída por uma solução sólida rica em cobre, com estrutura CFC, e possui o zircônio como soluto, no entanto, o zircônio possui propriedades alotrópicas, acima de 863 °C sua estrutura passa de HC para uma estrutura CCC [11-12], ambas as fases αZr e βZr são ricas em zircônio e possui o cobre como soluto. Porém, os limites de solubilidade desses elementos são muito pequenos, cerca de 0,172% de zircônio no cobre, em torno de 972 °C (seta verde na FIG. 3.4), 0,140% de cobre no zircônio α , em torno de 822 °C, mas devido a sua alotropia, este limite aumenta para 2,2% para o zircônio β , em torno de 995 °C (setas azuis na FIG. 3.4)

No entanto, esses limites não são muito bem estabelecidos, em que é notado pela presença das linhas tracejadas que demarcam as curvas *solvus* e *solidus* para ambos os elementos assim como para outras composições

Neste diagrama, são notadas seis reações distintas: cinco eutéticas e uma eutetóide. Nas reações eutéticas são formadas soluções sólidas em que uma é composta entre $\text{Cu}\beta\text{Zr}$, a 12,27% de zircônio a 972 °C (seta vermelha na FIG. 3.3 e circulado e vermelho na FIG. 3.4), e quatro entre os intermetálicos (setas azuis na FIG. 3.3) em que as composições também são fornecidas (grifadas em vermelho na FIG.3.3), todas entre cobre e β zircônio.

FIGURA 3.4 – Detalhe do diagrama de fases binário da reação cobre-zircônio [10].

A reação eutetóide (seta lilás na FIG. 3.4) é formada a partir do β zircônio, que a 822 °C forma uma estrutura composta pelo intermetálico CuZr_2 e αZr .

No entanto, existe um estudo plenamente teórico que envolve termodinâmica computacional pelo método CALPHAD (*Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*) [13-14] em que é elaborado um completo esquema para o diagrama de fases ternário CuCrZr .

3.5 Cerâmicas usadas em fundição – possibilidades para cadinhos

3.5.1 Alumina (Al_2O_3)

A alumina comercial é a cerâmica mais usada na confecção de cadinhos para fundição. Sua temperatura máxima de operação é da ordem de 1800 °C, porém, é muito sensível ao choque térmico, possui coeficiente de expansão térmica bastante linear, da ordem de $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e porosidade praticamente nula, mas é frágil mecanicamente e não deve ser submetida a tensões de tração excessiva durante serviço. Há uma série de formulações para cadinhos de alumina, como alumina cromo, que possui excelente dureza, resistência mecânica e resistência ao choque térmico, sendo, portanto, utilizada na fabricação de cadinhos, mulita, a qual é um bom refratário para propósitos gerais em fusões de ligas à base de cobre, combinando uma temperatura máxima de operação, em cerca de 1600 °C, com boa resistência ao choque térmico, a silimanita que, em propósitos gerais, é usado em cadinhos de fundição, porém, tem baixa refratariedade comparada à mulita e, por fim, os silicatos de alumina e alumina pura [7;15-16].

3.5.2 Zircônia (ZrO_2)

A zircônia possui uma temperatura máxima de trabalho cerca de 2400 °C, possui propriedade alotrópica que é de importância técnica, pois está associada a uma mudança de grande volume (cerca de 4%) a qual diminui a estabilidade térmica. Devido a sua baixa condutividade térmica, é usada em aplicações de molde de fundição como um material isolante [7].

3.5.3 Magnésia (MgO)

Esta cerâmica possui uma temperatura máxima de trabalho da ordem de 1800 °C, possui cerca de 90% de MgO junto com Al_2O_3 – SiO_2 e CaO . Cadinhos de magnésia são muito usados para superligas à base de níquel [7].

3.5.4 Berília (BeO)

A berília é uma cerâmica extremamente dura e resistente à abrasão refratária. A berília é a única cerâmica em que a condutividade térmica a temperatura ambiente é maior que a de muitos metais. É pouco resistente ao choque térmico e foi observado que, com os gradientes de temperatura existentes dentro de uma fundição, as tensões térmicas resultam em rachaduras [7].

3.5.5 Carbetto de Silício (SiO)

Os cadinhos usinados em carbetto de silício são muito usados em fundições de ouro e prata. Possuem excelente resistência a choque térmico em sua máxima temperatura de operação, cerca de 1500 °C [7].

3.5.6 Nitreto de boro (BN)

O nitreto de boro é orgânico, inerte e não é molhado por uma extensa faixa de materiais fundidos. Quando se combina essas características com a baixa expansão térmica, alta condutividade térmica e excelente resistência ao choque térmico, torna-se uma escolha óbvia em aplicações de fundição e tem características similares à grafite com excelentes propriedades de usinagem, porém, baixa resistência mecânica e custo 25 vezes maior do que a grafite [7].

3.5.7 Condutividade e expansão térmicas de cerâmicas usadas em fundições comparadas à grafite

Nas FIG. 3.5 e 3.6 a seguir são mostradas as curvas de condutividade e expansão térmicas de algumas cerâmicas, usadas em fundições, comparadas a grafite.

É interessante observar o comportamento térmico do nitreto de boro (BN), em que a condutividade térmica medida perpendicularmente à direção de prensagem é um pouco maior do que a medida na direção paralela, o que indica propriedades anisotrópicas, enquanto a grafite possui propriedades praticamente

isotrópicas [7]. A alumina possui baixa condutividade térmica, em cerca de 1000 °C, e a zircônia pode ser considerada como um isolante térmico [7].

FIGURA 3.5 – Curvas de condutividade térmica da grafite e cerâmicas usadas em fundição [7].

Com relação à expansão térmica de algumas cerâmicas comparadas a grafite, é observado que a expansão térmica do nitreto de boro é bastante semelhante a grafite, isso aliada à sua baixa condutividade térmica, faz dessa cerâmica muito atrativa. Em alguns casos podem ser usados em substituição direta. A alumina, berília e zircônia, por outro lado, possuem altos valores de expansão térmica, porém, associados com baixa condutividade térmica, são, praticamente, excluídas em aplicações especiais [7].

FIGURA 3.6 – Curvas de expansão térmica da grafite e cerâmicas usadas em fundição [7].

3.6 Ligas de CuCr, CuZr e CuCrZr

3.6.1 Desenvolvimento e aplicações

Atualmente, em alguns campos da indústria, há uma grande exigência por metais e ligas metálicas que mantenham, em parte, suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas quando submetidas a severas condições de trabalho, sejam por esforços mecânicos ou em altas temperaturas. Cobre e suas ligas, portanto, são aplicadas em diversos campos em que essas propriedades são exigidas, ligas de CuCr, CuZr e CuCrZr são algumas dessas ligas, em especial a liga de CuCrZr, uma liga que relaciona excelentes resistências mecânica, à corrosão e à fadiga e excelentes condutividades elétrica e térmica [17-27], espera-se que essa liga tenha capacidade de dissipar um fluxo de calor em torno de 15 M W.m^{-2} para aplicações no ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) [20].

Em muitas aplicações elétricas, em que são geradas grandes quantidades de energia térmica, ligas de CuAg e CuCr são aplicadas, no entanto, as ligas de CuAg possuem vida útil menor comparada a liga de CuCr, por estarem sujeitas a

deformações a temperaturas de trabalho que excedem centenas de graus Celsius [27].

A elevada condutividade elétrica da liga de CuCrZr é atribuída à baixa solubilidade do cromo e zircônio no cobre [18-19; 23; 26], porém, alguns pesquisadores mencionam a falta de acordo em relação à solubilidade do zircônio no cobre [27], pois a solubilidade do primeiro no segundo dependerá, além da temperatura e tempo de solubilização, da massa de cobre em que foi adicionado o conteúdo de zircônio.

Com relação à faixa de composição e a metodologia utilizada para a preparação das ligas, são estudadas diversas composições para as ligas de CuCr e CuZr [26-27], enquanto para a liga de CuCrZr a faixa de estudo de algumas composições está 1% ou menos de Cr e 0,08% ou mais de Zr (ambas em massa) [17-25; 28-29].

Os elementos são preparados em suas composições e fundidos em fornos de indução em vácuo ou em atmosfera de argônio ou hélio. Após a fusão, as ligas são submetidas a uma homogeneização entre 950 °C a 1020 °C durante um período de tempo entre 20 minutos a 2 h e temperadas em água [17-22; 23-24; 26; 28-29].

Algumas ligas são envelhecidas em temperaturas médias entre 450 °C a 480 °C em um período de tempo entre 1 h e 5 h, em vácuo ou atmosfera de hélio [19-21; 26-27].

Após tratamentos de envelhecimento há a ocorrência de precipitação na liga, essa precipitação do zircônio e o percentual de seu conteúdo na liga melhoram a resistência mecânica. A taxa de aumento de dureza numa liga de CuCr, quando se varia o percentual de cromo na liga, é muito menor do que para uma liga de CuZr, quando também variado o percentual deste na liga, pois o átomo de cromo em solução sólida, afeta muito pouco a rede cristalina do cobre, dilatando-a [19-21; 23; 26].

A adição e a precipitação do zircônio também influenciam bastante na dureza da liga, além do tempo de envelhecimento, pois para uma dada temperatura, a liga será mais dura para tempos menores de envelhecimento do que para tempos maiores, e com relação às fases da liga, foram vistas fase de cobre puro e regiões formadas por CuCr, ricas em cromo, e regiões formadas por

CuZr, ricas em zircônio, constituídas por grandes partículas, porém, não foi observado a formação de intermetálico de cromo-zircônio [23; 26].

A resistividade do cobre nas ligas de CuCr, CuZr e CuCrZr é diretamente afetada pela presença do cromo e do zircônio, a presença desses dois elementos na matriz de cobre reduz sua condutividade, portanto, aumenta sua resistividade [20; 23-24; 26-27]. Em ligas homogeneizadas, a resistividade é reduzida em razão dos precipitados de cromo e zircônio se solubilizarem na liga [20; 26]. Os átomos de liga funcionam como obstáculos, espalhando os elétrons livres do cobre durante seu deslocamento no interior do metal [23].

Alguns trabalhos foram conduzidos por um processo conhecido como HIP (sigla em inglês para *Hot Isostatically Pressed*), um processo de união por prensagem isostática a quente, com o intuito de obter uma união entre a liga de CuCrZr e aço inoxidável 316L [30-33] e CuCrZr e Be [34-35]. Em outros estudos [36], a liga de CuCrZr foi apenas submetida ao processo HIP e avaliadas suas propriedades. Nesse processo de união, as faces dos materiais são postas em contato e colocados no interior de uma câmara, então são pressionados por um gás pressurizado e aquecidos à alta temperatura em um intervalo de tempo, isso resultará na união dos elementos por difusão.

Em outros estudos o propósito foi avaliar as propriedades mecânicas dessas uniões [37]. A faixa de temperatura estudada, carga aplicada e tempo foram, respectivamente, 580 °C a 1040 °C, 100 MPa a 140 MPa e 2 h a 3 h [21; 30-31; 33; 35; 37], além de tratamentos térmicos de homogeneização da liga de CuCrZr, antes ou depois do processo HIP, geralmente a 980 °C por 2 min. a 3 h, temperado em água ou gás, e envelhecimento entre 480 °C a 600 °C em 2 h. Porém, [33] foi admitido que o processo deve ser efetuado em temperatura que não superem a temperatura de homogeneização da liga de CuCrZr.

Em um dos estudos realizados, foram admitidas algumas desvantagens do processo HIP como: crescimento excessivo do grão, pois para alguns processos de HIP um diâmetro médio de 1 cm são comuns, mas tamanhos de grãos verificados próximo das uniões possuem entre 100 nm – 300 nm e sobre a liga entre 5 µm – 10 µm, superenvelhecimento e perda das propriedades mecânicas da liga de CuCrZr [33].

Por se tratar de um material bimetálico, a determinação dos limites de elasticidade, escoamento e resistência do material torna-se difícil, pois a ruptura do material não ocorre na união e sim na liga de CuCrZr [30; 32-33]

Em um dos estudos, o processo de HIP foi executado por duas vezes, o produto obtido da união entre a liga de CuCrZr e aço inoxidável 316L foi submetido a tratamentos térmicos adicionais de homogeneização e envelhecimento. No entanto, os ensaios de tração foram realizados nos três materiais a 200 °C: liga de CuCrZr, aço inoxidável 316L e o produto da união dos dois materiais. Ao observar as curvas tensão-deformação para a liga de CuCrZr, o corpo de prova submetido a tratamento térmico convencional (960 °C por 2 h e envelhecimento a 460 °C por 2 h) possui limites de elasticidade, escoamento maiores e menores deformação e limite de resistência quando comparados aos corpos de prova submetidos a simples e duplo ciclo de HIP [31]. Ainda neste estudo, após irradiação por nêutrons, com energia E maior que 1 MeV, as curvas de tensão-deformação dos ensaios de tração realizados em uma faixa de temperatura de 50 °C a 350 °C possuíam um aspecto bastante incomum, foi notado uma grande perda das propriedades mecânicas da liga, porém, a irradiação por nêutrons induziu um significativo aumento no limite de elasticidade da liga [31], em outros ensaios foi verificado que as irradiações realizadas alteram ligeiramente o limite de resistência, mas principalmente no aumento no alongamento total da liga, em que foi verificado um significativo [30; 37].

Em outro estudo, foram processados oito materiais, sendo cinco deles por HIP e três tratados termicamente de maneira convencional. O material tratado de maneira convencional, a 980 °C por 2 h, temperado em água e envelhecido a 480 °C por 2h foi, superior aos processados por HIP e os outros dois convencionais, que tinham ou a temperatura de homogeneização maior ou a temperatura de envelhecimento maior, mas ambos com mesmo tempo de tratamento e temperados em água [32]

Uma das propostas de uso para a liga de CuCrZr é utilizá-la na produção de um defletor de calor refrigerado à água, recoberto com uma camada de pequena espessura de material com baixo número atômico e resistente ao calor, o qual servirá como blindagem contra partículas advindas do plasma [39; 42] durante a operação do ITER, no entanto, o material de recobrimento geralmente estudado é o berílio (Be) [34-35]. Esta liga é bastante promissora em razão das

suas excelentes propriedades como condutividade térmica, ductilidade e resistência à radiação [40], sendo este último fator um dos mais importantes [41].

Com este propósito, foram estudadas ligas de CuCrZr em diferentes composições as quais foram submetidas à radiação por neutros em diferentes energias e faixas de temperatura, sendo avaliadas as propriedades mecânicas [40-55] e elétricas [55-59] após o processo de ligas endurecidas por precipitação e dispersão e óxidos. Nestes trabalhos, corpos de prova foram submetidos a ensaios de tração a uma baixa taxa de deformação e entre 100 °C a 400 °C, antes e após irradiação por neutros com energias da ordem de 0,1 MeV, ou maior, a uma taxa constante [41-42; 44]. Os resultados de maneira geral concluem que o processo de irradiação promove um endurecimento no material, denominado endurecimento por radiação, com limite de resistência superior comparado ao mesmo material não irradiado, e reduzem o alongamento uniforme do material, estando em torno de 5% ou menor, a qual se concentra basicamente no “empescoçamento”, porém, o alongamento total é ligeiramente melhorado, para cerca de 12% ou pouco mais. Quando ensaiados em altas temperaturas, da ordem de 280 °C, ou maior, foi observado uma grande redução no limite de resistência do material e um ligeiro aumento no alongamento uniforme, em que o endurecimento por irradiação foi menos pronunciado e com uma pequena melhora na deformação.

Com o intuito de quantificar e descrever os efeitos ocasionados pela irradiação [40], como influencia sobre precipitados de intermetálicos, densidades e fontes de discordâncias e defeitos ocasionados pela própria radiação, corpos de prova foram observados em MET. Foi observado que o material irradiado a baixas temperaturas, em cerca de 80 °C, é bastante similar aos não irradiados, porém, a temperaturas elevadas, em torno de 420 °C, o material se tornou bastante frágil.

Com relação às propriedades elétricas, ligas de cobre tiveram suas condutividades alteradas em razão da reação nuclear com neutros, em que o produto gerado dessa reação foi um acúmulo de níquel e zinco, a liga de cobre endurecida por precipitação, como Cu-AL₂O₃, irradiada entre 350 °C a 450 °C, apresentou uma queda em sua resistividade não mais do que 20% [57], outros autores também mencionam este baixo efeito da irradiação sobre esta liga, em que condutividades da ordem de 75 % e 90% foram registradas [56], em outros estudo foram publicados ligeiros aumentos na condutividade elétrica até mesmo

da liga de CuCrZr quando comparados aos mesmos materiais não irradiados [55-56; 58-59].

4 Materiais e métodos

4.1 Apresentações

4.1.1 Apresentação dos elementos e preparação das massas

Para composição das ligas foram usados cobre com alto grau de pureza, conforme registrado na TAB. 4.1, cromo metálico PA do fabricante *Carl Roth* e zircônio comercial recozido (pureza de 99,2+% com máximo de 4,5% de háfnio) do fabricante *Alfa Aesar – A Johnson Matthey Company*.

Com relação à forma dos metais, o cobre foi obtido de uma barra com 25 mm de espessura, 200 mm de largura e 250 mm de comprimento, a qual foi cortada em 25 pedaços menores com dimensões médias da ordem de 50 mm x 40 mm. O cromo foi obtido em pequenos pedaços e o zircônio foi cortado de uma barra cilíndrica com dimensões de 12,7 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento, conforme mostrado na FIG. 4.1.

FIGURA 4.1 – Em a) pedaços de cobre após o corte, em b) porção de cromo e em c) barra cilíndrica de zircônio e acima da barra, disco de zircônio obtido da barra após o corte.

Em uma análise química do cobre feita por espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha, foram encontrados alguns elementos presentes em ppm, esses elementos estão registrados na TAB. 4.1.

TABELA 4.1 – Elementos presentes em ppm em uma análise química do Cu obtida por ICP - OES.

Análise química do cobre					
Elemento químico	ppm	Elemento químico	ppm	Elemento químico	ppm
Cu	Balanço				
Ag	10,0	O	< 7,0	Se	< 3,0
Fe	12,0	P	< 3,0	Sn	< 8,0
Mg	< 1,5	Pb	< 4,0	Ti	< 2,0
Mn	< 4,0	S	< 15,0	Zr	< 3,0

A composição estequiométrica escolhida para obtenção da liga de cobre desejada foi de Cu-0,7%Cr-0,1%Zr, tal composição foi escolhida porque está dentro de uma faixa de composições em que são estudadas as propriedades mecânicas e elétricas e a microestrutura dessa liga e com resultados publicados na literatura [17-25; 28-29]. Uma das aplicações dessa liga é na utilização do defletor de calor do *ITER* (*International Termonuclear Experimental Reactor*).

Para o balanço de massa, optou-se por fazer pequenos botões nas composições eutéticas das ligas de cobre-cromo (CuCr) e cobre-zircônio (CuZr) que facilita a fusão e tendo-se o cuidado de preparar estes botões com massa apropriada levando-se em conta o volume da coquilha, que em cobre representa uma massa de 766,3 g.

As composições eutéticas das ligas de CuCr e CuZr são, respectivamente, Cu-1%Cr e Cu-12,27%Zr, esses percentuais podem ser encontrados nos diagramas de fases para os dois sistemas eutéticos apresentados nas FIG. 3.1 e FIG. 3.3 para as ligas CuCr e CuZr. Feito o cálculo do balanço de massa, as massas foram determinadas em 760,231 g de cobre, 5,364 g de cromo e 0,766 g de zircônio.

