AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS À BASE DE COBRE REFORÇADOS COM ALUMINA E CÉRIA

Daniela Passarelo Moura da Fonseca

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

Orientador:
Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade De São Paulo

PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS À BASE DE COBRE REFORÇADOS COM ALUMINA E CÉRIA

Daniela Passarelo Moura da Fonseca

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

Orientador:
Prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

Versão Corrigida

São Paulo
2018

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, colega de profissão e grande amigo prof. Dr. Waldemar Alfredo Monteiro por todo conhecimento, paciência, ajuda, incentivo e confiança. Uma inspiração de amor à profissão e de simplicidade e solidariedade todos os colegas de trabalho e alunos.

Ao Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade e Dra. Raquel de Moraes Lobo pela troca de experiência e conhecimento e pelos diversos momentos de apoio e incentivo.

Ao Dr. Antonio Augusto Couto, Dr. Nelson Batista de Lima e Dra. Larissa Otubo pelo tempo e atenção na ajuda de resolução de problemas e interpretação de resultados.

Ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela infraestrutura e recursos humanos para o desenvolvimento deste trabalho e aos técnicos Yone V. França, Marilene Morelli Serna, Thiago dos Santos Ferreira, Glauson Aparecido Ferreira, Nildemar Aparecido Messias, Rene Ramos de Oliveira e Marcos Yovanovich por toda atenção nas análises. Em especial, ao Laboratório de Metalurgia do Pó e Soldagem, ao Dr. Maurício David M. Neves e ao Me. Luis Carlos Elias da Silva pelo espaço cedido e pela assistência e orientação.

Ao Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN e ao Dr. Fabio Coral Fonseca por ceder gentilmente o tempo de uso do microscópio e ao Dr. João Coutinho Ferreira por realizar as análises com tanta paciência e zelo.

Ao Centro de Combustível Nuclear (CCN) do IPEN por ceder o espaço para realização do peneiramento e moagem dos pós, e ao técnico Edvaldo Dal Vechio pelo auxílio e atenção durante estes procedimentos.

Ao Dr. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo e Ms. Julio Cesar Spadotto pelas contribuições ao trabalho durante o 26° Congresso Brasileiro de Microscopia e pela realização das análises de microscopia.

Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP e a Dra. Maria Cecília Salvadori pelas análises de AFM/KFM.

Ao Eng°. Aurelio Franklin Martins Cavalcante e à Paranapanema S.A. pela gentileza em possibilitar a utilização do equipamento para as medidas de condutividade elétrica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus colegas do CCTM Igor Colado Porto Martins, Marcello Vertamatti Mergulhão, Louise Fernanda Rodrigues Oliveira e Cristiano Cardoso por todo auxílio, amizade e contribuições para este trabalho.

Aos meus pais, familiares e amigos que, às vezes, mesmo sem nem entender muito bem do que se tratava meu projeto, me apoiaram simplesmente por puro afeto e carinho. Vocês tiveram a grande contribuição de oferecer momentos de alegria e descontração em meio a tantos desafios e tensões do dia a dia de trabalho.

Por fim, ao meu melhor amigo, esposo e também amante da área de Materiais Renan Augusto Francisco Dias por todo incentivo, carinho, broncas, consolo e ajuda. Sua parceria incondicional e genuína torna minha vida mais especial, pessoal e profissionalmente.

"Se você quer ir rápido, vá sozinho.
Se quiser ir longe, vá acompanhado" – Provérbio africano

RESUMO

FONSECA, Daniela P. M. ***Processamento, microestrutura e propriedades de compósitos à base de cobre reforçados com alumina e céria***. 2018. 136 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Compósitos de matriz metálica combinam diferentes classes de materiais a fim de obter novas propriedades, superiores às dos materiais originais. A adição de partículas cerâmicas (reforço) em ligas de cobre pode melhorar suas propriedades mecânicas sem gerar grande perda na condutividade elétrica. Este trabalho teve como objetivo processar e estudar a microestrutura e propriedades (condutividade elétrica, dureza e fratura) de compósitos à base de cobre reforçados com alumina e céria. As amostras foram processadas pela técnica de metalurgia do pó: pesagem, mistura (sem bolas por 30min a 46 rpm), compactação (uniaxial à frio com pressão de 1080 Mpa por 10s) e sinterização (800°C por 6h sob vácuo de 10^{-5} torr). As análises de MO, MEV, EDS e DRX (com refinamento Rietveld) indicaram boa coalescência das partículas, formando superfície continua e com baixa porosidade. A alumina formou regiões aglomeradas da ordem de 20 µm, a céria ficou finamente dispersa nos contornos de grão do cobre com algumas regiões aglomeradas, o cromo formou regiões de cerca de 100 µm e não teve distribuição completamente uniforme ao longo da matriz, a prata formou solução sólida com o cobre e, durante o resfriamento lento, formou precipitados menores do que 5 µm uniformemente dispersos no interior dos grãos de cobre. Os compósitos apresentaram condutividade elétrica entre 15 e 40 %IACS, dureza entre 62 e 88 HV_5 e as fractografias apresentaram fratura mista e regiões indicando boa adesão matriz-reforço. Em relação ao cobre puro, foi observado efetivo aumento na dureza (cerca de 2x), porém, em todos os compósitos, o acréscimo da fase cerâmica acarretou na diminuição da condutividade elétrica. Os compósitos de Cu-8%(Al_2O_3, CeO_2) foram os que apresentaram melhor equilíbrio entre essas duas propriedades, com condutividade de 40 e 38 %IACS e dureza de 63 e 69 HV_5.