Para a produção dos botões de CuCr, foram cortados pequenos cubos com dimensões médias entre 10 mm e 13 mm de lado das pequenas barras de cobre, com massas variando entre 10 g a 20 g. Alguns desses cubos foram cortados em dimensões ainda menores, com massas variando entre 1 g a 4 g usados para a produção dos botões de CuZr. Desses cubos foi removida a camada de óxido formada sobre as suas superfícies, essa remoção foi feita mecanicamente com o auxílio de uma pequena escova de aço giratória.

Para a constituição final da liga, também das pequenas barras de cobre, foram cortadas seções com dimensões médias de 20 mm X 40 mm, denominadas

cargas, com massas entre 150 g a 250 g, as quais também foram submetidas a remoção da camada de óxido de suas superfícies.

As porções de cromo foram fragmentadas em tamanhos menores, com massas menores que 1 g a 2 g, e pequenos discos delgados com massas menores que 1 g cada cortados com serra de diamante. Posteriormente, as massas foram separadas em composições desejadas a formarem os botões de CuCr e CuZr e a liga final.

Foram separadas porções a formarem sete grupos de botões: um grupo de controle e 6 grupos de liga. Cada um desses grupos foi composto de 4 botões: 3 de CuCr e 1 de CuZr. Cada um dos grupos de botões de liga combinado às cargas de cobre formaram um lingote de liga de CuCrZr.

Inicialmente foram preparadas e separadas as massas para a produção dos botões do grupo de controle, os quais foram mais tarde cortados para uma análise qualitativa da distribuição dos elementos e homogeneização após a fusão e ataque em solução ácida.

Para os botões do grupo de controle, a massa de 5,364 g de cromo foi dividida em três partes, sendo: uma parte com 4,354 g e duas partes de 0,505 g. Cada uma dessas três partes foi arranjada juntamente com 50 g de cobre, porém, cada uma das duas partes de 0,505 g de cromo, misturadas a 50 g cobre cada uma, formaram uma composição eutética de CuCr após a fusão.

Para a composição do botão de CuZr, foram combinados os 0,766 g de zircônio, de acordo com o balanço de massa, juntamente com 5,479 g de cobre, massa necessária para formar um botão de liga de CuZr em composição eutética após a fusão.

Posteriormente, foram preparadas as massas para a produção dos botões dos seis grupos de liga. Para esses botões, a massa de 5,364 g de cromo foi arranjada de forma diferente àquela usada na preparação dos botões CuCr do grupo de controle e que será mais tarde discutida a razão. A massa foi novamente dividida em três partes, sendo: duas partes com 2 g e uma com 1,364 g de cromo e cada uma dessas três partes foi combinada com 50 g de cobre, formando assim três botões de CuCr (em composição não eutética).

Para a obtenção dos botões de CuZr, foi mantida a mesma proporção usada na preparação do botão CuZr do grupo de controle, 0,766 g de zircônio para 5,479 g de cobre, formando composição eutética após a fusão.

Em todos os processos de corte, pesagens dos elementos à separação em composições, foram feitos registros das massas usadas com os respectivos cálculos de erros associados [60], as quais foram pesadas em duas balanças digitais com precisões de um milésimo e um décimo do grama. Em seguida, os arranjos de massas de CuCr e CuZr, preparadas para a produção dos botões, ilustrado na FIG. 4.2 a, foram limpos. Foram individualmente mergulhados em um béquer com acetona PA que foi colocado em um equipamento de ultrassom por 15 minutos. Ao secarem em temperatura ambiente, foram acondicionados em pequenas embalagens plásticas individualmente, para evitar a contaminação. As cargas de cobre foram apenas guardadas, como ilustrado na FIG. 4.2 b. O processo de remoção da camada de óxido foi feito minutos antes de fundi-las com os botões do grupo de liga.

FIGURA 4.2 – Em a) elementos em composições estabelecidas para a produção do botão de CuZr, à esquerda, e para o botão de CuCr, à direita, e em b) cargas de cobre em dimensões médias de 20 mm x 40 mm, obtidas das barras menores, para serem fundidas com os botões.

As cargas foram somadas a compor seis grupos, cada um com 604,752 g de cobre, essa massa somada a 150 g e a 5,479 g de cobre, utilizadas para a produção dos três botões de CuCr e de CuZr, respectivamente, soma 760,231 g, massa de cobre necessária para encher a coquilha.

4.1.2 Apresentação dos equipamentos e operação e funcionamento do forno MRC V-4 Series

Os botões foram preparados em um pequeno forno a arco elétrico de eletrodo não consumível. Tal sistema de fusão a arco elétrico era composto por um cilindro de gás argônio, um forno MRC (sigla em inglês para *Materials Research Corporation*) V-4 Series refrigerado com fluxo de água, utilizando um eletrodo não consumível de tungstênio, sendo este eletrodo o catodo e a base interna do forno, feita em cobre, o anodo, base esta onde eram apoiados os elementos Cu e Cr e Cu e Zr para a produção dos botões por fusão a arco elétrico.

Para geração do arco elétrico e controle da sua energia, foram usadas uma fonte de corrente de núcleo saturado, modelo Hobart R-400, operado com uma ddp de entrada trifásica de 440 VAC a 60 Hz e saída de 80 VDC, uma caixa controladora da corrente aplicada, com fundo de escala de 50 A a 575 A, e uma bomba de vácuo do fabricante HF, modelo D15, com capacidade de extração nominal de 15,5 m³/h a 540 RPM (giro da bomba) e motor de 1 HP. Nas imagens da FIG. 4.3 são vistos os equipamentos utilizados.

FIGURA 4.3 – Equipamentos que compõem o sistema de fusão a arco. Em a) forno MRC V-4 Series, b) fonte de corrente Hobart, c) caixa controladora da corrente e em d) bomba de vácuo.

Os elementos foram posicionados em uma das calotas existentes na base de cobre do forno (este tópico será melhor discutido no item a seguir), fechou-se a campânula do forno, acionou-se a bomba de vácuo e efetuaram-se depurações em seu interior. Essas depurações foram feitas para retirar o ar e eliminar impurezas contidas no forno e que podiam contaminar os botões.

As depurações foram feitas e a pressão interna do forno controlada através

das válvulas e manômetros existentes no painel de controle mostrado na FIG. 4.4.

FIGURA 4.4 – Painel de controle da pressão interna do forno a arco elétrico localizado à direita do operador em relação ao forno.

Essas depurações consistiam em acionar a bomba de vácuo com a válvula de saída completamente aberta (*vacuum valve*) (1). Após o manômetro (*chamber vacuum*) (2) marcar a pressão máxima realizada pela bomba de vácuo, fechava-se completamente a válvula de saída e pressionava-se um botão de válvula (*fill*) (3) para preencher o interior do forno com gás argônio. Uma vez preenchido, abria-se novamente a válvula de saída para que o argônio pudesse ser retirado pela bomba. Este procedimento consistia em uma depuração do sistema, foram efetuadas cinco depurações consecutivas antes de cada fusão para a preparação de cada um dos botões de CuCr e CuZr. A válvula (*increase*) (4) e o manômetro (*compensator pressure*) (5) à esquerda são usados para efetuar uma compensação da pressão interna do forno, no entanto, não foi necessário o uso desses.

A unidade de pressão do manômetro do forno é dada em polegadas de mercúrio (inHg) e seu fundo de escala está entre 0 inHg e 30 inHg, porém, para se obter a pressão interna do forno em milímetros de mercúrio (mmHg), em relação a pressão externa, foi feita a relação mostrada na Eq. 4.1:

$$P_{\text{mmHg}} = 760 - (P_{\text{inHg}} \times 25,4) = [\text{mmHg}] \quad \text{Equação 4.1}$$

De acordo com a expressão anterior e para compreender a pressão interna do forno, deve-se perceber que a mínima pressão registrada no manômetro é de 0 inHg, este valor refere-se à maior pressão registrada no interior do forno, ou

seja, com a bomba de vácuo desligada, a pressão interna do forno é exatamente igual à pressão externa, 760 mmHg. E a máxima pressão interna registrada no manômetro é de 30 inHg, já este valor refere-se ao fato de que a pressão interna é reduzida em 760 mmHg em relação à externa, quando a bomba de vácuo é ligada.

A cada depuração efetuada, a pressão mínima registrada no interior do forno, em razão do desempenho da bomba de vácuo utilizada, foi de 27,5 inHg (no manômetro) ou 61,5 mmHg. Após a quinta depuração, o interior do forno foi preenchido com uma pequena quantidade de gás argônio a uma pressão de 25 inHg (no manômetro) ou 125 mmHg e fechou-se a válvula de saída. O gás argônio no interior do forno foi necessário para a abertura do arco elétrico e fusão dos elementos.

Inicialmente, o eletrodo de tungstênio (catodo) estava em contato direto com um *starter* existente na base de cobre (anodo) no interior do forno. Quando o eletrodo é afastado do *starter*, o arco elétrico é aberto e isso ocorre da seguinte maneira: mediante potencial aplicado, uma grande densidade de cargas elétricas, na ponta do eletrodo de tungstênio e sobre a base do forno irão gerar uma grande densidade de linhas de campo elétrico entre eles. Estas linhas são orientadas do anodo (base do forno) para o catodo (eletrodo de tungstênio).

Como a distância entre os eletrodos é pequena, as linhas de campo estão mais próximas e concentradas, principalmente entre a ponta do eletrodo de tungstênio e a região da base do forno para onde ele aponta. Essas linhas agem sobre cada átomo, eletricamente neutro, do gás argônio estável. O eletrodo de tungstênio possui cerca de 2% de óxido de tório sinterizado em sua composição (W-2% ThO₂). A emissão α do tório auxilia a ionização inicial do gás, sob baixa pressão, assim como o aquecimento causado pela alta densidade de corrente de contato. Em razão da intensa força elétrica que age sobre seus átomos do gás de argônio, esse gás sofre ionização, ocorrendo ruptura dielétrica do gás e gerando o plasma composto de íons positivos e elétrons livres bastante energéticos.

Estes íons e elétrons livres se deslocam, respectivamente, em direção ao catodo (W) e ao anodo (base do forno) mediante força elétrica que age sobre eles. Como os elementos a serem fundidos são metálicos e estão sobre a base do forno, os elétrons também se deslocam em direção a eles. Os elétrons livres ao se chocarem com a base do forno e os elementos têm sua energia cinética

convertida em energia térmica. Os íons e os elétrons são orientados segundo as linhas de campo elétrico que estão mais próximas entre anodo e catodo, logo, isso gera uma grande concentração de elétrons colidindo com a base e os elementos concentrados em uma pequena região. Nesta região é gerada uma grande quantidade energia térmica que ocasiona a fusão dos elementos. Já a base do forno se mantém integra em razão do grande fluxo de água na sua parte inferior, extraindo boa parte do calor gerado.

Os íons positivos possuem uma mobilidade menor comparada à dos elétrons em virtude da grande massa associada a eles, portanto, a energia cinética convertida em térmica durante a colisão será menor e insuficiente para que venha a fundir o eletrodo de W, mas suficiente para aquecê-lo e consumi-lo aos poucos, ocasionando erosão. Na FIG. 4.5 está representado o evento físico ocorrido no interior do forno a arco elétrico durante a fusão dos elementos.

FIGURA 4.5 – Ilustração a título de representação do funcionamento elétrico do forno MRC V-4 Series.

O plasma gerado emite uma intensa luz azulada, em que pode ser visto na FIG. 4.6 a seguir, em razão do tipo de gás usado.

FIGURA 4.6 – Luz emitida durante a abertura do arco elétrico em atmosfera de gás argônio.

4.2 Botões de CuCr e CuZr

4.2.1 Obtenção dos botões por fusão a arco elétrico

Inicialmente foram preparados alguns botões com o intuito de conhecer o equipamento e algumas variáveis e fatores envolvidos na obtenção desses botões, assim como seus formatos após as fusões. Inicialmente, foram fundidos alguns botões de teste, em uma composição aleatória, antes da preparação dos botões dos grupos de controle e de liga, os quais foram arranjados em composições estabelecidas. Com relação ao posicionamento das massas no interior da calota esférica, foi estabelecido, após analisar os botões de teste, que o cobre ficaria por baixo e os elementos de liga por cima.

Os elementos em suas composições estabelecidas foram retirados das embalagens e posicionados no interior da calota esférica, como mostrado na FIG. 4.7.

FIGURA 4.7 – Em a) base de cobre em que é visto o *starter* – ponto preto acima e à esquerda – em b) calotas utilizadas para agrupar os elementos – maior para Cu e Cr e menor para Cu e Zr – em c) Cu e Cr agrupados, em d) botão de CuCr após a fusão a arco, em e) Cu e Zr agrupados e em f) botão de CuZr após a fusão a arco.

As variáveis e fatores mais importantes envolvidos na obtenção dos botões foram: a corrente elétrica, necessária para a produção da potência gerada para a fusão dos elementos, o diâmetro do eletrodo de tungstênio, o qual determina o diâmetro do cone do arco elétrico e a região de concentração de energia, a pressão interna do forno, o posicionamento dos elementos no interior da calota e o peso do manete em que é afixado o eletrodo de tungstênio. Este último é completamente influenciado pela diferença de pressão entre o exterior, maior, e o interior do forno, menor, pois uma força externa é exercida constantemente sobre o manete e que tem forte influência sobre o operador ao tentar movimentá-lo durante a fusão.

Apesar de limpos e guardados em embalagens plásticas para evitar a contaminação, os cubos de cobre foram levemente escovados antes de serem fundidos para eliminar uma ligeira oxidação formada sobre suas superfícies, em seguida mergulhados em acetona PA e secos a temperatura ambiente.

As massas inicialmente fundidas foram as dos botões do grupo de controle. Nas imagens na FIG. 4.8 são mostrados esses botões.

FIGURA 4.8 – Botões de CuCr e CuZr do grupo de controle. Em a) vista superior e b) vista inferior dos botões após uma única fusão a arco elétrico.

Em ambas as imagens a e b na FIG. 4.8, a constituição dos botões de controle de CuCr foram: botão 1, com 4,354 g de Cr e 2 e 3 ambos com 0,505 g de Cr, todos com 50 g de Cu adicionados.

Foram feitos 28 botões, sendo 21 botões com composição de CuCr e 7 botões com composição de CuZr. Como já mencionado, estes botões foram separados em 7 grupos: um de controle e 6 de liga, cada grupo com 4 botões, 3 de CuCr e um de CuZr, totalizando 28 botões. Além destes 28 botões, um botão de CuCr excedente (29º botão), em composição de 4,354 g de Cr em 50 g de Cu (semelhante ao botão 1 do grupo de controle), foi obtido e não foi incluído em nenhum dos grupos elaborados. Esse botão excedente e os botões do grupo de controle foram separados para corte e análise do grau de homogeneização entre os elementos após a fusão e ataque em solução ácida, como foi mencionado.

Cada fusão para a obtenção de um botão de liga durava em média entre 20 a 30 segundos. Após cada fusão, o forno era completamente limpo, a parede e a base do forno eram esfregadas com palha de aço (em alguns casos lixadas), polidas com escova de aço, em seguida aspiradas e, por fim, com um pano bastante umedecido em acetona PA, era passado sobre elas removendo qualquer resíduo.

Os botões de teste foram refundidos virando-se a parte superior do botão para baixo dentro da calota esférica. No entanto, os botões dos grupos de controle e de liga não foram refundidos com o intuito de evitar muita oxidação sobre suas superfícies e volatilização dos elementos.

Em algumas fusões de botões foi utilizada uma quantidade de zircônio, o qual foi usado como um absorvedor de oxigênio (*getter*), conforme ilustrado na FIG. 4.9 a seguir. Neste caso, antes de fundir os elementos Cu e Cr ou Cu e Zr para produzir um botão, fundiu-se a quantidade de zircônio para que este, quando incandescente, reagisse com a quantidade de oxigênio ainda presente no interior do forno após as depurações efetuadas. Quando fundido e incandescente, direcionou-se o manete do forno, portanto, o arco elétrico, para os elementos a serem fundidos para a produção do botão de liga. Quando a temperatura do zircônio absorvedor de oxigênio diminuía e não estivesse mais incandescente, novamente direcionava-se o arco para ele refundindo-o, quando incandescente novamente, redirecionava-se o arco para os elementos do botão de liga. Esse procedimento foi executado até que a fusão de produção de um botão estivesse concluída. O propósito de usar um absorvedor de oxigênio foi a de reduzir o máximo possível a sua presença no interior do forno e que este viesse a reagir e contaminar o botão de liga.

FIGURA 4.9 – Absorvedor de zircônio (*getter*) em uma das calotas no interior do forno, em a) antes e em b) depois da fusão.

A massa de cada botão produzido após a fusão foi verificada, registrada e comparada com a massa dos elementos combinados antes da fusão, assim como seus erros associados [60].

4.2.2 Decapagem em solução ácida

Após a obtenção de todos os botões dos dois grupos, todos foram submetidos a uma decapagem em solução ácida para a remoção da camada de óxido formada sobre suas superfícies, ou qualquer outra impureza aderida durante ou após a fusão. Inicialmente foram submetidos à solução ácida os botões de teste, a solução ácida na proporção de água deionizada (H_2O_2) e 30% do volume de ácido nítrico (HNO_3) PA ($\text{H}_2\text{O}_2 - 30\% \text{ vol. HNO}_3$) não foi eficiente na remoção da camada de óxido. Em um segundo processo, os botões de teste foram imersos apenas em ácido nítrico PA, porém, o ácido teve uma ação muito agressiva sobre os botões, reduzindo muito a massa deles, além de oxidá-los.

Em um terceiro processo, foi preparada uma solução ácida conhecida como água régia [61], uma solução formada pelos ácidos nítrico e clorídrico em uma proporção de três partes para uma, respectivamente. De acordo com a reação mostrada na Eq. 4.2 [61], tem-se:

Essa solução foi capaz de remover a camada de óxido sem ataques agressivos aos botões, portanto, foi a solução ideal para decapagem dos botões dos grupos de controle e de liga. Os botões após decapagem estão registrados nas imagens mostradas na FIG. 4.10.

FIGURA 4.10 – Botões do grupo de controle mostrados na FIG. 4.7. Em a) e b) botões de liga de CuCr, (maiores) e CuZr, sendo as vistas superior e inferior respectivamente após decapagem.

Em todas as soluções os botões foram imersos e retirados juntos para que fosse garantida uma decapagem uniforme. Em seguida, foram lavados em água corrente para eliminar o ácido e foram secos em papel toalha.

Cada grupo de botões foi decapado sempre em um momento que antecedia a produção da liga para que pudesse garantir sua limpeza. Com um pequeno pedaço de algodão ligeiramente embebido em ácido nítrico PA, foi feita a limpeza das faces das cargas de cobre, removendo impurezas aderidas e a camada de óxido formada. Após essas remoções com ácido, as cargas também foram lavadas em água corrente e secas com papel toalha. Por fim, foram escovadas com escova de aço, deixando as superfícies bastante limpas.

Após a decapagem dos botões e das cargas, as massas foram verificadas, registradas e comparadas às suas respectivas massas anteriores (após a fusão). Com isso, era garantido um acompanhamento na variação das massas dos botões e das cargas envolvidas associadas aos erros do processo [60].

Em seguida ao processo de decapagem e verificação das massas, um grupo de liga, com quatro botões, e as cargas de cobre foram unidos formando um grupo de elementos de liga para a fundição e obtenção do lingote de liga de CuCrZr.

Nas imagens mostradas na FIG. 4.11 foram registrados os botões do grupo de controle, as cargas e pequenas porções de cobre que são o acerto (o qual será explicado adiante). O arranjo montado serve para ilustrar um grupo de elementos de liga, foram preparados seis desses grupos de elementos.

FIGURA 4.11 – Grupo de elementos, em a) elementos antes da decapagem e em b) elementos após decapagem.

Um grupo de elementos de liga possuía uma massa total denominada massa de partida, após a fundição sua massa foi reduzida e foi denominada massa final.

4.3 Fundição

4.3.1 Preparação do cadinho de alumina (Al_2O_3)

O cadinho utilizado nas fusões do cobre puro e dos grupos de elementos de liga era constituído de alumina (Al_2O_3). Para produzi-lo, foi utilizada a técnica de colagem de suspensões, ou colagem de barbotina. Para realizar esta técnica, o pó de alumina é solubilizado em água mediante uma estequiometria que, neste caso, para a produção do cadinho utilizado, foi de 2 kg de alumina em pó em 1 litro de água.

Para evitar a decantação da suspensão feita, deve ser garantido que o pó de alumina não contenha impurezas e sua granulometria deve ser a mais fina possível, a qual é obtida através da moagem. Também são adicionados agentes dispersantes, ou defloculantes, que atuam no equilíbrio das forças de atração e repulsão das partículas.

Ao verter a suspensão em um molde de gesso com o formato da peça desejada, a água será absorvida, permanecendo apenas a alumina. A espessura da parede do cadinho dependerá do tempo de absorção da água pelo gesso e principalmente da quantidade de vezes que esta suspensão é vertida no interior do molde de gesso.

Após a completa absorção da água, o cadinho é retirado do molde e que será denominado peça a verde, nessa ocasião, o cadinho foi lixado para garantir um melhor acabamento interno e externo e, em seguida, colocado para sinterização a 1600 °C, como uma resposta desse processo térmico, o cadinho sofreu em média uma retração de 20% em suas dimensões iniciais.

Na imagem da FIG. 4.12 é ilustrado o procedimento de colagem de barbotina, em que o contorno azul representa a suspensão no interior do molde de gesso.

FIGURA 4.12 – Ilustração a título de representação da colagem de suspensão para a produção do cadinho de alumina (Al_2O_3).

4.3.2 Arranjo de cadinhos

Foi feito um arranjo entre o cadinho de alumina e um vaso de aço inoxidável que serviu de suporte. As dimensões médias de ambos o cadinho e vaso são, respectivamente, da ordem de 90 mm de diâmetro por 120 de altura e 95 mm de diâmetro por 125 mm de altura. Na FIG. 4.13 estão registrados o cadinho de alumina, à direita, e o vaso de aço inoxidável, à esquerda.

FIGURA 4.13 – Cadinhos de aço inoxidável, à esquerda, e alumina (Al_2O_3), à direita.

O cadinho de alumina foi colocado no interior do cadinho de aço inoxidável e entre os dois foi colocado pó de alumina eletro-fundida que foi pressionada para que deixasse o arranjo de cadinhos bem fixo e compensando a diferença entre os diâmetros. O cadinho de alumina foi deixado propositalmente cerca de 10 mm a 15 mm mais alto em relação ao vaso de aço inoxidável. Para isso, foi colocado pó de alumina no fundo do vaso de aço inoxidável e então colocado o cadinho de alumina, conforme mostrado nas FIG.4.14 e 4.15.

FIGURA 4.14 – Arranjo entre o cadinho e o vaso, em a) interior do vaso de aço inox, em b) cadinho de alumina no interior do vaso de aço inoxidável, em c) pó de alumina entre o cadinho e o vaso e em d) detalhe do pó de alumina entre o cadinho e o vaso.

FIGURA 4.15 – Em a) Arranjo entre o cadinho de alumina e o vaso de aço inoxidável e em b) esboço do perfil do arranjo entre os cadinhos em que a cor verde representa o pó de alumina entre eles.

Isso foi feito numa tentativa de minimizar a possibilidade de cair pó de alumina no banho durante a fusão e no movimento de vazamento do banho (metal em seu estado líquido) dentro da coquilha e se misturando a ele. Quando suficientemente preenchido com alumina entre o cadinho e o vaso, uma pequena quantidade de água, suficiente para preencher o topo ao redor entre eles, foi adicionada para que pudesse aglutinar ainda mais o pó de alumina, garantindo que ficasse fixo e não se soltasse durante o vazamento.

O arranjo entre o cadinho e o vaso foi necessário, pois a alumina é muito vulnerável ao choque térmico e se caso trincasse ao ser manuseado com uma tenaz, o procedimento de fundição do grupo de elementos de liga seria completamente perdido. Portanto, o vaso de aço inoxidável foi usado como um suporte ao cadinho de alumina, permitindo ao operador manusear o arranjo de

cadinhos, quando aquecido, sem correr o risco de trincá-lo. Após a união dos cadinhos, o arranjo foi aquecido a 100 °C por uma hora para eliminar a umidade.

4.3.3 Fundição das cargas de cobre puro e do grupo de elementos de liga para obtenção dos lingotes

Durante essa etapa, as cargas de cobre puro para a produção dos lingotes de cobre puro 1 e 2 foram fundidas primeiro para evitar a contaminação com elementos de liga.

Um grupo de elementos de liga foi colocado no interior do cadinho, conforme é visto nas imagens da FIG. 4.16. Com a redução de massa em consequência dos diferentes processos os quais as massas foram submetidas, um pequeno acerto de massa foi feito para algumas fusões. Uma pequena quantidade de cobre era adicionada para que o sistema iniciasse o processo de fusão com exatamente 766,363 g de massa da liga de CuCrZr, a massa exata suportada pelo volume da coquilha de e que será apresentada adiante.

FIGURA 4.16 – Em a) botões de um grupo de liga no interior do cadinho e em b) cargas de cobre sobre os botões.

O arranjo de cadinhos contendo o grupo de elementos de liga foi levado ao interior de uma mufla para a fusão da carga em atmosfera de argônio e a uma temperatura nominal de 1200 °C. Durante a fusão dos elementos, gás argônio era injetado por cima em um fluxo constante de 10 L/min no interior da mufla para garantir a mínima presença possível do oxigênio, evitando que este reagisse

muito com o cobre, cromo e o zircônio. No entanto, o sistema não era estanque, permitindo que uma quantidade do gás argônio escapasse pela linha de abertura entre a mufla e sua tampa.

O tempo médio necessário para que a mufla atingisse a temperatura máxima nominal, 1200 °C, partindo da temperatura ambiente, até que os botões e as cargas viessem a fundir, foi cerca de 2 h e 30 minutos a 3 h. Após a fusão do grupo de elementos de liga, o banho era vertido em uma coquilha de cobre pré-aquecida a 300 °C, em que podem ser vistos nas imagens das FIG. 4.17, 4.18.e 4.19.

Marcos Gonzales Fernandes

FIGURA 4.17 – Mufla utilizada para a fusão das ligas e o cilindro de gás argônio.

FIGURA 4.18 – Em a) coquilha desmontada, mostrando o detalhe do canal em que é vertido o banho, em b) com suas partes unidas e em c) vista superior mostrando o massalote.

Um esboço do projeto da coquilha é mostrado no apêndice A, em que consta suas partes e todas as suas dimensões para reprodução. A coquilha foi pré aquecida à 300 °C para que a redução da temperatura, no momento em que o banho fosse vertido em seu interior, não fosse tão abrupta. No momento de

verter, foi verificada a temperatura o banho com um termopar tipo K conectado à um multímetro. Durante os procedimentos de fusão, foram registradas temperaturas 1120 °C e 1150 °C.

FIGURA 4.19 – Em a) vertendo-se o banho e em b) lingote removido da coquilha, sendo o massalote circulado em amarelo.

Depois de vertido o banho e com a coquilha fria, a ponto de poder manuseá-la, o lingote de liga foi removido soltando-se os seis parafusos e separando-se as partes. Foram produzidos oito lingotes, sendo dois de cobre puro denominados cobre puro 1 e cobre puro 2, para controle e referência das propriedades mecânicas em relação às ligas, e 6 lingotes de liga de CuCrZr, todos os lingotes com dimensões médias de 19 mm de diâmetro e 265 mm de comprimento total. Descontando a parte cônica chamada massalote (circulado em amarelo na FIG. 4.19b) o comprimento era de 250 mm.

Durante cada fusão, uma camada de óxido era formada sobre o banho, resultado da reação entre o oxigênio e o cobre, formando o óxido cuproso (Cu_2O). Essa escória se depositava no fundo do cadinho após vertido o banho no interior da coquilha, solidificando e sendo impossível a simples remoção com uma pinça ou espátula, em que é possível ver na FIG. 4.20. Então, a cada fusão, o cadinho de alumina era limpo com ácido nítrico PA para a máxima remoção possível da escória formada. Em algumas fusões era necessário a limpeza em dois ou mais ciclos com ácido nítrico. Após à remoção com ácido, o cadinho era lavado em muita água corrente e acetona PA e colocado para aquecer a 100 °C por uma hora para que fosse removida a umidade e em seguida era reutilizado.

FIGURA 4.20 – Em a) deposição da escória no fundo do cadinho, em b) após remoção da escória e em c) reutilizado para uma fundição posterior.

4.4 Análise química e ensaio de dureza dos lingotes brutos de fusão

4.4.1 Análises químicas semiquantitativa por EDX e quantitativa por ICP-OES e ensaio de dureza Vickers (HV)

De cada um dos 8 lingotes produzidos, foi cortada uma seção transversal de cada uma das extremidades desses lingotes, uma da base e outra do topo, totalizando 16 amostras, ambas com cerca de 15 mm de comprimento, deixando cada lingote cerca de 30 mm menor. Estas amostras foram lixadas e submetidas a análise por EDX. A análise por EDX foi realizada nos lingotes brutos de fusão sem tratamento térmico de homogeneização, foi permitido verificar a composição e se o procedimento de fusão adotado conduziu ao que foi estabelecido inicialmente: uma liga de Cu-0,7Cr-0,1%Zr.

As análises por EDX das composições das seções cortadas foram feitas algumas em atmosfera de ar e outras em vácuo, utilizando um colimador de 10 mm e a tensão de operação em 40 keV de energia. As seções transversais das amostras analisadas foram as mais internas do material.

O teste de dureza Vickers, realizado segundo o procedimento padrão da norma ASTM E 92 – 82 [62], foi conduzido nas mesmas 16 amostras e seções transversais analisadas por EDX. Esta análise química teve o propósito de verificar o quanto a presença dos elementos de liga, cromo e zircônio, encontrados na análise por EDX, influenciaram nas propriedades de dureza do cobre, assim como nas demais propriedades mecânicas e elétricas, quando comparado ao cobre puro.

Nos ensaios de dureza, as impressões foram feitas com uma carga de 15,625 kg e distribuídas de maneira uniforme sobre a superfície das amostras: três linhas com cinco marcações cada e espaçadas cerca de 3 mm uma da outra, num total de 15 impressões por amostra, conforme pode ser visto na FIG. 4.21.

FIGURA 4.21 – Impressões para determinação da dureza Vickers de cada amostra.

Para a determinação da dureza Vickers de cada uma das 15 impressões, cada impressão foi ampliada 100 vezes em um microscópio óptico (MO) (objetiva: 10 e ocular: 10), conforme visto na FIG. 4.22. A imagem vista pela ocular do MO era capturada por uma câmera e reproduzida no monitor de um computador, com o auxílio de um *software*, fez-se a leitura das diagonais das impressões utilizando uma função chamada *interactive measurement* (do inglês: medida interativa). Essas medidas são salvas automaticamente pelo *software* em formato de planilha, auxiliando, posteriormente no cálculo da dureza. Foi calculada a dureza Vickers ponto a ponto, mediante Eq. 4.3 [63] e a média do total de 15 impressões.

$$HV = 2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right) \cdot \frac{F}{\bar{d}^2} \quad \text{Equação 4.3}$$

Na expressão anterior, F é a carga utilizada, 15,625 kgf, e $\bar{d}$ é a média entre as diagonais da impressão dada pela relação $(d_1 + d_2) / 2$.

FIGURA 4.22 – Em a) recurso de *software* para determinação das diagonais da impressão – ampliação de 100X – e em b) impressão sobre o material (registrada pela ocular do MO).

Foram feitas análises por ICP OES (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*, do inglês, Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento Indutivo). Neste sistema são fixados os comprimentos de onda desejados, esses comprimentos de onda são os característicos dos elementos os quais compõem a amostra. Esses comprimentos são capturados pelo espectrômetro usado que irá separa os comprimentos de onda de luz e focalizar, sobre um detector os comprimentos de onda desejados. Essa análise foi conduzida com o intuito de quantificar a presença dos elementos cromo e zircônio com relação a estequiometria proposta para a liga, assim como a presença e a quantidade de outros elementos também presentes.

As amostras analisadas foram as referentes às bases dos lingotes. Os discos obtidos para a análise por ICP OES foram as seções retas submetidas primeiramente ao exame de dureza Vickers e à análise de espectroscopia por EDX (*Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, do inglês, Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X). Na análise por EDX, os raios X característicos emitidos pela amostra, durante a transição dos elétrons de camadas mais energéticas para camadas menos energética, são coletadas por um detector, que organiza o espectro pela energia de raio X característico emitido. Foram analisadas apenas sete amostras excluindo a amostra de cobre puro 1.

4.5 Tratamentos térmicos, usinagem e processos de conformação a frio – obtenção dos fios de liga de CuCrZr

4.5.1 Tratamento térmico de homogeneização e usinagem dos lingotes de liga de CuCrZr

Após o corte das duas seções de cada um dos 8 lingotes no estado bruto de fusão, esses foram submetidos a um tratamento térmico de homogeneização (solubilização) a 910 °C por 2 h, em atmosfera de argônio em fluxo constante, a uma vazão de 12 L/min. Este tratamento térmico foi realizado na mesma mufla utilizado para as fundições dos grupos de elementos de liga (botões e as cargas). Após 2 h de tratamento, foi realizada a tempera em água a temperatura ambiente. Os 8 lingotes foram em seguida usinados, removendo-se uma camada externa, passando a ter um diâmetro médio de 18,35 mm $\pm$ 0,05 mm e comprimento médio de 220 mm $\pm$ 0,5 mm.

4.5.2 Forjamento e trefilação dos lingotes de CuCrZr

Dos 8 lingotes produzidos, apenas 7 foram completamente forjados e trefilados. O lingote de cobre puro 1 não foi processado mecanicamente a frio, pois estava muito endurecido e durante o processamento surgiram trincas em seu comprimento, como ilustrado nas FIG. 5.20 a e b em resultados e discussão no item 5, apenas o ensaio de dureza foi realizado. Portanto, o cobre puro mencionado a diante no texto, em materiais e métodos, será sempre o cobre puro 2.

O forjamento rotativo dos 7 lingotes foi realizado em 11 passes divididos em duas etapas e executadas em duas forjadeiras. A primeira etapa foi desenvolvida em uma forjadeira FENN 5F de quatro martelos, em que foram dados cinco passes, e a segunda etapa, desenvolvida em uma FENN 3F de dois martelos, em que foram dados mais 6 passes. Em seguida ao forjamento, os materiais já com aspectos de fios, foi feita a trefilação em 6 passes, usando como lubrificante graxa automotiva com bissulfeto de molibdênio (MoS₂), sendo que a cada passe uma redução da ordem de 15% era obtida. Ao fim das sequência dos seis passes, os diâmetro foram reduzidos para 2,174 mm, com comprimentos

totais entre 10 m e 15 m, e com redução em área de cerca de 99%. Ambos o forjamento rotativo e a trefilação foram realizados no Laboratório de Processamento de Materiais – LPM – no Departamento de Materiais e Processos da Divisão de Engenharia Mecânica do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, sob supervisão do Prof. Dr. Jorge Otubo e auxiliado pelo aluno de doutorado André da Silva Antunes.

Durante os passes de trefilação, o fio foi passado em duas fieiras sucessivamente para garantir um perfeito alinhamento e melhor acabamento da superfície. A primeira fieira pela qual o fio passava tinha o diâmetro 15% maior em relação a segunda, isto é, sempre dois números acima em relação segunda fieira pela qual o fio passava. Entre as duas etapas do forjamento e a trefilação foram feitos dois recozimentos intermediários a 510 °C por 1 h para recuperação e alívio de tensões.

Na TAB. 4.2 são descritos as etapas de redução mecânica pelos quais os lingotes foram submetidos, em termos de reduções em área e o percentual de redução além de tratamento térmico intermediários de recristalização.

TABELA 4.2 – Sequência de processos de conformação a frio e redução em área dos lingotes.

Redução da área da seção transversal por forjamento rotativo e trefilação ($D_0 = 18,350 \text{ mm} \pm 0,005 \text{ mm}$)			
Processos	Passes	Diâmetro D_i (mm)	Redução em Área (%)
Forjadeira 5F 4 martelos	1°	16,002	26
	2°	13,843	45
	3°	11,938	59
	4°	10,414	69
Recozimento em 510 °C por 1 h			
	5°	9,525	74
Forjadeira 3F 2 martelos	6°	8,763	78
	7°	7,620	83
	8°	6,350	88
	9°	4,953	93
	10°	4,267	95
	11°	3,683	96
Recozimento em 510 °C por 1 h			
Trefilação	1°	3,265	97
	2°	3,009	97
	3°	2,775	98
	4°	2,558	98
	5°	2,358	98
	6°	2,174	99

Na FIG. 4.23 a seguir, é mostrado o forno para tratamento térmico de homogeneização usado, a forjadeira e trefiladora pelos quais os lingotes foram processados a frio.

FIGURA 4.23 – Sequência de processos após obtenção dos lingotes, em a) tratamento térmico de homogeneização a 910 °C por 2 h, em b) forjamento após usinagem, em c) fio trefilado (obtenção dos fios de Cu e CuCrZr) e em d) trefiladora (desenvolvida pelo Prof. Dr. Jorge Otubo – ITA-SP).

A expressão para a determinação de redução em área (RA) em termos percentuais, ou percentual de trabalho a frio (TF (%)) [3], de cada lingote, após os processos de forjamento e trefilação, é dado pela Eq. 4.4 [64]:

$$RA (\%) = \frac{\Delta A}{A_i} \cdot 100$$

$$RA (\%) = \left(\frac{A_i - A_f}{A_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.4}$$

em que A_i e A_f são a área inicial e área final, respectivamente. Resolvendo a expressão anterior em função dos diâmetros inicial e final, tem-se:

$$RA (\%) = \left(1 - \frac{A_f}{A_i} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{\pi r_f^2}{\pi r_i^2} \right) \cdot 100 = \left[1 - \frac{r_f^2}{r_i^2} \right] \cdot 100$$

$$RA (\%) = \left[1 - \frac{\left(\frac{D_f}{2} \right)^2}{\left(\frac{D_i}{2} \right)^2} \right] \cdot 100 = \left[1 - \left(\frac{D_f}{D_i} \right)^2 \right] \cdot 100 = \left[1 - \left(\frac{D_f}{2} \cdot \frac{2}{D_i} \right)^2 \right] \cdot 100$$

$$RA (\%) = \left[1 - \left(\frac{D_f}{D_i} \right)^2 \right] \cdot 100 \quad \text{Equação 4.5}$$

em que r_i e r_f são os raios inicial e final, respectivamente, D_i é o diâmetro médio inicial, 18,35 mm, após usinagem, e D_f é o diâmetro final do material deformado,

que neste caso foi de 2,174 mm.