Palavras-chave: cobre, compósito de matriz metálica, alumina, céria, microestrutura, condutividade elétrica, dureza, fratura.

ABSTRACT

FONSECA, Daniela P. M. ***Processing, microstructure and properties of the copper-based composites reinforced with alumina and ceria***. 2018. 136 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Metal matrix composites combine different classes of materials to obtain new properties, superior to those of the original materials. The addition of ceramic particles (reinforcement) in copper alloys could improve their mechanical properties without generating great loss in electrical conductivity. The aim of this work was to process and study the microstructure and properties (electrical conductivity, hardness and fracture) of copper-based composites reinforced with alumina and ceria. The samples were processed by the powder metallurgy technique: weighing, blending (no balls for 30 min at 46 rpm), compaction (cold uniaxial at 1080 MPa for 10s) and sintering (800°C for 6 h under vacuum of 10^{-5} torr). Analysis of OM, SEM, EDS and XRD (with Rietveld refinement) indicated good coalescence of the particles, forming continuous surface with low porosity. The alumina formed agglomerated regions with approximately 20 µm, the ceria was finely dispersed in the grain boundary of the copper with some agglomerated regions, the chromium formed regions of about 100 µm and have a non-uniform distribution throughout the matrix, the silver formed solid solution with copper and, during slow cooling, formed precipitates smaller than 5 µm, uniformly dispersed inside the copper grains. The composites presented electrical conductivity between 15 and 40 %IACS, hardness between 62 and 88 HV_5 and the fractographs presented mixed fracture and regions indicating good matrix-reinforcement adhesion. In relation to pure copper, it was observed an increase in hardness (about 2x), however, in all the composites, the increase of the ceramic content led to a decrease in the electrical conductivity. The Cu-8%(Al_2O_3, CeO_2) composites showed the best balance between these two properties, with conductivity of 40 and 38 %IACS and hardness of 63 and 69 HV_5.

Key words: copper, metal matrix composite, alumina, ceria, microstructure, electrical conductivity, hardness, fracture.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições dos compósitos.....20

Tabela 2 – Valores de dureza, resistência à tração e condutividade elétrica de ligas Cu-Cr com adição de Ag.....26

Tabela 3 – Valores de resistência à tração e condutividade elétrica de ligas Cu-Ag com adição de Cr.....26

Tabela 4 – Valores dureza e condutividade elétrica de ligas Cu-Cr-Ag-Al_2O_3 27

Tabela 5 – Valores de dureza e condutividade elétrica de compósito Cu-Al_2O_3...27

Tabela 6 – Valores dureza e condutividade elétrica de ligas Cu-Cr-Ag-Al_2O_3 29

Tabela 7 – Nomenclatura e composição dos compósitos.....49

Tabela 8 – Informações técnicas disponíveis dos pós de partida.....51

Tabela 9 – Fichas do ICDD e fichas ICSD utilizadas neste trabalho.....54

Tabela 10 – Etapas de preparação metalográfica.....60

Tabela 11 – Valores de condutividade elétrica das leituras de cada medição das amostras do compósito A848.....63

Tabela 12 – Valores de dureza das indentações de cada amostra do compósito A848.....64

Tabela 13 – Massa do pó de alumina retida em cada peneira.....67

Tabela 14 – Massa do pó de cromo retida em cada peneira 69

Tabela 15 – Comparação entre os valores de parâmetros de rede da célula unitária do arquivo .cif com os resultados obtidos do refinamento das fases dos pós.....80

Tabela 16 – Tamanho médio de cristalito das fases dos pós de partida.....80

Tabela 17 – Densidade teórica dos compósitos reforçados com alumina 81

Tabela 18 – Densidade teórica dos compósitos reforçados com céria 82

Tabela 19 – Densidade teórica, volumétrica e relativa de cada compósito a verde e sinterizado.....84

Tabela 20 – Quantificação de fases, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos compósitos A848, A488, A8 e A20.....96

Tabela 21 – Quantificação de fases, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos compósitos C848, C488, C8 e C20.....106

Tabela 22 – Condutividade elétrica absoluta e relativa de cada compósito.....113

Tabela 23 – Dureza Vickers absoluta e relativa de cada compósito.....114

Tabela 24 – Tamanho médio de cristalito das fases presentes nos compósitos 120

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Técnicas de fabricação de MMCs nos últimos 10 anos 19

Figura 2 – Diagrama de fase Cu-Cr 22

Figura 3 – Diagrama de fase Cu-Ag.....24

Figura 4 – Diagrama de fase Cr-Ag 25

Figura 5 – Densidade relativa e dureza dos compósitos estudados por PANDA et al. (2014).....28

Figura 6 – Classificação dos compósitos quanto ao formato do reforço 31

Figura 7 – Distribuição da tensão térmica de um MMC particulado com $\alpha_m > \alpha_p$, durante o resfriamento 33

Figura 8 – Modelo de Orowan do endurecimento por precipitação.....37

Figura 9 - Ilustração do indentador e da marca de indentação de um ensaio de dureza Vickers 39

Figura 10 – Ilustração dos dois tipos de fratura em MMC reforçado com partículas cerâmicas.....40

Figura 11 – Etapas do processamento por metalurgia do pó.....41

Figura 12 – Diversos formatos de partículas de pós e seus métodos de fabricação.....42

Figura 13 – Estágio inicial e final da sinterização, poros em preto.....44

Figura 14 – Fenômeno da densificação e crescimento durante a sinterização.....44

Figura 15 – Mecanismos de transporte de material 45

Figura 16 – Relação entre diagrama de fase e formação de fase de partículas de elementos diferentes durante a sinterização.....47

Figura 17 – Esquema representando a microestrutura de ligas ou compósitos....48

Figura 18 – Nomenclatura atribuída.....49

Figura 19 – Fluxograma das etapas e análises desenvolvidas no trabalho 50

Figura 20 – Esquema de preparação de amostra em pós para MEV 52

Figura 21 – Exemplo de como os pós eram acondicionados após a pesagem, amostra A488.....57

Figura 22 – Misturador e potes posicionados.....57

Figura 23 – Montagem da matriz 58

Figura 24 – Amostras a verde levadas ao forno.....59

Figura 25 – Amostra de cobre puro sinterizado, em escala real 59

Figura 26 – Imagem de MO de campo escuro da indentação com carga de 5 kgf, cobre puro.....64

Figura 27 – Ilustração das indentações na amostra do compósito C848.....64

Figura 28 – Etapas de fratura das amostras 65

Figura 29 – Amostras fraturadas preparadas para análise de MEV.....65

Figura 30 – Imagem de MEV do pó de alumina como recebido.....66

Figura 31 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina como recebido 66

Figura 32 – Imagem de MO de uma amostra teste do compósito A848 67

Figura 33 – Comparativo dos difratogramas do pó de alumina antes e depois da moagem 68

Figura 34 – Imagem de MEV do pó de cromo como recebido 68

Figura 35 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de cromo como recebido 69

Figura 36 – Imagem de MEV das partículas do pó de a) cobre, b) cromo e 70

Figura 37 – Imagem de MEV de alta resolução das partículas do pó de d) alumina e e) céria. Elétrons secundários, recobrimento com carbono 71

Figura 38 – Imagem, espectrograma e quantificação de fase de EDS do pó de a) cobre, b) cromo, c) prata, d) alumina e e) céria 72

Figura 39 – Imagem, espectrograma e quantificação de fase* de EDS do pó de cromo 73

Figura 40 – Imagem de MET das partículas do pó de alumina. Campo claro.....74

Figura 41 – Imagem de MET das partículas do pó de céria. a) Campo claro. b) Ampliação da região indicada na imagem a) detalhando os planos cristalinos das partículas. c) Campo escuro. d) Padrão de difração de elétrons da região a) 75

Figura 42 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de a) cobre, b) cromo e c) prata.....76

Figura 43 – Difratograma do pó de a) cobre, b) cromo, c) prata e d) céria com refinamento Rietveld 78

Figura 44 – Sequências de transformações térmicas da alumina à partir do hidróxido de alumínio 79

Figura 45 – Exemplo da mistura dos pós dos compósitos, a) A20 e b) C20.....81

Figura 46 – Exemplo de amostras dos compósitos A848, A488, C848 e C488 a) após a compactação e b) após sinterização 83

Figura 47 – Curva de sinterização do lote 1 e lote 2 83

Figura 48 – Densidade relativa de cada compósito a verde e sinterizado 85

Figura 49 – Curva do grau de homogeneização do cromo no cobre para composições com a) 4%massa de Cr e b) 8%massa de Cr 86

Figura 50 – Curva do grau de homogeneização da prata no cobre para composições com a) 4%massa de Ag e b) 8%massa de Ag 86

Figura 51 – Imagem de MO dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20....87

Figura 52 – Imagem de MEV do compósito A8 a verde na direção normal 88

Figura 53 – Imagem de MEV dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono .89

Figura 54 – A488, imagem de a) AFM em 3D na direção normal b) AFM na direção normal e 91

Figura 55 – A848, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase por EDS 91

Figura 56 – A488, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....92

Figura 57 – A8, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....92

Figura 58 – A20, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....93

Figura 59 – A848, simulação do mapeamento de raios X.....94

Figura 60 – A488, simulação do mapeamento de raios X.....94

Figura 61 – Difratograma de raios X com refinamento Rietveld dos compósitos ..95

Figura 62 – Imagem de MO dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 ...97

Figura 63 – Imagem de MEV dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono .98

Figura 64 – C848, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....100

Figura 65 – C488, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....101

Figura 66 – C8, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....101

Figura 67 – C20, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS.....102

Figura 68 – C848, simulação do mapeamento de raios X 103

Figura 69 – C488, simulação do mapeamento de raios X 103

Figura 70 – Difratograma de raios X com refinamento Rietveld dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal 104

Figura 71 – Detalhe do difratograma de raios X do compósito C20.....105

Figura 72 – Detalhe do difratograma de raios X da amostra de cobre puro.....105

Figura 73 – Imagem de MO dos compósitos na direção transversal. Como polida 107

Figura 74 – Imagem de MO dos compósitos a) A848 e b) C848 na direção normal. Como polida.....109

Figura 75 – A848, imagem de MEV na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono 109

Figura 76 – Imagem de MEV dos compósitos a) A488 e b) C488 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono 110

Figura 77 – C488, imagem de a) AFM em 3D na direção normal b) AFM na direção normal e c) KFM direção normal. Como polida, *scansize* de 25 µm 111

Figura 78 – Imagem de MO dos compósitos a) A488 e b) C488 na direção normal. Como polida.....112

Figura 79 – Condutividade elétrica absoluta e relativa[1] de cada compósito.....113

Figura 80 – Dureza Vickers absoluta e relativa[1] de cada compósito 115

Figura 81 – Macrografias da superfície de fratura dos compósitos.....116

Figura 82 – Fractografias dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção transversal. Elétrons secundários, recobrimento com carbono 117

Figura 83 – Fractografias dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção transversal. Elétrons secundários, recobrimento com carbono 118