Para a determinação do comprimento final (L_f) em metros do fio obtido, também após todos os processos de forjamento e trefilação, é dado pela lei de conservação das massas, em que a massa de cobre no início e no fim dos processos de forjamento e trefilação é a mesma. Reescrevendo a expressão para a determinação da densidade (ρ) de um material, que neste caso é a mesma no início e fim dos processos de conformação a frio e que relaciona massa e volume do material deformado, tem-se:

$$\begin{aligned}
 m_i &= m_f \\
 \rho \cdot V_i &= \rho \cdot V_f \\
 V_i &= V_f \\
 A_i \cdot L_i &= A_f \cdot L_f \\
 L_f &= L_i \cdot \frac{A_i}{A_f} = L_i \cdot \frac{\pi r_i^2}{\pi r_f^2} = L_i \cdot \left(\frac{r_i}{r_f}\right)^2 = L_i \cdot \left[\frac{\left(\frac{D_i}{2}\right)}{\left(\frac{D_f}{2}\right)}\right]^2 = L_i \cdot \left(\frac{D_i}{2} \cdot \frac{2}{D_f}\right)^2 \\
 L_f &= L_i \cdot \left(\frac{D_i}{D_f}\right)^2 = [m]
 \end{aligned}
 \tag{Equação 4.6}$$

em que L_i , D_i e D_f são, respectivamente, o comprimento médio inicial dos lingotes, 220 mm, o diâmetro médio inicial dos lingotes, 18,35 mm, ambas medidas inicialmente após usinagem, e o diâmetro final dos lingotes, ou seja, o diâmetro do fio ao final dos processos de conformação a frio. Na FIG. 4.24 está registrada a imagem dos rolos de fios de cobre puro 2 e de liga de CuCrZr obtidos após a fusão dos elementos e todas as etapas do processamento mecânico a frio

FIGURA 4.24 – Fios de cobre puro 2 e de liga de CuCrZr obtidos após os processos de conformação mecânica a frio.

4.5.3 Tratamentos térmicos de recristalização dos fios de cobre puro 2 e de liga de CuCrZr

Após as etapas de processamento mecânicos dos fios, foram cortados 9 seguimentos de cada fio produzido, totalizando 63 seguimentos todos com cerca de 550 mm de comprimento. Um grupo com 9 seguimentos foi dividido em 3 outros grupos com 3 fios cada, sendo que um grupo foi tratado termicamente a 510 °C por 1 h e outro a 480 °C por 5 h, ambos em atmosfera de ar e temperados em água.

4.6 Ensaios mecânicos

4.6.1 Ensaios de tração dos fios de Cu e CuCrZr – determinação de suas propriedades mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas do material, os fios de Cu puro e de CuCrZr foram submetidos à ensaio de tração. Este ensaio foi baseado na descrição para fios circulares da norma ASTM E 8M – 00 (Métrica) [65], as extremidades de cada fio (corpo de prova) foram fixadas em garras apropriadas para o tipo de ensaio realizado. A medida do comprimento útil foi estabelecida em $50 \times D_f$, medida do diâmetro final da seção transversal do fio após a trefilação ($D_f = 2,174$ mm), e então tracionados longitudinalmente a uma velocidade de ponte de 10 mm/min. e taxa de registro de pontos foi de 5 pontos por segundo.

A tensão longitudinal aplicada, dada em MPa, consequentemente ocasionou uma deformação linear no fio, ambas tensão e deformação são médias [64] e de engenharia, as quais foram normalizadas em relação à área da seção reta do fio e seu comprimento útil inicial, respectivamente. De acordo com as expressões Eq. 4.7 e 4.8 [64] para determinação das tensão e deformação médias de engenharia, respectivamente, tem-se:

$$s = \frac{P}{A_0} \quad \text{Equação 4.7}$$

em que P é a carga aplicada, dada em kgf, e A_0 é a área da seção reta do fio ensaiado, já para a deformação

$$e = \frac{L-L_0}{L_0} \quad \text{Equação 4.8}$$

A expressão dada na Eq. 4.8, utilizada para cálculo da deformação do material, foi relacionada em termos percentuais para a plotagem da curva tensão-deformação de engenharia.

Ao fixar as duas extremidades do corpo de prova, foi certificado que este estivesse verticalmente alinhado e avançou-se a ponte para uma ligeira pré-carga, porém, o mais próximo de zero, foram feitas marcas nas extremidades do comprimento útil do corpo de prova e uma no meio entre elas, sendo registrada cada medida do comprimento útil de cada corpo de prova, e em seguida iniciava-se o ensaio de cada fio, deformando-o até ocasionar sua ruptura, concluindo o ensaio. Ao final de cada ensaio, o corpo de prova era removido das garras para registrar o comprimento final, porém, a remoção foi feita com cuidado para que a região da fratura não fosse danificada. Um registro dos ensaios pode ser visto nas imagens da FIG. 4.25, em que foi registrada uma imagem do fio durante o ensaio de tração e outra após a sua ruptura.

FIGURA 4.25 – Ensaio de tração, em a) corpo de prova fixado e perfeitamente alinhado entre as garras do equipamento e em b) ruptura após carga máxima.

Foram realizados 63 ensaios de tração, sendo três corpos de prova no

estado encruado, três recristalizados a 510 °C por 1 h e três recristalizados a 480 °C por 5 h, totalizando 9 corpos de prova para cada um dos fios de Cu puro e os seis de liga, todos com comprimento total de 550 mm.

Um quarto corpo de prova da liga 5 (fio extra) com pequenas inclusões de cromo com dimensões ≤ 1 mm, também recristalizado a 480 °C por 5 h, foi ensaiado com o intuito de verificar seu comportamento, quando submetido à tração, em relação à presença dessas pequenas inclusões de cromo. Após os ensaios de tração, foram plotados as curvas tensão-deformação para o Cu puro e as 6 ligas. As propriedades mecânicas determinadas nesses ensaios de tração foram:

- Limite de escoamento a 0,2% e 0,5% (LE)
- Limite de resistência a tração (LRT)
- Tensão de ruptura (TR)
- Deformação uniforme (DU)
- Deformação total (DT)
- Ductilidade (em alongamento total e percentual de redução em área)

A ductilidade do material em termos do alongamento total é obtida através da Eq. 4.9 e 4.10 [64]:

$$e_f (\%) = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$$

$$e_f (\%) = \left(\frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.9}$$

em que l_0 e l_f são, respectivamente, o comprimento inicial do fio antes do ensaio e o comprimento final do fio após o ensaio de tração. Já em termos de percentual de redução em área tem-se:

$$RA (\%) = \left(\frac{A_i - A_{f \text{rat}}}{A_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.10}$$

que é a mesma expressão para o percentual de redução em área (RA) após conformação a frio, dada pela Eq. 4.4, porém, a área final A_f na Eq. 4.4 passa a

ser expressa na Eq. 4.10 em termos da área da fratura do material ($A_{\text{frat.}}$) e A_i ainda é a área inicial do fio. A expressão 4.10 escrita em termos dos diâmetros do fio e da fratura, Eq. 4.11, torna-se:

$$RA (\%) = \left[1 - \left(\frac{D_{\text{frat.}}}{D_i} \right)^2 \right] \cdot 100 \quad \text{Equação 4.11}$$

em que é a mesma expressão para o percentual de redução em área (RA) escrita em termos dos diâmetros inicial e final dada pela Eq. 4.5, porém, nessa expressão, D_f é escrito em termos do diâmetro da fratura do fio ($D_{\text{frat.}}$), assim como $A_{\text{frat.}}$ na Eq. 4.10.

Todos os comprimentos úteis dos fios foram registrados antes de ensaiá-los e, após os ensaios, foram registrados os comprimentos finais aproximando os dois seguimentos, porém, sem encostá-los para que não danificassem a região da fratura para uma posterior análise. Com os registros das medidas foram calculadas as grandezas mencionadas anteriormente

Para medida da área da fratura após a ruptura do fio, foi construído um sistema semelhante a um analisador de perfil. O dispositivo possuía uma região central constituída por uma folha branca translúcida. Esta folha atenuava a intensidade de luz, a qual era focada, direcionada de baixo para cima em direção à ocular da câmera fotográfica. O fio foi apoiado sobre esta região e a luz, atenuada e incidente por trás da folha, produz uma sombra do fio que foi registrada com a câmera. Nas imagens mostradas na FIG. 4.26 é ilustrado o recurso utilizado.

FIGURA 4.26 – Dispositivo para análise do perfil do fio ensaiado. Em a) e b) fio sendo analisado e registrado em c) câmera para fotografar o perfil do fio.

Para determinar o diâmetro da fratura, foi realizado o seguinte procedimento: com um paquímetro, foi medido o diâmetro do fio deformado a cerca de 5 mm da fratura nos dois seguimentos para garantir uniformidade nas medidas e menos influência das irregularidades dos fios. Em seguida às medidas com o paquímetro, a imagem fotografada foi ampliada em um monitor plano de computador e, utilizando uma escala, mediram-se as laguras das sombras produzidas referente ao perfil do fio, fora da região cônica em que determina o início do empescoçamento, e na extremidade referente ao perfil da fratura, as duas medidas são os diâmetros do fio, após deformação, e da fratura, após a ruptura, ambas no monitor. Nas imagens da FIG. 4.27 é ilustrado o procedimento realizado e expressão para o cálculo do diâmetro real da fratura.

FIGURA 4.27 – Em a) imagem do perfil em que é possível ver a fratura e em b) detalhe da ampliação para efetuar as leituras dos diâmetros do fio e da fratura.

Registrados os valores e substituídos na expressão mostrada na Eq. 4.12 a seguir, é possível obter o diâmetro real da fratura nos dois seguimentos de fio.

$$D_{Fratura\ Real} = \frac{D_{Fio\ Real}}{D_{Fio\ Monitor}} \cdot D_{Fratura\ Monitor} \quad \text{Equação 4.12}$$

5 Resultados e discussão

5.1 Sobre as variáveis do processo

5.1.1 Botões de teste de CuCr e CuZr

Conforme o procedimento descrito em materiais e métodos no item 4.2.1, foram feitas fusões de botões de teste de CuCr e CuZr em uma composição aleatória com o propósito de se conhecer o equipamento e as variáveis envolvidas. Uma dessas variáveis, a corrente, foi variada entre 25 A a 250 A com o intuito de estabelecer uma relação qualitativa entre a qualidade da fusão e a potência fornecida para fundir os elementos, a uma pressão interna de 15 inHg (379 mmHg). Após a fusão, houve uma pequena redução das massas, sendo mais acentuada na fusão dos botões de CuCr, portanto, a corrente aplicada influenciou na volatilização dos materiais envolvidos, principalmente quando a potência é maior, pois a energia térmica gerada foi maior, conforme mostrado na TAB. 5.1 em que estão registradas as reduções das massas.

TABELA 5.1 – Relação entre corrente aplicada e redução de massa.

Redução da massa dos botões de CuCr e CuZr em função da corrente aplicada ¹				
Corrente aplicada (A)	CuCr ²		CuZr	
	Botão 1 Redução (g)	Botão 2 Redução (g)	Botão 1 Redução (g)	Botão 2 Redução (g)
75				0,029
100			0,041	
175		0,207		
250	0,569			

¹ A massa foi verificada após a fusão com a referida corrente aplicada.

² Massa verificada após a segunda fusão.

Com base nas análises dos botões de teste, as diferentes potências aplicadas nas fusões influenciam sobre a redução de massa. Porém, baixas potências garantem uma má qualidade de fusão dos elementos, pois grande parte da energia térmica gerada é extraída pela base de cobre e conduzida ao fluxo de água sob ela. Analisando a morfologia dos botões foi possível notar partes de cobre sem fundir.

Ao fundir os elementos, uma poça líquida de cobre era formada no interior da calota. Esta poça rapidamente se solidificava reagindo com alguma quantidade de oxigênio presente no interior do forno e, conseqüentemente, uma camada de óxido sobre a superfície dos botões foi produzida. Esta camada de óxido tornou-se excessivamente protetora e, aliada a grande extração de calor por condução através da base do forno, foi praticamente impossível tornar os elementos missíveis durante a fusão. Ao orientar o arco em uma região sobre a superfície do botão, esta região fundia enquanto as adjacências permaneciam sólidas.

Durante as fusões, foi possível observar que o cobre fundia primeiro e em seguida o cromo e o zircônio. O cromo ao fundir formava uma esfera líquida e se concentrava em uma região no botão de cobre, já o zircônio se espalhava sobre a superfície. Após as fusões, os botões foram imersos em solução ácida. Como resultado, houve uma redução de massa menos acentuada nos botões de CuZr, após o ataque com ácido, provavelmente, devido à camada de zircônio oxidado formada sobre a superfície do cobre. Em meio ácido, o cobre é o mais reduzido em comparação aos outros elementos e com a formação da camada de zircônio oxidado, uma área menor era oferecida ao ataque. O oposto ocorreu com o botão de CuCr, em que este oferece uma área maior ao ataque com ácido em razão do cromo estar concentrado em um ponto do botão.

Em algumas fusões foi alternado o diâmetro do eletrodo de tungstênio, entre um de maior e outro de menor diâmetro, e foi observado que para uma mesma corrente aplicada, há diferenças entre eles. Para uma mesma corrente aplicada, um eletrodo de menor diâmetro, comparado a um de maior, produzirá um cone menor, logo, o diâmetro da área abrangida pelo cone também será menor, porém, a densidade de energia será maior e, portanto, o tempo necessário para fundir os elementos será menor. O intuito de alterá-los foi numa tentativa de produzir um botão no menor tempo possível, reduzindo a interação com a pequena quantidade de oxigênio no interior do forno, o que provocava a oxidação dos elementos, e produzir uma melhor solubilização dos elementos CuCr e CuZr. No entanto, levando em consideração as dimensões dos botões produzidos e o aspectos dos botões após as fusões, a variável diâmetro do eletrodo não produziu grandes efeitos. Os botões produzidos com um eletrodo menor tinham os mesmos aspectos dos botões produzidos com um eletrodo maior e as

dificuldades no momento de fundí-los, com ambos os eletrodos, também foram as mesmas.

5.2 Sobre o desenvolvimento experimental

5.2.1 Controle das massas durante os processos

As massas para a obtenção dos botões de CuCr e CuZr, dos grupos de controle e de liga, antes da fusão (como recebido), após a fusão e após decapagem em solução ácida (água régia), assim como as massas das cargas de cobre e do conjunto total, botões mais cargas, foram todas registradas em tabelas para um controle bastante preciso em todos os processos, do corte das massas ao lingote fundido.

Como registrado na TAB. 5.2, apenas as massas para a obtenção dos botões 2 e 3 do grupo de controle estão em uma composição eutética de CuCr (Cu-1%Cr), como mencionado em materiais e métodos no item 4.1.1. O intuito foi produzir um botão na qual os elementos pudessem solubilizar de maneira mais adequada, porém, não funcionou.

TABELA 5.2 – Registro das massas de cobre e cromo antes da fusão – preparação.

Massas de Cu e Cr como recebido												
Grupos de botões de	Botão	Massa de cobre				Massa de cromo				Soma das massas dos elementos (Cu + Cr)		
		M _{Cu} (g)	σ_M	M _{Total Cu} (g)	σ_M	M _{Cr} (g)	σ_M	M _{Total Cr} (g)	σ_M	M _{CuCr} (g) ¹	σ_M	Desvio (%) ²
Controle	1	50,070	0,003	150,177	0,005	4,364	0,003	5,376	0,005	155,553	0,007	0,12
	2	50,050	0,003			0,507	0,003					
	3	50,057	0,003			0,505	0,003					
Liga 1	1	50,002	0,003	150,015	0,005	1,366	0,003	5,368	0,005	155,383	0,007	0,01
	2	50,007	0,003			2,001	0,003					
	3	50,006	0,003			2,001	0,003					
Liga 2	4	50,046	0,003	150,125	0,005	1,364	0,003	5,371	0,005	155,496	0,007	0,08
	5	50,052	0,003			2,003	0,003					
	6	50,027	0,003			2,004	0,003					
Liga 3	7	50,066	0,003	150,158	0,005	1,364	0,003	5,376	0,005	155,534	0,007	0,11
	8	50,035	0,003			2,004	0,003					
	9	50,057	0,003			2,008	0,003					
Liga 4	10	50,074	0,003	150,185	0,005	1,367	0,003	5,378	0,005	155,563	0,007	0,13
	11	50,052	0,003			2,005	0,003					
	12	50,059	0,003			2,006	0,003					
Liga 5	13	50,069	0,003	150,139	0,005	1,364	0,003	5,377	0,005	155,516	0,007	0,10
	14	50,012	0,003			2,005	0,003					
	15	50,058	0,003			2,008	0,003					
Liga 6	16	50,002	0,003	150,007	0,005	1,366	0,003	5,371	0,005	155,378	0,007	0,01
	17	50,000	0,003			2,004	0,003					
	18	50,005	0,003			2,001	0,003					

¹ Massa inicial.

² Em relação a massa de 155,365 g calculada pelo balanço de massa.

Após a fusão, foram verificadas e registradas as massas dos três botões juntos, conforme mostrado na TAB. 5.3, calculou-se a variação em relação à massa inicial e seu desvio percentual.

TABELA 5.3 – Registro das massas de cobre e cromo após a fusão.

Massas de Cu e Cr após a fusão					
Grupos de botões de	$M_{CuCr} (g)^1$	σ_M	$^2\Delta M$	$\sigma_{\Delta M}$	Desvio (%) ³
Controle	151,366	0,003	4,187	0,008	2,57
Liga 1	153,912	0,003	1,471	0,008	0,94
Liga 2	155,057	0,003	0,439	0,008	0,20
Liga 3	154,410	0,003	1,124	0,008	0,61
Liga 4	154,244	0,003	1,319	0,008	0,72
Liga 5	154,131	0,003	1,385	0,008	0,79
Liga 6	154,884	0,003	0,494	0,008	0,31

¹ Massa total dos três botões juntos somados após a fusão.

² Em relação a massa inicial.

³ Em relação a massa de 155,365 g calculada pelo balanço de massa.

Após a fusão, os botões foram decapados em água régia, o tempo de imersão para os botões do grupo de controle e de liga 1 foi um tanto prolongado e suas massas foram bastante reduzidas, principalmente para os botões de CuCr desses dois grupos e para o botão de CuZr do grupo de controle, conforme registrado nas TAB. 5.4 e 5.7, respectivamente. Portanto, o tempo de imersão foi reduzido, retirando-os assim que se obtinha uma superfície mais limpa possível, o tempo de imersão era em torno de 10 a 15 minutos.

TABELA 5.4 – Registro das massas de cobre e cromo após a decapagem.

Massas de Cu e Cr após a decapagem					
Grupos de botões de	$M_{CuCr} (g)^1$	σ_M	$^2\Delta M$	$\sigma_{\Delta M}$	Desvio (%) ³
Controle	146,327	0,003	9,226	0,008	5,8
Liga 1	151,119	0,003	4,264	0,008	2,7
Liga 2	153,679	0,003	1,817	0,008	1,1
Liga 3	152,440	0,003	3,094	0,008	1,9
Liga 4	152,276	0,003	3,287	0,008	2,0
Liga 5	152,886	0,003	2,630	0,008	1,6
Liga 6	153,372	0,003	2,006	0,008	1,3

¹ Massa total dos três botões juntos somados após a decapagem com água régia.

² Em relação a massa inicial.

³ Em relação a massa de 155,635 g calculada pelo balanço de massa.

Também mencionado em materiais e métodos no item 4.1.1, as massas para a obtenção de todos os botões de CuZr foram preparadas em uma

proporção a formarem uma composição eutética de CuZr (Cu-12,27%Zr) e que estão registradas na TAB. 5.5. Após a fusão, a redução de massa não foi muito acentuada, conforme registrado na TAB. 5.6, mas após a decapagem, a redução de massa comparada a essa variação após a fusão foi bastante significativa. Essas variações, após a decapagem, estão registradas na TAB. 5.7.

TABELA 5.5 – Registro das massas de cobre e zircônio antes da fusão – preparação.

Massas de Cu e Zr como recebido								
Grupo de botões de	Botão	Massa de cobre		Massa de zircônio		Soma das massas dos elementos (Cu + Zr)		
		$M_{Cu}(g)$	σ_M	$M_{Zr}(g)$	σ_M	$M_{CuZr}(g)^1$	σ_M	Desvio (%) ²
Controle	1	5,480	0,003	0,763	0,003	6,243	0,004	0,05
Liga 1	1	5,481	0,003	0,768	0,003	6,249	0,004	0,05
Liga 2	2	5,479	0,003	0,767	0,003	6,246	0,004	0,00
Liga 3	3	5,482	0,003	0,766	0,003	6,248	0,004	0,03
Liga 4	4	5,481	0,003	0,766	0,003	6,247	0,004	0,02
Liga 5	5	5,479	0,003	0,767	0,003	6,246	0,004	0,00
Liga 6	6	5,480	0,003	0,768	0,003	6,248	0,004	0,03

¹ Massa inicial.

² Em relação a massa de 6,246 g calculada pelo balanço de massa.

TABELA 5.6 – Registro das massas de cobre e zircônio após a fusão.

Massas de Cu e Zr após a fusão						
Grupo de botões de	Botão	$M_{CuZr}(g)$	σ_M	¹ ΔM	$\sigma_{\Delta M}$	Desvio (%) ²
Controle	1	6,214	0,003	0,029	0,005	0,51
Liga 1	1	6,239	0,003	0,010	0,005	0,11
Liga 2	2	6,211	0,003	0,035	0,005	0,56
Liga 3	3	6,175	0,003	0,073	0,005	1,14
Liga 4	4	6,238	0,003	0,009	0,005	0,13
Liga 5	5	6,235	0,003	0,011	0,005	0,18
Liga 6	6	6,237	0,003	0,011	0,005	0,14

¹ Em relação a massa inicial.

² Em relação a massa de 6,246 g calculada pelo balanço de massa.

TABELA 5.7 – Registro das massas de cobre e zircônio após a decapagem.

Massas de Cu e Zr após a decapagem						
Grupo de botões de	Botão	$M_{CuZr}(g)$	σ_M	¹ ΔM	$\sigma_{\Delta M}$	Desvio (%) ²
Controle	1	5,816	0,003	0,427	0,005	6,88
Liga 1	1	6,072	0,003	0,177	0,005	2,79
Liga 2	2	6,119	0,003	0,127	0,005	2,03
Liga 3	3	6,083	0,003	0,165	0,005	2,61
Liga 4	4	6,078	0,003	0,169	0,005	2,69
Liga 5	5	6,181	0,003	0,065	0,005	1,04
Liga 6	6	6,116	0,003	0,132	0,005	2,08

¹ Em relação a massa inicial.

² Em relação a massa de 6,246 g calculada pelo balanço de massa.

Na TAB. 5.8 foram registradas as massas das cargas de cobre antes e após a decapagem em que os desvios percentuais foram calculados em relação à massa da carga de cobre, 604,752 g, em que não foram consideradas as quantidades de cobre usadas na produção dos botões. Já os desvios percentuais em relação as massas de cobre puro 1 e 2 foram calculados em relação a massa total suportada pelo volume da coquilha, 766,363 g.

TABELA 5.8 – Registro das massas das cargas de cobre para fusão.

Balanço das massa das cargas de cobre para fusão							
Cargas para o grupo de elementos de	Massa de cobre processada						
	Antes da decapagem		Após a decapagem		² ΔM	$\sigma_{\Delta M}$	Desvio (%) ³
	$M_{Cu}(g)$	σ_M	$M_{Cu}(g)$	σ_M			
Cobre Puro 1 ¹	760,680	0,030	760,410	0,030	0,270	0,042	0,78
Cobre Puro 2 ¹	755,964	0,030	755,644	0,030	0,320	0,042	1,40
Liga 1	610,150	0,030	609,853	0,030	0,297	0,043	0,84
Liga 2	607,397	0,030	607,230	0,030	0,167	0,043	0,41
Liga 3	610,992	0,005	610,567	0,005	0,425	0,007	0,96
Liga 4	610,719	0,005	610,485	0,005	0,234	0,007	0,95
Liga 5	613,212	0,030	610,749	0,030	2,463	0,043	0,99
Liga 6	602,455	0,030	602,214	0,030	0,241	0,043	0,42

¹ As cargas preparadas para os lingotes de cobre puro 1 e 2 não são grupos de elementos

² Em relação a massa antes e após a decapagem.

³ Em relação a massa de 604,752 g para os grupos de liga e em relação a massa de 766,363 g para cobre puro 1 e 2.

As massas inicial e final dos grupos de elementos, registradas na TAB. 5.9, também foram reduzidas, essa redução deve-se a escória formada e depositada no fundo do cadinho. Os maiores desvios percentuais em relação a redução foram registrados para os lingotes de ligas, com excessão dos lingotes 3 e 4, em que parte de suas massas era constituída da escória formada de fusões anteriores e que escorreu para dentro da coquilha. As massas de cobre puro foram fundidas primeiro e em cadinhos novos, porém, a redução de massa não está relacionada somente às condições do cadinho, mas também com o tempo de fusão, pois implica na quantidade de escória formada sobre o banho. Os lingotes de cobre puro foram retirados da mufla logo que este atingia a temperatura nominal de 1200 °C

TABELA 5.9 – Registro da massa total (M_{CuCrZr}) de partida e de chegada da fusão.

Massa total inicial e final							
Massa total = $M_{\text{Cu}} + M_{\text{Cr}} + M_{\text{Zr}}$							
Grupos de elementos de	Massa inicial		Massa final				
	M_{CuCrZr} (g)	σ_M	M_{CuCrZr} (g)	σ_M	ΔM	$\sigma_{\Delta M}$	Desvio (%) ³
Cobre Puro 1 ¹	760,410	0,030	738,080	0,030	22,330	0,042	4
Cobre Puro 2 ¹	755,644	0,030	742,140	0,030	13,504	0,042	3
Liga 1	767,044	0,006	631,940	0,030	135,104	0,031	18
Liga 2	767,028	0,006	685,930	0,030	81,098	0,031	10
Liga 3	769,090	0,006	720,090	0,030	49,000	0,031	6
Liga 4	768,839	0,006	754,230	0,030	14,609	0,031	2
Liga 5	769,816	0,006	647,300	0,030	122,516	0,031	16
Liga 6	765,234	0,006	669,130	0,030	96,104	0,031	13

¹ As massas de partida do cobre puro 1 e 2 são exatamente a quantidade de massa após a decapagem.

² Em relação a massa de inicial.

³ Em relação a massa de 766,363 g calculada pelo balanço de massa.

5.2.2 Botões de CuCr e CuZr dos grupos de controle e de liga

Considerando o intervalo de corrente elétrica aplicada para obtenção dos botões de teste e a redução de massa obtida, foi mantida em 275 A o nível de corrente elétrica para a obtenção dos botões do grupo de controle e seus aspectos podem ser verificados nas FIG. 4.7 e 4.9, após fusão e decapagem, respectivamente.

Em um detalhe ampliado da FIG. 4.10 a, é possível visualizar o elemento cromo concentrado nas bordas dos botões 2 e 3 após a remoção da camada de óxido com solução ácida (circulados em vermelho na FIG. 5.1), porém, tal camada de óxido ainda estava presente sobre a superfície exposta do cromo após imersão em solução ácida. Estes botões deveriam formar uma composição eutética.

FIGURA 5.1 – Detalhe ampliado dos botões 2 e 3 de CuCr do grupo de controle (referente a FIG. 4.10 a). Botões em composição de CuCr, porém com exposição do cromo completamente concentrado nas bordas dos botões (circulado em vermelho) e completamente oxidado.

Uma alternativa para minimizar o efeito da baixa solubilização do cromo no cobre, foi aumentar a potência durante a fusão. Portanto, foi aplicada uma corrente entre 400 A a 575 A (fundo de escala máximo) na produção dos botões de CuCr do grupo de liga 1, porém, o aspecto e a qualidade dos botões eram muito ruins, não melhorou a solubilização dos elementos e, em razão da grande quantidade de energia do plasma gerado, os elementos eram deslocados de dentro da calota. Após a fusão, a esses níveis de potência, foi notado uma redução de massa significativa, cerca de 1,5 g (TAB.5.3).

Contudo, para a produção dos botões do grupo de liga 6, foi mantida a mesma potência, porém o tempo para fundi-los foi menor, o que reduziu a perda de massa, mas o aspectos dos botões ainda eram ruins

Para a produção dos botões do grupo de liga 5, a potência foi ainda reduzida, correntes entre 300 A e 350 A foram aplicadas. A essa potência, a redução de massa ainda existia, porém, menor, e o aspecto e qualidade dos botões eram melhores. No entanto, foi estabelecido para a produção dos sucessivos grupos de liga 2, 3 e 4 a corrente inicialmente estudada, 275 A.

FIGURA 5.2 – Aspéctos dos botões de CuCr e CuZr após fusão, em a) botões do grupo de liga 1 e em b) botões do grupo de liga 6.

Nas imagens mostradas nas FIG. 5.2 observa-se que os botões estão bastante oxidados e escurecidos. A camada escura sobre a superfície dos botões era formada ao redor deles quando eram produzidos a baixa potência, mas em potências elevadas foram formadas até mesmo sobre eles. Em uma análise quantitativa feita por ICP-OES desse resíduo de fusão formado, após uma fusão do cobre com cromo, foram encontrados outros elementos, os quais estão registrados na TAB. 5.10.

TABELA 5.10 – Análise química do resíduo de fusão feito por ICP-OES (realizada no CQMA-IPEN).

Análise química do resíduo de fusão (% em massa)				
Elemento	Cu	Cr	Al	W
Concentração (%)	81,6	2,64	0,026	0,0027

A presença do alumínio deve-se ao fato de que a parede do forno MRC V-4 Series é de alumínio, já a presença do tungstênio deve-se ao tipo de eletrodo utilizado.

Já os botões dos grupos de liga 2, 3 e 4, produzidos mediante uma potência gerada de uma corrente de 275 A, possuíam aspectos semelhantes aos dos botões do grupo de controle, porém o tempo para fundí-los era maior e as reduções de massa também foram bastante proporcionais às reduções obtidas quando utilizadas potências maiores.

Dois botões foram cortados ao meio, o botão 1 do grupo de controle e um segundo botão (29º botão mencionado no item 4.2.1 de materiais e métodos). Esses botões possuíam ambos uma proporção de massa 4,364 g de cromo em 50 g de cobre. O botão 1 do grupo de controle foi cortado ao meio enquanto o outro foi cortado em quatro partes, ambos fundidos a uma potência gerada por uma corrente aplicada da ordem de 275 A. O propósito de cortá-los era para ter um parâmetro da qualidade das fusões que seriam efetuadas e das dificuldades que seriam encontradas. Nas FIG. 5.3 e 5.4 são mostradas duas imagens desses botões em que possível visualizar essas inclusões de cromo, que após a fusão, dão a impressão de fundidos, porém concentrados na parte de cima do botão, mas após ataque com ácido, nota-se que estão basicamente íntegros.

FIGURA 5.3 – Em a) vista interna do botão 1 CuCr do grupo de controle antes da decapagem e em b) após decapagem (composição de 4,364 g cromo para 50 g cobre).

FIGURA 5.4 – Em a) e b) vista interna do botão excedente de CuCr. (composição de 4,364 g cromo para 50 g cobre).

Na FIG. 5.4b é possível ver o crescimento do grão na direção axial do gradiente de temperatura, ou seja, em direção à base do forno onde havia a troca de calor.

5.2.3 Condições pós fusão do cadinho de alumina (Al_2O_3)

Foi observado, após descartar o cadinho de alumina, que uma quantidade de cobre se uniu à cerâmica após duas fusões. Dessa união, resultaram trincas que surgiram próximas ao excesso de escória depositada e acumulada nas paredes e no fundo do cadinho ao fim de cada fusão.

A alumina é uma das cerâmicas mais usadas em fundições, mas pouco resistente ao choque térmico [7], uma das razões pela qual o cadinho trincava. Outra possível razão está na quantidade de escória formada e agregada ao cadinho após duas fusões, em que a união dos dois materiais se dá, provavelmente, pela penetração do cobre líquido em pequenos capilares ou rugosidades, devido ao lixamento realizado durante a sua fabricação, existentes na superfície da cerâmica. Devido a esta penetração e aos diferentes coeficientes de expansão térmica dos dois materiais ($\alpha_{\text{Cu}} = 17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [3]), no momento da contração após a fusão, um material contrai menos que o outro, como estão unidos, forças de tração devem surgir entre eles, o que provoca as trincas. Tal hipótese surgiu após analisar uma quantidade de escória retirada do fundo de um cadinho, a qual estava fortemente aderida a ele, vista na FIG. 5.5.

FIGURA 5.5 – Em a) união entre parte do cadinho de alumina e escória de liga, material removido do fundo do cadinho apresentado em b).

As trincas apresentadas no cadinho o descartavam, pois permitiam que o ácido penetrasse por elas e ocupasse o espaço entre o cadinho de alumina e o vaso de aço inoxidável, ocupado por pó de alumina eletrofundida e que a deixava umedecida. Um cadinho de grafite seria uma excelente alternativa em fundição de cobre, pois a solubilidade do carbono, a 1500 °C, no cobre é muito pequena, (TAB. 3.2) [7], mas possui forte afinidade com os elementos cromo e zircônio [5]. Duas outras alternativas seriam o uso de uma cerâmica mais resistente ao choque térmico e menos reagente com o cobre ou o uso de um novo cadinho de alumina a cada fusão realizada, sendo posteriormente descartando.

5.2.4 Lingotes de cobre puro e de liga de CuCrZr – influência da atmosfera interna da mufla

Durante todos os processos de fusão em mufla, foi injetado argônio a um fluxo de 10 L/min, no entanto, não foi evitada a formação de uma camada de óxido sobre a superfície do banho. A mufla não era estanque e a pressão de vazão não era grande o suficiente para que permitisse a completa expulsão da massa de ar do interior da mufla. Isso permitiu que o ar fosse outro componente do sistema e constantemente presente no interior da mufla durante as fusões, permitindo até mesmo que o argônio pudesse escapar do seu interior.

No momento em que era vertido o banho, e dependendo das condições do cadinho, a escória formada sobre o banho durante a fusão dos elementos, permanecia no próprio cadinho ou, se no caso de um cadinho já usado, era somada à escoria da fusão anterior e alguma quantidade escorria para o interior da coquilha junto com o banho.

Grande parte do óxido formado era composta pelos óxidos de cobre e cromo, já o óxido de zircônio, em bem menor quantidade em razão da pouca massa presente na liga, não causou efeitos no banho ou no material processado, no entanto, esse óxido impediu que o cromo e o zircônio fossem solubilizados nos processos de fusão. Nas imagens da FIG. 5.6 são mostrados os elementos cromo e zircônio sem fundir, em que foram reaproveitados em fusões posteriores que, no entanto, também não fundiram.

FIGURA 5.6 – Elementos de liga não fundidos. Em a), quantidade de cromo após produção do lingote de liga 5 (detalhe ampliado), em b), circulado em vermelho, cromo completamente oxidado e, em verde, botão de CuZr do grupo de liga 6 após a fusão dos elementos de liga 6 e em c) o mesmo botão de CuZr após a fusão do lingote de liga 1 (veja o contorno no detalhe ampliado).

Com relação aos lingotes produzidos, o de cobre puro 1 tinha um aspecto escurecido. Durante sua fusão, o argônio terminou com menos de 1 h de processo, sendo, portanto, produzido em atmosfera de oxigênio. Durante a fusão dos elementos de liga 6, o argônio foi injetado após 1 h do início do processo de fusão, em ambos os casos as consequências foram semelhantes, os outros processos foram realizados com um fluxo de argônio constante.

Os lingotes de cobre puro 1 e 2 e ligas 1, 2, 5 e 6 tinham uma constituição boa, mas um aspecto característico conhecido como gota fria foi manifestado sobre suas superfícies, principalmente nos lingotes de liga, em que esses aspectos eram um pouco mais pronunciados. Este efeito ocorreu em razão da mufla utilizada possuir uma temperatura máxima de trabalho muito próxima da temperatura de fusão do cobre, sendo impossível fornecer uma potência maior ao sistema e permitir um sobreaquecimento para minimizar este efeito. Durante o tempo de transição em que é retirado o arranjo de cadinhos até o momento em que é vertido o banho no interior da coquilha, tem-se uma diminuição da temperatura, além dessa diminuição, a maior influência está no momento em que o banho entra em contato com as paredes da coquilha, em que há uma redução mais abrupta da temperatura do banho, pois a parede da coquilha está em cerca de 300 °C.

Já os lingotes de liga 3 e 4, tinham um aspecto superficial bastante ruim, continham muita escória e óxidos agregados a suas superfícies, principalmente o lingote de liga 4, que continha essa escória até mesmo em seu interior

Na imagem da FIG. 5.7 a e b estão registrados 2 lingotes obtidos e na FIG. 5.8 b está registrado um detalhe da superfície do lingote de liga 4, mostrado na FIG. 5.8 a, que, além da grande presença de óxido, foi muito atacada pelo vapor de ácido nítrico P. A. usado para limpeza do cadinho e que penetrou nas trincas existentes, sendo percebido somente durante o processo.

FIGURA 5.7 – Lingotes de cobre puro em a) número 1 e em b) número 2.

FIGURA 5.8 – Em a lingotes de liga 4 e em b), detalhe em que é visto a forte presença de óxido.

Nas imagens da FIG. 5.9, são mostradas as seções transversais das amostras obtidas de cada uma das extremidades, topo e base, do lingote de liga 2 após a solidificação, ambas com 19 mm de diâmetro. Nelas é possível notar a zona de crescimento colunar em que o crescimento dos grãos está orientado radialmente de acordo com o gradiente de temperatura, com exceção da FIG. 5.9d em que a face mostrada estava em contato com a tampa da coquilha mostrada na FIG. 4.18a.

FIGURA 5.9 – Seção transversal do lingote de liga 2, em a) e b) topo, sendo a seção mais externa e a mais interna, respectivamente e c) e d) base, sendo a seção mais interna e a mais externa (em contato com a tampa), respectivamente. Ataque em água-régia.

A atmosfera de fusão influenciou bastante na obtenção dos lingotes de liga em razão da reação entre o oxigênio e os materiais metálicos. Geralmente os trabalhos desenvolvidos na elaboração dessa liga envolvem fornos de indução em que os materiais são processados sob atmosfera de argônio ou hélio, alguns em vácuo [19-21]. Durante o processamento do forjamento e trefilação, a presença de óxidos, escória e cromo não fundido, tornou o material bastante frágil em alguns pontos. Tais influências serão discutidas adiante.