Figura 84 – Fractografias dos compósitos a) A8 e b) C8 com maiores aumentos. 119

Figura 85 – Comparativo entre as microestruturas dos compósitos 119

Figura 86 – Deslocamento do pico 200 da fase de cobre do compósito a) A848 e b) C848 120

Figura 87 – Comparativo entre densidade relativa, condutividade elétrica e dureza dos compósitos 121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	*Atomic Force Microscopy* – Microscopia de Força Atômica
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
DRX	Difração de Raios X
ECA	*Electrically Conductive Adhesives* – Adesivos Eletricamente Condutores
ECAP	*Equal-Channel Angular Pressing* – Prensagem Angular por Canal com Secção Transversal Constante
EDS	*Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de Energia Dispersiva
FEG	*Field Emission Gun* – Feixe de Emissão de Campo
IACS	*International Annealed Copper Standard*
KFM	*Kelvin Force Microscopy* – Microscopia de Força Kelvin
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MMC	*Metal Matrix Composite* – Compósitos de Matriz Metálica
MO	Microscopia Óptica
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells – Célula a Combustível de Óxido Sólido
WDS	*Wavelength Dispersive Spectrometry* – Espectroscopia Dispersiva por Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 18
1.1 Objetivos 21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22
2.1 Ligas Cu-Cr-Ag 22
2.2 MMC à base de cobre 27
2.3 MMC 30
2.3.1 Tensões térmicas em compósitos 32
2.3.2 Mecanismos de endurecimento 34
2.3.3 Condutividade elétrica 37
2.3.4 Dureza 38
2.3.5 Fratura 40
2.4 Metalurgia do pó 41
2.4.1 Compactação 42
2.4.2 Sinterização no estado sólido 43
2.4.3 Duas ou mais fases 46
3 MATERIAIS E MÉTODOS 49
3.1 Caracterização dos pós 51
3.1.1 MEV/EDS 52
3.1.2 MET 52
3.1.3 Distribuição de tamanho de partícula 53
3.1.4 Difração de raios X 53
3.2 Processamento das amostras 54
3.2.1 Pesagem 56
3.2.2 Mistura 57
3.2.3 Compactação 58
3.2.4 Sinterização 58
3.3 Microestrutura e microanálise 60
3.3.1 Metalografia 60
3.3.2 Microscopia Óptica 61
3.3.3 MEV 61
3.3.4 AFM/KFM 61

3.3.5 Difração de raios X 62
3.4 Propriedades 62
3.4.1 Condutividade elétrica 63
3.4.2 Dureza Vickers 63
3.4.3 Fratura 65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 66
4.1 Tratamento dos pós 66
4.1.1 Tratamento pó de alumina 66
4.1.2 Tratamento pó de cromo 68
4.2 Caracterização dos pós 69
4.2.1 MEV 69
4.2.2 EDS 71
4.2.3 MET 74
4.2.4 Distribuição de tamanho de partícula 75
4.2.5 Difração de raios X 77
4.3 Processamento das amostras 81
4.4 Microestrutura e microanálise 86
4.4.1 Compósitos reforçados com alumina 86
4.4.2 Compósitos reforçados com céria 97
4.4.3 Direção transversal 106
4.4.4 Fase de cromo 108
4.4.5 Fase de prata 110
4.5 Propriedades 112
4.5.1 Condutividade elétrica 112
4.5.2 Dureza 114
4.5.3 Fractografia 115
4.6 Comparativo entre os compósitos 119
5 CONCLUSÕES 123
6 TRABALHOS FUTUROS 125
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 126

1 INTRODUÇÃO

O cobre é o metal mais antigo conhecido pelo homem, desde cerca de 4 mil anos A.C., sua descoberta e utilização se tornou um marco da evolução da humanidade, denominado Idade Cobre ou Período Calcolítico. Nos séculos XX e XXI, sua importância industrial aumentou devido à combinação com outros elementos na formação de novos materiais (NAVARRO, 2006; ASM International, 2001a).

O cobre é utilizado por suas boas propriedades físicas (alta condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão) e econômicas (facilidade de fabricação, baixo custo de matéria prima e reciclagem). No entanto, metais puros de alta condutividade elétrica como o cobre, prata e alumínio são muito dúcteis e, para muitas aplicações, é requerido simultaneamente alta condutividade elétrica e alta resistência mecânica (LU et al., 2004; ASM International, 2001a; RAABE et al., 2000).

O aumento da resistência mecânica do cobre pode ocorrer por encruamento, refinamento de grão, adição de elementos de liga formando solução sólida, envelhecimento de ligas (endurecimento por precipitação) e adição de fase de reforço. Todos esses mecanismos são baseados em introduzir defeitos (discordâncias, contorno de grão, defeitos pontuais, segundas fases), o que aumenta também a dispersão da nuvem de elétrons diminuindo a condutividade elétrica do material (LU et al., 2004). Ligas de Cu-Be são muito usadas por seu equilíbrio entre resistência mecânica e condutividade elétrica, no entanto, materiais alternativos se tornaram necessários devido a regulamentações ambientais quanto ao uso do berílio (MIURA et al., 2001).