5.3 Sobre as análises químicas e a dureza dos lingotes brutos de fusão

5.3.1 Análises químicas e ensaio de dureza dos lingotes brutos de fusão – influencia da atmosfera interna da mufla

Foram obtidas duas seções de cada lingote bruto de fusão, cada seção de uma das duas extremidades dos lingotes, uma da base e outra do topo, para ensaios de dureza e análise química por EDX e ICP.

Na análise realizada por EDX, das amostras da base e do topo, foram encontrados os percentuais dos elementos cromo e zircônio em que estão registrados na TAB. 5.11, relacionados à dureza Vickers média de cada material.

Na tabela 5.12, os materiais foram organizados do mais duro ao mais macio em relação à dureza Vickers média e em relação ao percentual dos elementos cromo e zircônio encontrados.

TABELA 5.11 – Análise química da composição relacionada à dureza do lingote bruto de fusão.

Análise química semiquantitativa por EDX e dureza Vickers média base e topo do lingote bruto de fusão (carga = 15,625 kg)							
Material		Região analisada				Média entre as regiões	
		Base		Topo			
Cobre puro 1	HV Média	84 ± 6		73 ± 2		78 ± 6	
	Elemento	Cu		Cu			
	Massa (%)	100		100			
Cobre puro 2	HV Média	62 ± 3		52 ± 1		57 ± 3	
	Elemento	Cu		Cu			
	Massa (%)	100		100			
Liga 1	HV Média	62 ± 5		42 ± 1		52 ± 5	
	Elemento	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
	Massa (%)	0,208	0,133	0,132	0,029	0,170	0,081
Liga 2	HV Média	57 ± 7		61 ± 5		59 ± 9	
	Elemento	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
	Massa (%)	0,588	0,092	0,404	0,018	0,496	0,055
Liga 3	HV Média	48 ± 3		68 ± 7		58 ± 8	
	Elemento	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
	Massa (%)	0,187	0,039	0,339	0,016	0,263	0,028
Liga 4	HV Média	48 ± 2		48 ± 3		48 ± 4	
	Elemento	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
	Massa (%)	0,168	0,007	0,179	0,003	0,174	0,005
Liga 5	HV Média	49 ± 4		60 ± 4		54 ± 6	
	Elemento	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
	Massa (%)	0,267	0,008	0,257	0,010	0,262	0,009
Liga 6	HV Média	73 ± 3		73 ± 6		73 ± 7	
	Elemento	Cr	Zr	Cr	Zr	Cr	Zr
	Massa (%)	0,013	0,003	0,101	0,005	0,057	0,004

TABELA 5.12 – Composição química da liga em relação à dureza do lingote bruto de fusão.

Análise semiquantitativa por EDX ¹ Média entre as amostras da base e topo do lingote			
Material	Dureza Vickers média	Cromo (%) (média)	Zircônio (%) (média)
Liga 6	73 ± 7	0,057	0,004
Liga 2	59 ± 9	0,496	0,055
Liga 3	58 ± 8	0,263	0,028
Cobre puro 2	57 ± 3	-	-
Liga 5	54 ± 6	0,262	0,009
Liga 1	52 ± 5	0,170	0,081
Liga 4	48 ± 4	0,174	0,005

¹ Análise por dispersão de energia - EDX

Para a análise realizada por ICP, os percentuais para os elementos cromo e zircônio estão registrados na TAB. 5.13, em que há também outros elementos os quais foram encontrados na análise realizada. A tabela foi organizada em relação à dureza Vickers média do material, do mais duro para o mais macio, e os percentuais dos elementos encontrados na análise.

TABELA 5.13 – Análise química da composição relacionada à dureza do lingote bruto de fusão.

Análise quantitativa por ICP realizada na base do lingote				
Material	Dureza Vickers ¹ média na base	Cromo (%)	Zircônio (%)	Alumínio (%)
Liga 6	73 ± 7	0,1269	< 0,0005	0,7900
Cobre puro 2	57 ± 3	0,0545	< 0,0005	0,2100
Liga 1	52 ± 5	0,0176	< 0,0005	0,4800
Liga 2	59 ± 9	0,0647	0,0014	0,9600
Liga 5	54 ± 6	0,1143	< 0,0005	0,6700
Liga 4	48 ± 4	< 0,0005	< 0,0005	0,7400
Liga 3	58 ± 8	0,1937	0,0147	1,4400

¹ Dureza Vickers média nas amostras pertencentes a base do lingote

Nos gráficos das FIG. 5.10 a 5.18, é mostrado em colunas o comportamento de dureza sobre a seção reta mais interna dos lingotes, em que foram realizadas 15 impressões em cada uma e distribuídas de maneira regular.

FIGURA 5.10 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de cobre puro 1.

FIGURA 5.11 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de cobre puro 2.

FIGURA 5.12 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de liga 1

FIGURA 5.13 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de liga 2.

FIGURA 5.14 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de liga 3.

FIGURA 5.15 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de liga 4.

FIGURA 5.16 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de liga 5.

FIGURA 5.17 – Comportamento superficial de dureza Vickers, em a) base e b) topo do lingote de liga 6.

FIGURA 5.18 – Comportamento de dureza Vickers média para o cobre e as ligas de cobre estudadas.

O comportamento de dureza Vickers média sobre a face de cada amostra analisada individualmente, representado pelas colunas, é sugerido bastante homogêneo. Quando comparadas duas amostras de um mesmo lingote, nota-se

ligeiras diferenças entre elas, principalmente para as amostras dos lingotes 1 e 3 em que a diferença é bastante acentuada, quando analisado o gráfico de colunas da FIG. 5.18.

No entanto, a dureza média de cada lingote individualmente relacionada com os percentuais de elementos de liga encontrados são bastante divergentes, a causa mais provável é a absorção de oxigênio pelo cobre durante a fusão.

Com relação à dureza do material, foram encontradas, em alguns trabalhos, valores para dureza e microdureza semelhantes e outros bem superiores [17; 22-23; 25-27; 29] em materiais recristalizados, envelhecidos, ou ambos, em que é atribuída à formação de precipitados, e em composições diferentes.

Materiais analisados [22] com composição de Cu-0,75% Cr-0,15% Zr (impureza – $P < 0,001\%$), semelhante à estudada neste trabalho, foram submetidos a sete diferentes tratamentos térmicos em que foram variadas as condições e taxas de resfriamento, atmosfera de tratamento, temperatura e têmpera, sendo que um desses tratamentos é o recomendado para o ITER e usado como referência para os outros tratamentos no referido trabalho, seguido de uma extensa análise de dureza e microdureza e algumas propriedades mecânicas. Neste trabalho, o material de referência foi recristalizado a 970 °C por 20 min e temperado em água. Os ensaios de micro e macro dureza foram realizados em 15 amostras e o valor das durezas encontradas é a média de cinco impressões em cada uma das amostras, sendo que para o ensaio de macro dureza a carga utilizada foi de 5 kg. Os dois diferentes ensaios foram conduzidos com o intuito de verificar se a falta de homogeneidade da microestrutura do material influenciaria nesses valores e, no entanto, foi concluído que, apesar dos valores encontrados serem bem semelhantes, quando comparado os ensaios como um todo, a ligeira variação apresentada deve-se a falta de homogeneidade em escala macroscópica provavelmente causada pela tempera dada nos materiais. Os valores de dureza para o material de referência citado foi de 64 a 89 Vickers e 57 a 60 Vickers para micro e macro dureza, respectivamente, e os maiores valores de dureza registrados foram de 138 a 144 Vickers e 138 Vickers para micro e macro durezas, respectivamente, para um material envelhecido a 425 °C por 3 h em atmosfera de argônio e deixado resfriar dentro do forno. A influência do tamanho de grão foi descartada, pois, para grãos com tamanhos

diferentes, foram registrados valores semelhantes de dureza, sendo que o tamanho de grão para o material de referência é da ordem de 40 μm determinado pelo método de interceptor linear.

Em amostras de CuCr e CuZr [26] foram encontradas valores de microdureza de 75 Vickers e 50 Vickers, respectivamente, sem tratamento térmico, e picos de 350 Vickers e 400 Vickers em amostras recristalizadas durante 1 h a 400 °C, em que é atribuído ao aumento da precipitação, e com cargas aplicadas da ordem de 15 g a 25 g. Para esses valores as composições analisadas para CuCr e CuZr estão, respectivamente, entre 0,43% e 5,30% de Cr e 0,14% a 1,90% de Zr (em massa), percentuais que ultrapassam os limites de solubilidade dos dois elementos no cobre, no entanto, as micro durezas registradas em composições próximas às que foram estudadas neste trabalho são, para as ligas CuCr e CuZr, respectivamente, da ordem de 120 Vickers e 150 Vickers, em que foi julgado que as durezas são semelhantes [22], porém a adição de zircônio é bem menor comparada a de cromo. Essas adições influenciaram bastante até mesmo na resistividade do material, principalmente o zircônio, tais influências são atribuídas ao raio atômico do zircônio [22], maior que o do cromo, que tem maior influência sobre o parâmetro de rede do cobre, em [26] é determina uma relação linear para a deformação do parâmetro de rede do cobre em função da adição de cromo e zircônio, em que é relatado um aumento no parâmetro de rede de $0,0025 \text{ \AA} (\% \text{ at Cr})^{-1}$ e $0,009 \text{ \AA} (\% \text{ at Zr})^{-1}$ para o cromo e o zircônio respectivamente.

Com base na breve discussão, alguns materiais apresentam dureza semelhante às que foram registradas para o cobre puro e as ligas 1 a 6 obtidas pelo processo de fusão realizado, mas os materiais estudados apresentam quantidades significativas de elementos de liga em solução sólida, o que ocorre para as ligas obtidas, porém, de acordo com as análises químicas, principalmente a realizada por ICP-OES, em quantidades muito menores, o que reforça a possibilidade da presença do oxigênio difundido no cobre.

Embora a oxidação ocorra em qualquer temperatura, em temperaturas elevadas a reação entre o ar e os metais ocorre mais rapidamente. Durante a reação, é formada uma camada de óxido sobre a superfície do metal e que dificulta este processo, logo, para que a reação possa continuar, ou o oxigênio ou o metal deve se difundir através dessa camada [66]. Ambos os eventos ocorrem,

porém em sentido contrário, no entanto, a difusão do metal, para fora, é mais rápida do que a do oxigênio, isso em razão da diferença em tamanho entre seus raios iônicos, que para a maior parte dos metais é menor comparado ao do oxigênio, implicando em uma maior mobilidade [66].

Na TAB. 5.14 estão registrados os elementos encontrados na análise por ICP e algumas de suas propriedades físicas, além do oxigênio.

TABELA 5.14 – Raio iônico e valência dos elementos constituintes da liga, mediante análise por ICP, e do oxigênio [3].

Raios atômico e iônico dos elementos constituintes da liga e do oxigênio					
Elemento	Estrutura cristalina a 20 °C	Raio Atômico (nm)	Raio Iônico (nm)	Valência	Razão R entre os raios do soluto e solvente (%)
Cobre	CFC	0,128	0,096	1+	–
Cromo	CCC	0,125	0,063	3+	2,3% menor
Zircônio	HC	0,159	0,079	4+	24,2% maior
Alumínio	CFC	0,143	0,053	3+	11,7% maior
Oxigênio	–	–	0,140	2–	–

Uma camada de óxido não porosa cresce a uma velocidade inversamente proporcional a espessura, dada pela relação mostrada nas Eq. 5.1 e 5.2 [66]

$$\frac{dx}{dt} = f\left(\frac{1}{x}\right) \quad \text{Equação 5.1}$$

ou

$$x^2 = kt \quad \text{Equação 5.2}$$

a constante k depende da temperatura e dos coeficientes de difusão. No entanto, o processo de difusão também é aumentado em temperaturas elevadas, o valor de k aumenta segundo a relação mostrada na Eq. 5.3 é:

$$k = e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad \text{Equação 5.3}$$

em que A é uma constante, E é a energia de ativação, R a constante real dos gases e T a temperatura absoluta, logo, um aumento na temperatura aumenta significativamente o processo de difusão.

Ao analisar o diagrama de fases da reação Cu-O, nota-se que solubilidade do oxigênio no cobre em estado sólido é muito pequena, como é visto na FIG. 5.19a.

FIGURA 5.19 – Detalhes do diagrama de fases da reação Cu-O, em a) limite de solubilidade do oxigênio no cobre e em b) ponto eutético entre da reação Cu-O [01].

O eutético da reação Cu-O ocorre em uma composição de 0,39% de oxigênio dissolvido no cobre a 1066 °C, o que formará uma solução sólida rica em cobre (α) de forma que boa parte do oxigênio estará na forma de óxido cuproso (Cu_2O), com densidade da ordem de 6 g/cm^3 , após o resfriamento [10]. As densidades dos elementos cromo e zircônio são menores comparadas à densidade do cobre, portanto, o cromo e o zircônio ficam sobre a superfície do banho. Sobre a superfície, os três componentes estarão submetidos à difusão do oxigênio, em que será formada uma camada de óxido sobre a parte desses metais exposta à reação com o oxigênio, camada esta bastante protetora e imiscível com o banho de cobre.

Deve ser lembrado que o cromo e o zircônio contidos nos botões ainda permaneciam com certo grau de oxidação, sobre as partes expostas à reação com o oxigênio durante a fusão a arco, e que foi impossível remover durante a etapa de decapagem com solução ácida. De acordo com as Eq. 5.2 e 5.3, o processo de difusão do oxigênio continuará a ocorrer, enquanto os elementos estiverem na mufla durante todo o tempo de fusão a cerca de 1150 °C. Logo, a

camada de óxido formada ao redor dos elementos cromo e zircônio os impedem de fundir, como pode ser visto na FIG. 5.6, o que explica os baixos percentuais de cromo e, praticamente, a inexistência de zircônio no material obtido, de acordo com a TAB. 5.13.

Além da presença do alumínio solubilizado no cobre e que contribuem para a dureza do material, há também a possível contribuição do oxigênio que foi difundido no cobre. A presença do alumínio é proveniente da reação com o cadinho de alumina utilizado nas fusões dos grupos de elementos de liga. No entanto, uma pequena contribuição adicional para a presença do alumínio na liga vem do processo de fabricação dos botões. A parede do forno MRC V-4 Series é constituída de alumínio, de acordo com a TAB. 5.10, relacionada à análise química para o resíduo de fusão após a produção de um botão, foi encontrado alumínio.

Uma forma de reduzir a presença do oxigênio no cobre é adicionar o elemento fósforo (P) no banho. Este elemento possui uma maior afinidade com o oxigênio comparado ao cobre, o qual reagirá praticamente com todo o oxigênio dissolvido no cobre formando o óxido de fósforo que é uma camada de escória imiscível com o banho [10].

No entanto, é difícil controlar a reação, de forma que a quantidade de fósforo adicionada é apenas para reagir com o oxigênio presente, não podendo deixar qualquer quantidade de fósforo sem reagir no banho [10].

Nas amostras obtidas, foram realizados os ensaios de dureza e, durante sua execução, foram observados alguns poros formados durante a solidificação dos lingotes e que interferiu nos ensaios, sendo necessário preparar novamente a superfície dessas amostras. Durante a fusão, o hidrogênio existente na atmosfera de ar no interior da mufla, se difunde rapidamente no banho de cobre e irá reagir com o oxigênio também difundido [10]. De acordo com a reação mostrada na Eq. 5.4 [10], tem-se:

Logo, um dos elementos obtido do produto dessa reação é a água em seu estado de vapor, a qual é insolúvel no banho de cobre. No entanto, esta reação entre o hidrogênio e o oxigênio poderia ter ocorrido no momento em que foi

vertido o banho no interior do molde. Sem tempo suficiente para que pudesse subir para a superfície e devido à rápida solidificação do banho no molde, o vapor ficou preso deixando poros.

A presença desses poros deixa o material bastante frágil, mas injeção de hidrogênio no interior da mufla pode ser outra forma de reduzir os níveis de oxigênio no cobre, no entanto, a opção por tal processo deve ser feita em atmosfera e temperatura controlada, pois o hidrogênio é inflamável [10].

5.4 Sobre o tratamento térmico e os processos de conformação a frio

5.4.1 Tratamento térmico de homogeneização, usinagem e os processos de conformação a frio dos lingotes

Foi realizado um tratamento térmico de homogeneização dos lingotes brutos de fusão a 910 °C por 2 h para dissolver a formação de partículas de precipitados na liga. Durante o tratamento, era injetado gás argônio no interior da mufla a uma taxa de 10 L/min, porém, em razão das mesmas dificuldades de se obter uma atmosfera inerte durante o processamento dos lingotes, foi formada uma espessa camada de óxido sobre suas superfícies, como consequência da reação com o oxigênio, a qual foi removida após a têmpera dada em água em razão da queda abrupta da temperatura.

Após o tratamento térmico, os lingotes foram usinados, neste processo foi removida boa parte das inclusões de óxidos de suas superfícies sem que fosse muito reduzido os seus diâmetros. Na etapa posterior, os lingotes foram forjados e então trefilados, ambos os processos a frio. Em materiais e métodos no item 4.5.2, na TAB. 4.2, estão registrados os sucessivos passes dados em cada lingote e as respectivas reduções em área, assim como dois recozimentos a 510 °C durante 1 h para recristalização após uma sequência de passes dados.

No entanto, apenas o lingote de cobre puro 1 não foi forjado, pois estava muito duro em razão da provável presença do oxigênio difundido em seu interior durante a fusão. Nas imagens da FIG. 5.20 são mostradas trincas ocasionadas após alguns passes de forjamento e um tratamento térmico que não foi suficiente para torná-lo um pouco mais dúctil para que suportasse todo o processo.

FIGURA 5.20 – Trincas ocasionadas no lingote de cobre puro 1 completamente oxidado. Em a) é possível notar uma conicidade

Ao final das etapas de forjamento e trefilação, o material passou de um diâmetro médio inicial de 18,35 mm, obtido após a usinagem, para 2,174 mm, com redução em área de 99%, de acordo com a Eq. 4.5 usada para esse cálculo. O comprimento final dos seguimentos de fios obtidos em relação ao comprimento inicial, cerca de 220 mm, foi calculado em 15,72 m, mediante cálculo com a Eq. 4.6. No entanto, os comprimentos reais dos fios estão registrados na TAB. 5.15.

TABELA 5.15 – Comprimento real dos fios obtidos após o conformação a frio dos lingotes de cobre puro e de CuCrZr.

Comprimento dos fios após conformação a frio ¹						Comprimento	
Material	Segmentos					L Calculado ² = 15,72 m	
	1	2	3	4	5	L Real (m)	ΔL (m)
Cobre 2	8,63	4,21	1,00	1,00		14,84	0,88
Liga 1	9,38	2,26	1,61			13,25	2,47
Liga 2	5,29	2,75	1,18	1,12	0,62	10,96	4,76
Liga 3	10,23	3,51				13,74	1,98
Liga 4	7,17	6,50				13,67	2,05
Liga 5	10,70	4,10				14,80	0,92
Liga 6	11,95	2,70				14,65	1,07
Total						95,91	14,13

¹ Forjamento seguido de trefilação.
² Comprimento calculado obtido por conservação da massa do material.