Estudos de ligas ternárias de Cu-Cr-Ag indicaram que a prata contribui para o aumento da resistência mecânica sem influenciar muito na condutividade, e que o cromo contribui para o aumento da resistência mecânica, porém, diminui um pouco a condutividade (LIU et al., 2010; LIU et al., 2012; ZHANG e MENG, 2003). Apesar do bom comportamento mecânico e elétrico dessas ligas de cobre endurecidas por solução sólida e envelhecimento, a altas temperaturas (acima de

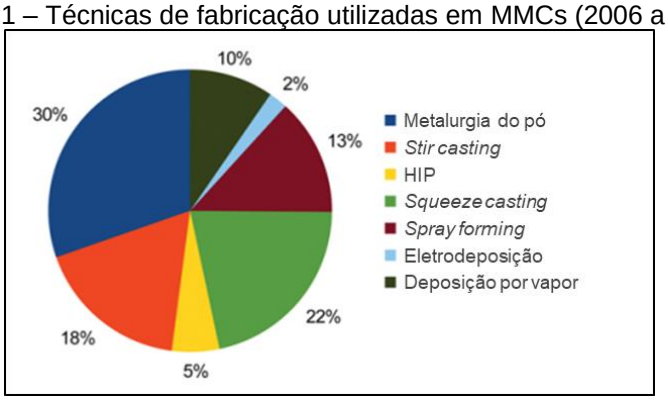
500°C) o aumento da recristalização pode causar a deterioração destas propriedades (RAJKOVIC et al., 2014).

Metal Matrix Composites (MMCs – Compósitos de Matriz Metálica) têm sido amplamente estudados, eles combinam materiais metálicos e cerâmicos a fim de obter novas propriedades, superiores às dos materiais originais (DASH et al., 2012). A adição de partículas cerâmicas em ligas de cobre pode aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste sem causar grande perda na estabilidade térmica[1] e condutividade elétrica (YOUSIF et al., 2003; TRIANTOU et al., 2015; ZHANG et al., 2017).

Alumina e céria são óxidos com boas propriedades física e química individualmente e ambas podem ser utilizadas eficazmente como reforço em compósitos à base de cobre ou ligas de cobre. Estudos com compósitos à base de cobre, reforçadas com alumina/céria têm apresentado bons valores de dureza (acima de 1000 MPa) e condutividade elétrica mediana (~40 %IACS).

Esses tipos de compósitos têm sido processados por diversas técnicas e suas variações, dentre elas fundição (*squeeze* e *stir*), *spray forming*, oxidação interna, laminação acumulativa, moagem, solidificação rápida, síntese química, *friction stir* e metalurgia do pó (JAMAATI e TOROGHINEJAD, 2010; LEE et al., 2001; TRIANTOU et al., 2015; DINAHARANA et al., 2016; TAYLOR, 2000). Na Figura 1 são apresentadas as técnicas de fabricação de compósitos de matriz metálica que têm sido utilizadas entre 2006 a 2016, a metalurgia do pó foi a mais empregada.

Figura 1 – Técnicas de fabricação utilizadas em MMCs (2006 a 2016)



Fonte: BAINS et al., 2016 (adaptado).

[1]Estabilidade térmica é definida como a maior temperatura que a liga ou compósito suporta sem diminuir mais de 15% da dureza inicial (SRPS Standard apud JOVANOVIĆ et al., 2014, p. 213). SRPS Standard, SRPS C.H.3, 074.

O processamento por metalurgia do pó pode diminuir o problema de distribuição não uniforme das partículas de cerâmica, comumente observado em técnicas como fundição e oxidação interna. Além disso, essa técnica tem como vantagem o baixo custo de produção em massa, a fabricação de peça de formato complexo e a precisão dimensional (RAJKOVIC et al., 2010; MOUSTAFA et al., 2002; ASM International, 1998).

Devido às suas propriedades, estes compósitos podem ser utilizados em dispositivos elétricos e eletrônicos que sofrem alta solicitação mecânica ou que requerem estabilidade química com o aumento da temperatura, como cabos de aplicações aeroespaciais, contatos elétricos e contatos elétricos deslizantes, interruptores de transferência, sistema de coleta de sobrecarga de corrente de ferrovia, circuitos eletrônicos e eletrodos de soldagem resistentes (RAAEBE et al., 2010; ZHOU et al., 2009; JAMAATI e TOROGHINEJAD, 2010; RAJKOVIC et al., 2010; MANGAM et al., 2010).

A fim de contribuir à pesquisa de ligas de cobre com alta resistência mecânica e condutividade elétrica, aumentando cada vez mais o uso do cobre e suas ligas na indústria e, consequentemente, na sociedade, foi estudado neste trabalho compósitos à base de cobre reforçados com alumina e céria, conforme composições apresentadas na Tabela 1, processados a partir de pós comerciais pela técnica de metalurgia do pó.

Tabela 1 – Composições dos compósitos

Material cerâmico	Composição (%massa)
Alumina	80% Cu - 8% Cr - 4% Ag - 8% Al_2O_3
	80% Cu - 4% Cr - 8% Ag - 8% Al_2O_3
	92% Cu - 8% Al_2O_3
	80% Cu - 20% Al_2O_3
Céria	80% Cu - 8% Cr - 4% Ag - 8% CeO_2
	80% Cu - 4% Cr - 8% Ag - 8% CeO_2
	92% Cu - 8% CeO_2
	80% Cu - 20% CeO_2

Fonte: autor da dissertação.

1.1 Objetivos

Caracterizar matéria prima, processar por metalurgia do pó e estudar a microestrutura e propriedades (condutividade elétrica, dureza e fratura) de compósitos à base de cobre reforçados com alumina e céria.

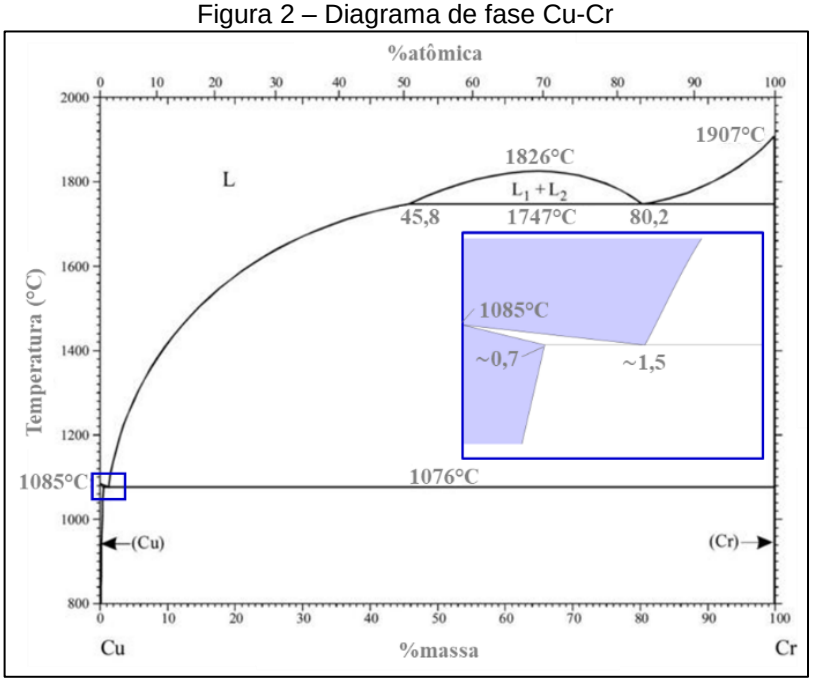
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas Cu-Cr-Ag

Ligas binárias de cobre endurecidas por solução sólida têm sido extensivamente estudadas a fim de melhorar as propriedades mecânicas do cobre mantendo sua boa condutividade elétrica. Ligas ternárias como Cu-Cr-Zr, Cu-Cr-Nb, Cu-Nb-Ag, Cu-Ag-Zr e Cu-Cr-Ag também sido estudadas a fim de aprimorar essas propriedades e reduzir custo. A física dos mecanismos de endurecimento das ligas ternárias é essencialmente a mesma das ligas binárias: refino de grão ou solução sólida e envelhecimento (RAABE et al., 2000; LIU et al., 2010).

Cobre e cromo formam um sistema eutético, conforme mostrado no diagrama de fases da Figura 2, a baixa solubilidade entres os elementos resulta em uma área extremamente pequena de solução sólida sendo o limite de solubilidade do cromo (CCC) no cobre (CFC) de aproximadamente 0,7%massaCr à 1076°C. A reação eutética ($L \leftrightarrow \alpha_{Cr} + \beta_{Cu}$) ocorre em aproximadamente 1,5%massa Cr à 1076°C (RAABE et al., 2000; DAMMSCHRÖDER et al., 2009).

Figura 2 – Diagrama de fase Cu-Cr



Fonte: ZENG e HÄMÄLÄINEN[2], 1995 apud ASM International, 2011.
ZHOU et al.[3], 2011 apud ASM International, 2016 (adaptado).

[2] ZENG, K.; HÄMÄLÄINEN, M. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., Vol. 19, 1995, p 93-104.
[3] ZHOU, Z.M.; GAO, J.; LI, F.; WANG, Y.P.; KOLBE, M. J. Mater. Sci., Vol 46, 2011, p 7039–7045.

As ligas Cu-Cr podem ser endurecidas utilizando concentrações iniciais ou intermediarias de Cr e posterior tratamento térmico de envelhecimento, o aumento da resistência mecânica ocorre em temperaturas entre 943°C e 1043°C (RAABE et al., 2000). Abaixo de 1000°C a solubilidade de um elemento no outro é muito baixa e chega próximo de zero à temperatura ambiente.

Segundo ISLAMGALIEV et al. (2014), ligas Cu-Cr podem apresentar, de acordo com o processamento e tratamento térmico, resistência à tração de 450-500 MPa, condutividade elétrica de 75-85% IACS e estabilidade térmica até 450°C. Os mesmos autores trabalharam com liga de Cu-Cr com deformação plástica severa e precipitação de Cr e obtiveram resistência à tração de 790-840 MPa, condutividade elétrica de 81-85% IACS e estabilidade térmica até 500°C.

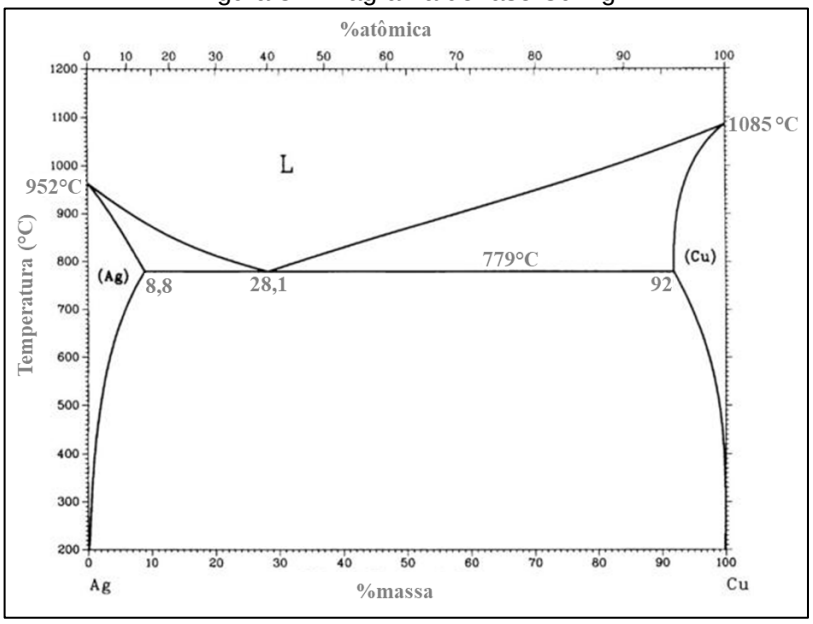
PROSVIRYAKOV e BAZLOV (2016) estudaram ligas de Cu-Cr processadas por moagem de alta energia por 1h, compactados à quente a 760 MPa, 650°C por 20min, com concentrações de cromo de 20%, 30% 40% e 50%. As ligas apresentaram aumento linear da dureza e diminuição linear da condutividade, para a liga Cu-20%Cr[4] foi observado aumento de 53% na dureza e diminuição de 42% na condutividade elétrica, em relação à amostra de cobre puro.