Devido aos defeitos encontrados durante o processamento dos materiais, principalmente durante o forjamento, alguns seguimentos foram retirados. A

presença desses defeitos está relacionada à presença de óxidos no interior do material ou mesmos de elementos não fundidos como o cromo, mostrado na FIG. 5.21.

FIGURA 5.21 – Imagens dos defeitos presentes durante os processos de forjamento e trefilação, Em a) forjamento e em b) trefilação do lingote de liga 2, em c) presença de cromo no topo do lingote 3, por fim, presença de óxido durante a trefilação dos lingotes 4, em d) e e), e 5, em f).

No detalhe da FIG. 5.21a, é visto a presença de cromo sem fundir durante o processo de forjamento e na FIG. 5.21b, no detalhe, cromo sem fundir no interior do fio com a presença de óxido (esverdeado) após alguns passes de trefilação.

O cromo no topo do lingote de liga 3 foi observado durante o corte para a obtenção das amostras. Nos detalhes das FIG. 5.21 d e e, nota-se a presença de óxido, além da propagação de trinca durante o forjamento do lingote 4 e na FIG. 5.21f, seção interna longitudinal do fio de liga 5 após alguns passes durante a trefilação.

5.5 Sobre as propriedades mecânicas

5.5.1 Ensaio de tração dos fios encruados e recristalizados

Os fios foram ensaiados em três condições: fios encruados e recristalizados a 510 °C por 1 h e a 480 °C por 5 h, ambas as condições a uma mesma velocidade de ponte, 10 mm/min., e na temperatura ambiente. Os fios de liga de CuCrZr encruados e recristalizados foram comparados aos fios de cobre puro 2 sob as mesmas condições de ensaio dos fios de liga. Nas FIG. 5.22 a 5.45, são apresentadas as curvas de três ensaios individuais e a curva média dos três ensaios em cada uma das três condições ensaiadas e, nas FIG. 5.46 a 5.48, são apresentadas as curvas de cada condição ensaiada reunidas em um único gráfico.

FIGURA 5.22 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 1 em condição encruados.

FIGURA 5.23 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 1 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.24 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 1 recristalizados a 480 °C por 5 h.

FIGURA 5.25 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia para os ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 1 nas três condições apresentadas.

FIGURA 5.26 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 2 em condição encruados.

FIGURA 5.27 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 2 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.28 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 2 recristalizados a 480 °C por 5 h.

FIGURA 5.29 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia para os ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 2 nas três condições apresentadas.

FIGURA 5.30 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 3 em condição encruados.

FIGURA 5.31 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 3 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.32 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 3 recristalizados a 480 °C por 5 h.

FIGURA 5.33 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia para os ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 3 nas três condições apresentadas.

FIGURA 5.34 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 4 em condição encruados.

FIGURA 5.35 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 4 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.36 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 4 recristalizados a 480 °C por 5 h.

FIGURA 5.37 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia para os ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 4 nas três condições apresentadas.

FIGURA 5.38 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 5 em condição encruados.

FIGURA 5.39 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 5 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.40 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 5 recristalizados a 480 °C por 5 h.

FIGURA 5.41 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia para os ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 5 nas três condições apresentadas.

FIGURA 5.42 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 6 em condição encruados.

FIGURA 5.43 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 6 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.44 – Curva tensão-deformação de engenharia. Curvas dos ensaios individuais e curva média dos ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 6 recristalizados a 480 °C por 5 h.

FIGURA 5.45 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia para os ensaios dos fios de cobre puro 2 e de liga 6 nas três condições apresentadas.

FIGURA 5.46 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia dos fios de cobre puro 2 e ligas 1 a 6 encruados.

FIGURA 5.47 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia dos fios de cobre puro 2 e ligas 1 a 6 recristalizados a 510 °C por 1 h.

FIGURA 5.48 – Curvas tensão-deformação médias de engenharia dos fios de cobre puro 2 e ligas 1 a 6 recristalizados a 480 °C por 5 h.

As curvas médias possuem alongamentos uniforme e total menores que os alongamentos dos ensaios individuais, isso ocorreu em razão do numero total de pontos registrados em cada ensaio, o qual está relacionado ao tempo de execução de cada ensaio. Quando calculada a tensão e deformação médias entre os três ensaios individuais, sempre há a contribuição de um ou dois ensaios que se distanciam bastante em termos de valores. Contudo, foram feitas correções para que minimizassem esses efeitos.

Durante os ensaios, foi observado um fenômeno bastante discutido e sem um modelo teórico definido, conhecido como efeito **Portevin-Le Chatelier** ou envelhecimento por deformação dinâmica [67-68; 70-72], em que nas curvas de tensão-deformação de engenharia são apresentados ciclos de quedas abruptas na tensão seguido de uma recuperação, dando um formato semelhante a um serrilhado, como pode ser visto no detalhe mostrado na FIG. 5.49 para um dos ensaios realizados.

FIGURA 5.49 – Detalhe do serrilhado manifestado em um ensaio de tração conhecido por efeito *Portevin-Le Chatelier* ou envelhecimento por deformação dinâmica.

Este efeito ocorre quando os átomos de soluto se difundem no material a uma taxa mais rápida que a velocidade das discordâncias, de modo a agarrá-las e prendê-las formando uma barreira ao seu redor, também chamada de atmosfera de Cottrell. Com o aumento da carga as discordâncias são arrancadas dos

átomos de soluto que ocasionam a barreira e, como consequência, haverá uma queda na tensão aplicada [64]. Esta é uma argumentação mais clássica e proposta por Cottrell, em que afirma que esse serrilhado está associado a essa interação soluto-discordância que ocorrerá quando essa atmosfera atingir um máximo que está associada com a velocidade crítica das discordâncias V_C dada pela Eq 5.5 [68]:

$$V_C \cong \frac{4kTD}{A} \quad \text{Equação 5.5}$$

em que A é um termo de interação soluto-discordância independente da posição, k, T e D são, respectivamente, a constante de Boltzmann, temperatura absoluta e coeficiente de difusão dos átomos do soluto que estão associados à concentração de lacunas em função da deformação [68].

Alguns trabalhos consideram que a teoria de Cottrell para o efeito clássico não foram levadas em consideração a natureza descontínua das discordâncias e foi proposto que deve existir um tempo médio para que as discordâncias sejam aprisionadas em obstáculos e que deve ser igual ao período necessário para a difusão de uma quantidade de átomos de bloqueio. No entanto, alguns trabalhos afirmam que esta argumentação de Cottrell não se aplica em ensaios submetidos a altas temperaturas, em que lacunas são termicamente ativadas e outras são aniquiladas em razão da deformação aplicada, e a relação matemática que determina essa difusão é dada pela Eq 5.6.[67-68; 70]:

$$\dot{\epsilon} \propto \epsilon_C^\alpha T \cdot e^{-\left(\frac{Q}{kT}\right)} \quad \text{Equação 5.6}$$

em que $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação, ϵ_C é a deformação crítica, $\alpha = \beta(1 + \gamma)$ uma constante que depende do tipo de liga e composição, Q é a energia de ativação relacionada à movimentação entre átomos do soluto e vacâncias, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Esta relação com a temperatura pôde ser observado em um trabalho em que corpos-de-prova de mesmo material e processados mecanicamente de maneira semelhante, foram ensaiados a uma mesma velocidade de ponte e numa faixa de temperatura entre 20 °C a 700 °C [69].

Este efeito possui formas quando é manifestado e são classificados em A, B e C, conforme ilustrado na FIG. 5.50 a seguir.

FIGURA 5.50 – Tipo de serrilhado durante a manifestação do efeito Portevin-Le Chatelier a uma taxa de deformação constante [70].

Contudo, alguns autores admitem a descoberta de um novo modelo e até mesmo a composição de dois efeitos simultaneamente [70] e muitos admitem uma deformação crítica para que ocorra o efeito, a qual diminui com o aumento da temperatura, e relação com o tamanho de grão [68], relação com a anisotropia de um material [73-74], também há muitos modelos matemáticos propostos numa tentativa de relacionar as observações experimentais a esses modelos [71-72; 75-77], além da observação direta desse fenômeno por duas técnicas distintas: por radiografia convencional ou extensômetro laser, pois durante o efeito a superfície polida de um material se torna áspera devido a passagem de deformação de bandas [78].

Um ensaio extra foi realizado com um fio de liga 5 recristalizado a 480 °C e que possuía inclusões de cromo menores que 1 mm. O propósito do ensaio era de avaliar o comportamento do fio durante a deformação no ensaio de tração com a presença de cromo não fundido. Durante o ensaio, o fio obteve uma ruptura prematura pouco depois que a deformação passou do regime elástico para o plástico, sendo que a ruptura se deu em um ponto em que havia uma inclusão de cromo não fundido, o que tornou o fio bastante frágil, esse comportamento durante o ensaio de tração está ilustrado na FIG. 5.51, e na FIG. 5.52 são mostradas as imagens em que são vistas essas inclusões e trincas ao longo de uma parte do comprimento do fio.

FIGURA 5.50 – Ensaio extra de um fio de liga 5 que evidencia um material frágil em razão da presença de inclusões de cromo.

FIGURA 5.51 – Ruptura prematura após ensaio de tração do fio de liga 5 contendo inclusões de cromo a) em seu interior e b) sobre a superfície, ambas no detalhe ampliado.

Com base nas curvas apresentadas, foi alcançado um dos propósitos para a liga produzida: uma alteração nas propriedades mecânicas do cobre, principalmente em relação ao limite de resistência, quando comparado em seu estado puro. No entanto, as alterações eram esperadas mediante a presença dos elementos cromo e zircônio determinada na estequiometria inicial, mas as alterações são explicadas em razão da composição de elementos encontrados na

análise química, principalmente alumínio. Na TAB. 5.16 a seguir, estão registrados os limites máximos de resistência à tração média dos fios produzidos, em que o menos resistente, neste caso, é o de cobre puro 2, como esperado.

TABELA 5.16 – Relação dos limites de resistência a tração média dos fios de cobre puro 2 e de liga de CuCrZr.

Material	Limite máximo de resistência média (LMR _{média}) dos fios de cobre puro e CuCrZr		
	Encruado (MPa)	Recristalizado (MPa)	
		510 °C por 1 h	480 °C por 1 h
Liga 4	428	256	336
Liga 5	423	283	274
Liga 1	396	261	257
Liga 2	394	251	263
Liga 3	390	233	249
Liga 6	382	224	223
Cobre puro 2	380	223	222

Ainda com base nas curvas apresentadas, os fios encruados sofreram muito pouca deformação, entre 1% a 2%, a qual praticamente está toda concentrada na região de empescoçamento do fio. Este baixo percentual de deformação no ensaio se deve a grande densidade de discordâncias devido a grande deformação a frio a que foram submetidos os lingotes.

Conforme a TAB. 5.16, é claramente notado que o fio obtido da liga 4 possui limite de resistência maior nas três condições estudadas. Mas de acordo com as análises químicas realizadas por ambas as técnicas, EDX e principalmente ICP, é visto que o fio de liga 4 possui quantidades de cromo e zircônio ínfimas, apenas um percentual significativo de alumínio, porém, menor que 1%. O comportamento das curvas para os dois tratamentos de recristalização são semelhantes como observado para as outras ligas, em que ligeiras variações no limite máximo de resistência e na ductilidade, porém, muito reduzida comparada às dos outros materiais, são observados. No entanto, nota-se que esses fios não possuem uma extensão prolongada durante o regime plástico da deformação como observado para os outros fios de liga, considerando que todos os materiais incluindo o de cobre puro 2 foram obtidos mediante os mesmo processo de fusão e processamento mecânico, a razão para tal comportamento do fio de liga 4 está relacionada à quantidade de escória que escorreu junto com o banho para dentro da coquilha quando vertido, como pode ser visto nas

imagens das FIG. 4.21 d e e, e que prejudicou muito o desempenho do fio de liga 4 pois se tornou muito frágil.

No entanto, a liga 4 não é a mais dura entre todos os materiais, a razão disso é que entre o ensaios de dureza e tração, os lingotes foram solubilizados a 910 °C por 2 h, além do que os ensaios de dureza foram realizados nas extremidades dos materiais brutos de fusão.

Analisando as curvas reunidas, principalmente as das FIG. 5.47 a 5.48, relacionadas aos dois tratamentos de recristalização, percebe-se que todas estão acima da curva tensão-deformação do cobre puro e com ductilidade reduzida, o que era esperado.

Já os fios de cobre puro 2 e liga 6 possuem as propriedades mecânicas bastante semelhantes, mesmo considerando a pequena presença de elementos de liga que é ligeiramente maior na liga 6 comparado a presença desses mesmos elementos no cobre puro 2, de acordo com a TAB. 5.13. Na a TAB. 5.17, estão reunidas as propriedades mecânicas dos fios obtidas nos ensaios de tração.

TABELA 5.17 – Valores das propriedades mecânicas médias dos fios produzidos.

Propriedades mecânicas médias dos fios de Cu e CuCrZr a temperatura ambiente ¹									
Encruado									
Material	L. E. 0,2% (MPa)	L. E. 0,5% (MPa)	Deformação Uniforme (%)	Deformação Máxima (%) ²	LMR (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento Total (%) ⁴	Ductilidade ³ Redução em Área (%)	
Cobre puro 2	372	380	1	3	380	319	1	62	
Liga 1	389	395	1	4	396	303	1	86	
Liga 2	389	394	1	3	394	320		70	
Liga 3	381	389	1	3	390	324	2	67	
Liga 4	424	428	1	4	428	271	1	79	
Liga 5	415	423	1	4	423	317	2	65	
Liga 6	373	381	1	3	382	341	1	51	
Recristalizado a 510 °C por 1 h									
Material	L. E. 0,2%	L. E. 0,5%	Deformação Uniforme (%)	Deformação Máxima (%) ²	LMR (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento Total (%) ⁴	Ductilidade ³ Redução em Área (%)	
Cobre puro 2	100	109	47	54	223	184	40	79	
Liga 1	137	146	39	45	261	196	31	87	
Liga 2	133	125	34	38	251	192	25	76	
Liga 3	102	110	47	51	233	187	39	79	
Liga 4	311	319	9	13	356	222	9	88	
Liga 5	183	193	28	32	283	207	24	82	
Liga 6	97	107	46	52	224	196	40	70	
Recristalizado a 480 °C por 5 h									
Material	L. E. 0,2%	L. E. 0,5%	Deformação Uniforme (%)	Deformação Máxima (%) ²	LMR (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento Total (%) ⁴	Ductilidade ³ Redução em Área (%)	
Cobre puro 2	89	97	53	58	222	180	40	76	
Liga 1	127	137	41	48	257	196	35	86	
Liga 2	133	145	41	48	263	217	33	87	
Liga 3	124	136	40	44	249	191	36	80	
Liga 4	271	280	12	16	336	223	10	92	
Liga 5	151	164	33	37	274	222	29	86	
Liga 6	101	109	46	53	223	181	39	70	

¹ As propriedades mecânicas médias foram determinadas mediante a média de três ensaios para cada material em cada uma das três condições.

² Determinada graficamente.

³ Determinadas nos fios ensaiados.

⁴ Em alguns ensaios foi registrado um único valor, pois a ruptura do fio ocorreu fora das marcas do comprimento útil como no caso da liga 2.

Algumas curvas obtidas nos ensaios de tração dos fios recristalizados não possuíam uma região do regime elástico bastante linear, nestes casos é determinado o limite de escoamento a 0,5% [64].

Os valores obtidos para as propriedades mecânicas dos fios de liga de CuCrZr obtidos estão em acordo com trabalhos realizados [20; 22; 25; 27; 31-33; 35], porém, nesses trabalhos os materiais foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos, alguns até mais de um tratamento [22; 25], e ensaiados em altas temperaturas que, conseqüentemente, reduz os limites de resistência dos fios e melhoram a sua ductilidade. Em outros trabalhos, além de ensaios em altas temperaturas, a liga foi também ensaiada em temperatura ambiente e teve seus resultados comparados aos resultados para o cobre puro livre de oxigênio (OFHC - *Oxygen Free High Conductivity*) [20], neste caso, o limite de escoamento para o cobre OFHC foi de 26 MPa. Além dos tratamentos térmicos realizados, algumas ligas foram irradiadas e os resultados comparados aos mesmos materiais sem irradiação. Nesses trabalhos, os materiais irradiados apresentaram limites de escoamento e resistência máxima superiores aos materiais não irradiados, mas com ductilidade bastante reduzida [31-33; 35].

De acordo com a TAB. 5.13, em que estão registrados os percentuais de elementos de liga encontrados na análise por ICP-OES, o cobre puro 2 possui valores um tanto significativos de cromo e alumínio, além da possível presença do oxigênio, isso pode justificar o elevado limite de resistência associado a ele quando comparado com o cobre puro.

Com relação aos dois processos de recristalização, nota-se nas curvas e nas TAB. 5.16 e 5.17 que os limites de resistência à tração e a ductilidade dos fios de liga são bem semelhantes, em que pouca variação foi registrada quando são comparados dois fios de um mesmo material, submetidos às mesmas quantidades de deformação a frio, ensaiados na mesma temperatura (ambiente) e a mesma velocidade de ponte (10 mm/min). O mesmo ocorre para os fios de cobre puro 2 nos dois tipos de tratamentos térmicos de recristalização.

No entanto, se comparado um fio de liga a um de cobre puro ambos submetidos aos mesmos processos mecânicos e térmicos, o fio de liga possui propriedades mecânicas superiores em relação ao fio de cobre puro, como esperado.

A diferença entre as temperaturas para os tratamentos térmicos de recristalização, 30 °C, foi substancial, considerando que pequenas variações na temperatura tem influência no intervalo de tempo necessário para que ocorra o processo de recristalização do material, em que é mais acentuado em materiais submetidos a grandes quantidades de deformação a frio [5]. Então, para que dois materiais idênticos e processados de maneira semelhante atinjam um mesmo percentual de recristalização, quando tratados em temperaturas diferentes, o material submetido a uma temperatura menor levará um tempo maior, logo, o tratamento térmico realizado a 480 °C foi mantido por 5 h.

Maior a temperatura, menor o tempo necessário para que se atinja o final da recristalização [5]. Tal processo se dá pela relação empírica mostrada na Eq. 5.7 [5].

$$\frac{1}{\tau} = Ae^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad \text{Equação 5.7}$$

em que τ representa o intervalo de tempo necessário para que a recristalização atinja percentualmente a metade, e as grandezas A, E, R e T são as mesmas adotadas para a Eq. 5.3. A argumentação discutida embasa os resultados obtidos nos ensaios de tração dos fios recristalizados em maior e menor temperatura e menor e maior tempo respectivamente, quando consideradas as semelhanças nas propriedades mecânicas obtidas.

Com relação ao aumento de resistência da liga obtida comparada ao cobre puro 2, é sabido que a recristalização também é influenciada pelas taxas de nucleação e crescimento de grão, as quais seguem um processo de difusão, estas mesmas taxas também influenciam no tamanho de grão, que são formados após o termino da recristalização do material [3; 5].

Outro fator influente na recristalização e, portanto, na formação do tamanho de grãos, são os átomos de soluto [5], em que uma pequena quantidade é suficiente para que haja uma significativa interação entre os átomos do soluto com os contornos de grão, que terão seus movimentos impedidos, influenciando a taxa de recristalização e o tamanho desses grãos.

Grãos menores permitem que um material seja mais duro e mais resistente comparado a um material com grãos maiores. Grãos menores permite uma área

maior de contornos de grãos, o que dificulta o movimento das discordâncias quando estas tentam passar de um grão para outro, pois terão que alterar sua direção de movimento [3].

Outra razão para o aumento de resistência do material deve-se ao endurecimento por solução sólida seja substitucional ou intersticial [3], que no caso do material obtido, esse endurecimento é provavelmente ocasionado pelos átomos de cromo e alumínio, considerando os percentuais obtidos para esses dois elementos encontrados na análise por ICP-OES.

6 Conclusões

Com base em tudo o que produzido, apresentado e discutido anteriormente, foi possível desenvolver os fios de liga de cobre, cromo e zircônio.

No entanto, no desenvolvimento da liga de CuCrZr, algumas variáveis são difíceis de controlar ao longo do processo e que influenciam diretamente no aspecto e qualidade do material produzido. Algumas dessas variáveis são: a solubilização dos elementos de liga durante a fusão a arco elétrico, que dependem das propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos e das condições físicas envolvidas durante a fusão, atmosfera de fusão, em que a presença constante do oxigênio durante o processo de fusão, permitirá a constante difusão desse gás no banho de cobre, além de cavidades que influenciam na resistência mecânica do material, um forno em que fosse possível atingir uma temperatura acima de 1200 °C, reduzindo o efeito de gota fria, cerâmicas utilizadas na fundição, que devem ser menos reativas com o material fundido e mais resistentes a choque térmico e a ciclos de fusão, e condições e limites de operação de alguns equipamentos, assim como as suas qualidades, que também influenciam na qualidade do material obtido.

Os fios obtidos dos seis lingotes de liga de cobre tiveram suas propriedades mecânicas alteradas quando comparados com o cobre puro, em alguns casos ligeiramente alterados, porém, apenas o lingote de liga 4 foi bastante prejudicado no procedimento adotado, já os demais lingotes, nenhum foi prejudicado a ponto de obter características inferiores em relação ao cobre puro, o que estaria em sentido oposto ao que foi desejado.

O procedimento adotado neste trabalho permite se obter fios de liga de CuCrZr, porém deve-se pensar em meios e técnicas para que se possa contornar os possíveis problemas que venham a surgir durante o processo prejudicando-o, comprometendo assim a qualidade do fio produzido.

Apêndice

Croqui com as dimensões e vistas da coquilha utilizada no processo de fusão do cobre puro e das ligas de CuCrZr.

Referencias Bibliograficas

- [01] ASM Metals Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials – ASM INTERNATIONAL – The Materials Information Company – v. 2, 1990
- [02] Joseph, G., COPPER Its Trade , Manufacture, Use, and Environmental Status – ASM INTERNATIONAL – The Materials Information Society e COPPER International Copper Association, Ltd – Editado por Kundig, Konrad J. A. – 2ª impressão, mai. 2001
- [03] Callister Jr., W. D., Rethwisch, D. G., Fundamentals of Materials Science and Engineering – An Integrated Approach – International Student Version – Editora John Wiley & Sons, 3ª Edition, 2008
- [04] Padilha, A. F., Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades – Ed. Hemus, 2007
- [05] Hill, R. E. R., Physical Metallurgy Principles – Van Nostrand Reinhold Company, mai. 1972
- [06] Ciência dos Materiais – www.cienciadosmateriais.org – projeto realizado pelo CETEC-MG através do LMDM (Laboratório de Material Didático Multimídia) e financiado pela FINEP com apoio REDEMAT, localizado em: <http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=14&top=48> – última visita em 16/07/2011
- [07] Wilson, R., A Practical Approach to Continuous Casting of Copper-Based Alloys and Precious Metals, Maney Publishing, 1st edition, 2000
- [08] www.fem.unicamp.br site com material sobre diagram de fases binários de materiais metálicos disponível em www.fem.unicamp.br/~caram/capitulo9.pdf, ultima visita em 16/07/2011

- [09] ASM Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams – ASM INTERNATIONAL – The Materials Information Company – v. 3, 1990
- [10] ASM Speciality Handbook - Copper and Copper Alloys – ASM international – The Materials Information Society, Editadopor J. R. Davis, 1ª impressão agosto de 2001, 2ª impressão outubro de 2008
- [11] ATI Wah Chang – Allegheny technologies, Machining and Forming Operations for Zirconium – Relatório técnico 2003
- [12] ATI Wah Chang – An allegheny technologies company, Zirconium Products – Relatório técnico 2003
- [13] Zeng, K. J., Häimäiläinen, M., A theoretical study of the phase equilibria in the Cu-Cr-Zr system – Journal of Alloys and Compounds, v. 220, p.53-6, 1995
- [14] www.calphad.org – site da empresa que desenvolve simulações em termodinâmica computacional, última visita em 16/07/2011
- [15] Smallman, R. E., Bishop, R. J., Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering – Science, process, applications, Editora Butterworth Heinemann, 1ª publicação 1962, 6ª edição 1999, cap. Ceramic and glasses p. 320, tópico 10.4 selected engineering ceramics, p. 323, item 10.4.1 Alumina p. 323
- [16] Dias, L. L., Quinteiro, E., Boschi, A. O., Efeitos da Adição de Alumina, Mulita, Titânia e Zircônia sobre a Resistência ao Desgaste de Vidrados Cerâmicos – Revista Cerâmica Industrial, v. 5, n. 3 maio/ junho 2000
- [17] Huaqing, L., Shuisheng, X, Pengyue, W., Xujun, M., Texture of deformed Cu-Cr-Zr alloys – Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, v. 15, n. 4, p. 434-439, aug. 2008

- [18] Su, J., Liu, P., Li, H., Ren, F., Dong, Q., Phase transformation in Cu–Cr–Zr–Mg alloy – *Materials Letters*, v. 61, n. 27, p. 4963-4966, nov. 2007
- [19] Fuxiang, H., M., Jusheng, N., Honglong, Zhiting G., Chao, L., Shumei, G., Xuetao, Y., Tao, W., Hong, L., Huafen, L., Analysis of phases in a Cu–Cr–Zr alloy – *Scripta Materialia*, v. 48, n. 1, p 97-102, jan. 2003
- [20] Batra, I. S., Dey, G. K., Kulkarni, U. D., Banerjee, S., Microstructure and properties of a Cu–Cr–Zr alloy – *Journal of Nuclear Materials*, v. 299, n. 2, p. 91-100, nov. 2001
- [21] Batra, I. S., Dey, G. K., Kulkarni, U. D., Banerjee, S., Precipitation in a Cu–Cr–Zr alloy – *Materials Science and Engineering A*, v. 356, n. 1-2, p. 32-36, sep. 2003
- [22] Holzwarth, U, Pisoni, M., Scholz, R., Stamm, H., Volcan, A., On the recovery of the physical and mechanical properties of a CuCrZr alloy subjected to heat treatments simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing - *Journal of Nuclear Materials*, v. 279, n. 1, p. 19-30, mar. 2000
- [23] Liu, P., Su, J., Dong, Q., Lil, H., Microstructure and Properties of Cu-Cr-Zr Alloy after Rapidly Solidified Aging and Solution Aging – *Journal of Materials Science and Technology*, v. 21, n. 4, p. 475-478, 2005
- [24] Huaqing, L., Shuisheng, X, Pengyue, W., Xujun, M., Study on improvement of conductivity of Cu-Cr-Zr alloys *Rare Metals*, v. 26, n. 2, p. 124-130, abr. 2007
- [25] Holzwarth, U., Stamm, H., Pisoni, M., Volcan, A., Acholz, R., The recovery of tensile properties of CuCrZr alloy after hot isostatic pressing – *Fusion Engineering and Design*, v. 51-52, p. 111-116, 2000
- [26] Tenwick, M. J., Davies, H. A., Enhanced Strength in High Conductivity Copper Alloys – *Materials Science and Engineering*, v. 98, p. 543-546, 1988

- [27] Saarivirta, M. J., High Conductivity Copper-Rich Cu-Zr Alloys – Transactions of the Materials Metallurgical Society of AIME, v. 218, p. 431-437, jun 1960
- [28] Kapoor, K., Lahiri, D., Batra, I. S., Rao, S. V. R., Sanyal, T., X-ray diffraction line profile analysis for defect study in Cu-1 wt.% Cr-0.1 wt.% Zr alloy – Materials Characterization, v. 54, n. 2, p. 131-140, fev. 2005
- [29] Poblano, C. A., Salas, The effect of cobalt additions on the mechanical and electrical properties of Cu–Cr–Zr melt-spun ribbons – Materials Science and Engineering: A, v. 491, n. 1-2, p. 309-314, set. 2008
- [30] Fabritsiev, S. A., Pokrovsky, A.S., Peacock, A., Roedig, M., Linke, J., Gervash, A. A., Barabash, V.R., Effect of irradiation temperature and dose on mechanical properties and fracture characteristics of Cu//SS joints for ITER – Journal of Nuclear Materials, p. 824–829, 2009
- [31] Tähtinen, S., Laukkanen, A., Singh, B. N., Toft, P., Properties of copper–stainless steel HIP joints before and after neutron irradiation – Journal of Nuclear Materials, p.1547-1553, 2002
- [32] Gillia, O., Briottet, L., Chu, I., Lemoine, P., Rigal, E., Peacock, A., Characterization of CuCrZr and CuCrZr/SS joint strength for different blanket components manufacturing conditions – Journal of Nuclear Materials, p. 830–833, 2009
- [33] Goods, S. H., Puskar, J.,D., Solid state bonding of CuCrZr to 316L stainless steel for ITER applications – Fusion Engineering and Design, 5 pág., 2010 (em impressão)
- [34] Suk Lee, J., Lee, D. W., Hong, B. G., Jeong, Y. H., Fabrication of Be/CuCrZr/SS mock-ups for ITER first wall – Fusion Engineering and Design, p. 1468–1471, 2009

- [35] Yong Park, J., Kwon Choi, B., Yoon Park, S., Gil Kim, H., Hwan Kim, J., Hong, B. G., Jeong, Y. H., HIP joining of Be/CuCrZr for fabrication of ITER first wall – Fusion Engineering and Design, p. 2497–2503, jul. 2007
- [36] Nishi, H., Enoda, M., Effect of HIP temperature on microstructure and low cycle fatigue strength of CuCrZr alloy – Journal of Nuclear Materials, 4 pág. 2011 (em impressão)
- [37] Fabritsiev, S. A., Pokrovsky, A. S., Edwards, D. J., Zinkle S. J., Rowcliffe, A. F., Effect of high-dose neutron irradiation on the mechanical properties and structure of copper alloys and Cu/SS joints for ITER applications – Journal of Nuclear Materials, p. 523–527, 2000
- [38] Batra, I. S., Dey, G. K., Kulkarni, U. D., Banerjee, S., Precipitation in a Cu Cr-Zr alloy – Materials Science and Engineering A356, p. 32-36, 2002 (Recebido em fev. 2002)
- [39] Nomura, Y., Suzuki, R., Saito, M, Strength of copper alloys in high temperature environment – Journal of Nuclear Materials, p. 681–685, 2002
- [40] Nesterova, E. V., Rybin, V. V., Fabritsiev, S. A. and Barabash, V.R., Effects of neutron irradiation on structural stability and mechanical properties of copper alloys for ITER divertor – Journal of Nuclear Materials, p. 407-410, 1992
- [41] Tähtinen, S., Pyykkönen, M., Karjalainen-Roikonen, P., Singh, B. N. , Toft P., Effect of neutron irradiation on fracture toughness behavior of copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 1010-1014, 1998
- [42] Fenici, P., Boerman, D. J., Tartaglia G. P., Elen J. D., Effect of fast-neutron irradiation on tensile properties of precipitation-hardened Cu-Cr-Zr alloy – Journal of Nuclear Materials, p. 399-403, 1994

- [43] Fabritsiev, S. A., Pokrovsky A. S., Edwards, D. J., Zinkle, S. J., The effect of neutron dose, irradiation and testing temperature on mechanical properties of copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 1015-1021, (1998) 1
- [44] Fabritsiev, S. A., Pokrovsky, A. S., The effect of neutron irradiation on the mechanical properties of precipitation hardened copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 250-258, mai. 1997
- [45] Singh, B. N., Edwards D. J., Eldrup, M., Toft, P., Effects of heat treatments and neutron irradiation on microstructures and physical and mechanical properties of copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 1-16, 1997
- [46] Fabritsiev, S. A., Rybin, V. V., Kasakov, V. A., Pokrovskii, A. S., Barabash V. R. – Irradiation temperature effects on the mechanical properties of precipitation-hardened copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 173-178, 1992
- [47] Fabritsiev, S. A., Rybin, V. V., Kasakov V. A., Pokrovskii A. S., Barabash V. R., Effects of fast neutron irradiation on the mechanical properties of precipitation-hardened copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 179-183, 1992
- [48] Singh, B. N., Edwards, D. J., Toft, P., Effects of neutron irradiation on mechanical properties and microstructures of dispersion and precipitation hardened copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 244-259, 1996
- [49] Marmy, P., In-beam mechanical testing of CuCrZr – Journal of Nuclear Materials, p. 188–192, 2004
- [50] Eichin, R., Adelhelm, C., Blokhin, A. I., Forrest, R. A., Freiesleben, H., Kovalchuk, V. D., Markovskij, D. V., Seidel, K., Unholzer, S., Measurement and analysis of radioactivity induced in CuCrZr by D–T neutrons – Journal of Nuclear Materials, p. 1638–1642, 2004

- [51] Toivonen, A., Moilanen, P., Pyykkönen, M., Tähtinen, S., Rintamaa R., The feasibility of small size specimens for testing of environmentally assisted cracking of irradiated materials and of materials under irradiation in reactor core Nuclear Engineering and Design 309–316 1999
- [52] Fabritsiev, S. A., Pokrovsky, A. S., Zinkle, S. J., Edwards D. J., Low-temperature radiation embrittlement of copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 513-518, 1996
- [53] Kalinin, G. M., Artyugin, A. S., Yvseev, M. V., Shushlebin V. V., Sinelnikov L. P., Strebkov, Y. S., The effect of irradiation on tensile properties and fracture toughness of CuCrZr and CuCrNiSi alloys – Journal of Nuclear Materials, 2011 (em impressão)
- [54] Edward, D. J., Singh, B. N., Xu, Q., Toft, P., Post-irradiation annealing of neutron irradiated CuCrZr – Journal of Nuclear Materials, p. 439–443, 2002
- [55] Fabritsiev, S. A., Pokrovsky A. S., Effect of high doses of neutron irradiation on physico-mechanical properties of copper alloys for ITER applications – Fusion Engineering and Design, p. 19–34, 2005
- [56] Eldrup, M., Singh B. N., Influence of composition, heat treatment and neutron irradiation on the electrical conductivity of copper alloys – Journal of Nuclear Materials 1022-1027, 1998
- [57] Fabritsiev, S.,A., Pokrovsky, A. S., The effect of neutron irradiation on the electrical resistivity of high-strength copper alloys – Journal of Nuclear Materials, p. 239-249, 1997
- [58] Singh, B. N., Edwards,D. J., Eldrup, M., Toft, P., Effect of bonding and bakeout thermal cycles on the properties of copper alloys irradiated at 350°C – Journal of Nuclear Materials, v. 295, n. 1, p. 1-15, may 2001

- [59] Edwards, D.J., Singh, B.N., Toft, P., Eldrup, M., The effect of bonding and bakeout thermal cycles on the properties of copper alloys irradiated at 100°C – Journal of Nuclear Materials, p. 978-984, 1998
- [60] Vuolo, J. H., Fundamentos da teoria de erros – 2ª edição revista e ampliada, 3ª reimpressão, editora Edgard Blücher Ltda, 1996
- [61] Morita, T., Assunção, R. M. V., Manual de soluções, reagentes e solventes, preparação – padronização – purificação, Ed. Edgard Blücher Ltda 1972, 2ª Edição, 5ª reimpressão 1987.
- [62] Norma ASTM – Designação: E 92 – 82 (Reaprovada 1997), Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials – revisada em abril de 2000
- [63] Souza, S. A., Ensaios mecânicos de materiais metálicos – fundamentos teóricos e práticos, Ed Edgard Blücher Ltda, 5ª Edição 1982, 10ª edição 2009.
- [64] Dieter, G. E., Mechanical Metallurgy, Ed. McGraw Hill International Editions – Materials Science and Engineering Series, 3ª edição, 1ª impressão 1986
- [65] Norma ASTM – Designação: E 8M – 00 Metrica, Standard Test Method for Tension Testing of Metallic Materials [Metrica] – revisada em abril de 2000
- [66] Vlack, L. H. van, Princípios de ciência dos Materiais, Ed. Edgard Blücher, 1970, 4ª reimpressão 1977, cap. 12 Estabilidade dos materiais nas condições de serviço – oxidação, p. 345-348
- [67] Roberts. W., Lenasson, C. G., Bergström, Y., A reassessment of the critical strain associated with dynamic strain ageing (portevin-le chatelier effect) in f.c.c. substitutional alloys – Scripta Metallurgica v. 7, p. 395-400, 1973

- [68] Chen, M. C., Chen, L. H., Luit, S., Analysis on the critical strain associated with the onset of Portevin-Le Chatelier effect of substitutional f.c.c. alloys – *Acta metall, mater.* v. 40, n. 9, p. 2433-2438, 1992
- [69] Ozgowicz, W., Ozgowicz, E. K., Grzegorzczak, B., The influence of the temperature of tensile test on the structure and plastic properties of copper alloy type CuCr1Zr – *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* v. 29,n. 2, ago. 2008
- [70] Ozgowicz, W., Grzegorzczak, B., Analysis of the Portevin - Le Chatelier effect in tin bronzes at elevated temperatures – *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v. 31, n. 2, dez. 2008
- [71] Balík, J., The onset of Portevin–LeChatelier instabilities in tensile testing – *Materials Science and Engineering A316*, p. 102–108, 2001
- [72] Bharathi, M.S., Rajesh, S., Ananthakrishna, G., A dynamical model for the Portevin–Le Chatelier bands – *Scripta Materialia* v. 48, p. 1355–1360, 2003
- [73] Cheng, X-M., Morris, J. G., THE ANISOTROPY OF THE PORTEVIN-LE CHATELIER EFFECT IN ALUMINUM ALLOYS – *Scripta Materialia*, v 43, p. 651–658, 2000
- [74] Mizera, J., Kurzydłowski, K. J., On the anisotropy of the Portevin- Le Chatelier plastic instabilities in Al-Li-Cu-Zr alloy – *Scripta Materialia*, v. 45, p. 801-806, 2001
- [75] Hähner, P., ON THE CRITICAL CONDITIONS OF THE PORTEVIN-LE CHATELIER EFFECT – *Acta Metallurgica.* v. 45, n. 9, p. 3695-3707, 1997
- [76] McCormick, P. G., Ling, C. P., Numerical modelling of the portevin-le chatelier effect – *Acta Metallurgica materialia.* v. 43, n. 5, p. 1969-1977, 1995

- [77] Peter H., Rizzi, E., On the kinematics of Portevin–Le Chatelier bands: theoretical and numerical modeling – *Acta Materialia*, v.51, p. 3385–3397, (2003)
- [78] Wu, X., Fan, J., Jiang, H., Zhang, Q., Chen, X., Chen, Z., Jiang, Z., Three types of Portevin–Le Chatelier effects: Experiment and modeling – *Acta Materialia*, v. 55, p. 2219–2228, 2007