GOTKHINDIKAR et al. (2018) estudaram liga de Cu-30%Cr processada por metalurgia do pó a 1050°C por 40min, foi observado dureza de 48 HB e condutividade elétrica de 38% IACS.

Cobre e prata também formam um sistema eutético, conforme mostrado na Figura 3 a solubilidade máxima de prata no cobre é 8%massa à 779°C. A reação eutética ($L \leftrightarrow \alpha_{Ag} + \beta_{Cu}$) ocorre em aproximadamente 72%massaAg à 779°C. Trabalhos anteriores em ligas Cu-Ag com concentrações acima do limite de solubilidade da Ag observaram formação de duas fases: uma de solução sólida rica em Cu e outra eutética de Cu-Ag (RAABE et al., 2000). Segundo ZUO et al. (2014), trabalhos anteriores com ligas Cu-Ag observaram alta resistência mecânica para microestruturas de composições hipereutéticas de cobre.

[4]Quando não especificadas, as porcentagens utilizadas nas descrições das ligas ou compósitos deste trabalho se referem à porcentagem em massa.

Figura 3 – Diagrama de fase Cu-Ag



Fonte: SUBRAMANIAN e PEREPEZKO[5], 1994 apud ASM International, 2016 (adaptado).

HO et al., 2010 estudaram adesivos eletricamente condutores (*Electrically Conductive Adhesives* – ECA) preenchidos com cobre e ligas binárias de cobre. Em comparação com as ligas Cu-Ge, Cu-Mg e Cu-Zn, a liga Cu-Ag apresentou maior condutividade elétrica e maior estabilidade a altas temperaturas (124°C por 1000h em ar).

YAO et al. (2012) estudaram liga Cu-12%Ag recozida à 450°C e à 700°C e resfriada rapidamente a fim de estudar a influência dos precipitados de prata em suas propriedades. A liga envelhecida à 450°C teve maior densidade de precipitados e apresentou maior resistência à tração e menor condutividade elétrica. Maior quantidade de precipitados faz com que se tenha mais regiões de interface Cu-Ag, essas regiões podem significantemente bloquear o movimento de discordâncias mas aumentam o espalhamento de elétrons.

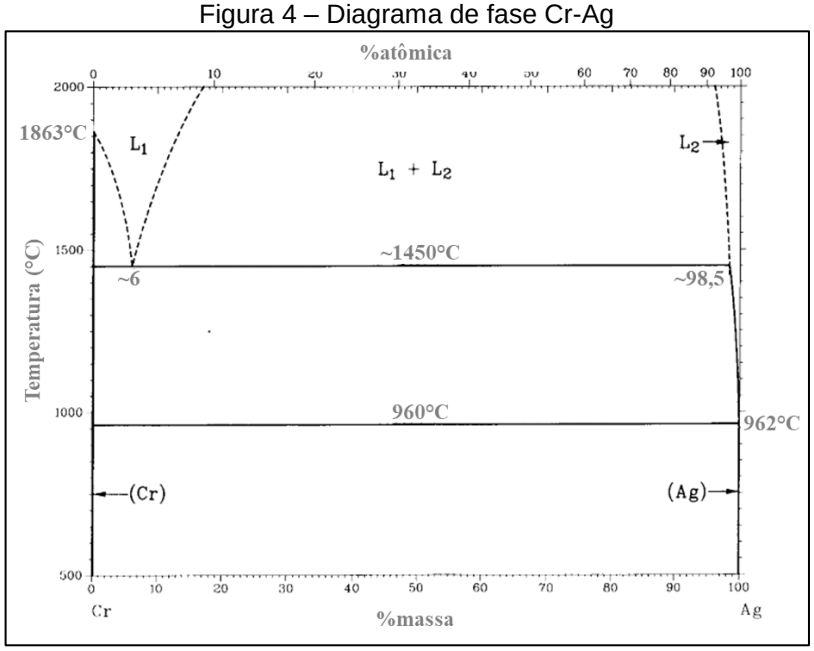
ZHAO et al. (2016) estudaram liga comercial de Cu-8%Ag envelhecida a 680°C por 2h. Em relação à microestrutura observaram formação de solução sólida e precipitação de prata nos contornos e dentro de grãos de cobre, em relação às propriedades físicas observaram aumento de 6% na dureza e de 7% na condutividade elétrica, comparada à liga como recebida. A boa resistência mecânica e condutividade elétrica de ligas de Cu-Ag com baixo teor de Ag

[5]SUBRAMANIAN, P.R.; PEREPEZKO, J.H. Phase Diagrams of Binary Copper Alloys, P.R. Subramanian, D.J. Chakrabarti, and D.E. Laughlin, Ed., ASM International, 1994.

dependem principalmente dos precipitados de prata, que atuam como barreiras de discordâncias (BAO et al., 2016).

Cromo e prata, conforme diagrama de fase mostrado na Figura 4, são imiscíveis tanto no estado liquido quanto no estado sólido e não há fase intermediária entre eles no intervalo de temperatura de 500 a 2000°C.

Figura 4 – Diagrama de fase Cr-Ag



Fonte: VENKATRAMAN e NEUMANN, 1990 (adaptado).

Na Tabela 2 são apresentados alguns autores que estudaram ligas de Cu-Cr com acréscimo de Ag. Todos os trabalhos observaram aumento de resistência mecânica com a adição de prata, XU et al. (2018) tiveram o aumento mais significativo: 32% na dureza e 25% na resistência à tração. Em relação à condutividade elétrica, WATANABE et al. (2008) e XU et al. (2018) observaram diminuição de 2% e 4% com a adição de prata, no entanto, LIU et al. (2010) observaram aumento de 3%.

A divergência entre os trabalhos quanto a influência da prata pode se dar por diversos fatores como microestrutura, tratamentos térmicos, concentrações de cromo e de prata, cálculo da condutividade ou variação estatística entre os valores medidos. WATANABE et al. (2008) e LIU et al. (2010) calcularam a condutividade a partir de medidas de resistividade e não apresentaram barra de erro em seus gráficos.

Tabela 2 – Valores de dureza, resistência à tração e condutividade elétrica de ligas Cu-Cr com adição de Ag

Autor	Composição	Dureza (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Condutividade elétrica (%IACS)
WATANABE et al., 2008 [1]	Cu-0,5%Cr	1579	440	97
	Cu-0,5%Cr-0,1%Ag	1657	500	95
Xu et al., 2018 [2]	Cu-1%Cr	1530	$433{,}9^{+6{,}2}_{-7{,}1}$	$85{,}5^{+1{,}3}_{-0{,}8}$
	Cu-1%Cr-0,4%Ag	2020	$541{,}4^{+13{,}3}_{-14{,}8}$	$83{,}2^{+3{,}1}_{-0{,}8}$
LIU et al., 2010 [3]	Cu-7%Cr	–	600	74
	Cu-7%Cr-0,07%Ag	–	640	76,5

[1]Ligas laminadas à frio com 80% de diminuição de espessura e envelhecidas à 500°C por ~16min
[2]Ligas laminadas à frio com 95% de diminuição de espessura e envelhecidas à 400°C por 90min
[3]Ligas trefiladas com tensão de trefilação η ~ 4, onde $\eta = \ln\left(\frac{\text{área da secção transversal inicial}}{\text{área da secção transversal final}}\right)$
Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 3 são apresentados alguns autores que estudaram ligas de Cu-Ag com acréscimo de Cr. Os resultados obtidos por LIU et al. (2012) e ZHANG e MENG (2003) indicaram que o cromo aumentou em 7% e 10% a resistência mecânica e diminuiu em 30% e 15% a condutividade elétrica da liga Cu-6%Ag. O primeiro grupo, ao acrescentar 0,5%Cr, teve aumento da resistência mecânica na mesma ordem de grandeza do segundo grupo, que acrescentou 1%Cr, no entanto, a queda da condutividade elétrica do primeiro foi mais acentuada.

Tabela 3 – Valores de resistência à tração e condutividade elétrica de ligas Cu-Ag com adição de Cr

Autor	Composição	Resistência à tração (MPa)	Condutividade elétrica (%IACS)
LIU et al., 2012 [1]	Cu-6%Ag	840	80
	Cu-6%Ag-0,5%Cr	900	56
ZHANG e MENG, 2003 [1]	Cu-6%Ag	900	77,5
	Cu-6%Ag-1%Cr	990	66

[1]Ligas trefiladas com tensão de trefilação η ~ 4, onde $\eta = \ln\left(\frac{\text{área da secção transversal inicial}}{\text{área da secção transversal final}}\right)$
Fonte: autor da dissertação.

JIA et al. (2006) trabalharam com liga fundida de Cu-0,3%Cr-0,1%Ag variando tempo e temperatura de envelhecimento. Os valores otimizados de resistência mecânica e condutividade elétrica, simultaneamente, foram obtidos para envelhecimento à 450°C por 4h, com dureza de 1412 MPa, resistência à tração de 485 MPa e condutividade de 82% IACS.

2.2 MMC à base de cobre

MMCs à base de cobre têm sido estudados também com o propósito de se obter propriedades mecânicas superiores. A alumina, por ser um material cerâmico relativamente barato e acessível, tem sido utilizada como material de reforço em muitos trabalhos.

BERA et al. (2012) estudaram compósitos Cu-Cr-Ag-Al_2O_3 processados por moagem de alta energia e sinterização de alta pressão uniaxial a 800°C e 8 GPa por 1min, Tabela 4. O processamento permitiu que os compósitos atingissem densidade relativa de 96%, gerando altos valores de dureza (superiores aos demais trabalhos aqui referenciados). Além disso, o acréscimo da alumina na liga Cu-Cr-Ag aumentou sua dureza em mais de 50% sem diminuir muito sua condutividade elétrica.

Tabela 4 – Valores dureza e condutividade elétrica de ligas Cu-Cr-Ag-Al_2O_3

Autor	Composição	Dureza (MPa)	Condutividade elétrica (%IACS)
BERA et al., 2012	Cu-4,5%Cr-3%Ag	2305	46
	Cu-4,5%Cr-3%Ag-5%Al_2O_3	3531	40
	Cu-4,5%Cr-35Ag-10%Al_2O_3	4266	36

Fonte: autor da dissertação.

RAJKOVIC et al. (2010) e JOVANOVIĆ et al. (2014) estudaram compósitos Cu-Al_2O_3 processados por moagem de alta energia e compactados à quente a 35 MPa e 800°C por 1h, Tabela 5. Os compósitos de ambos os trabalhos apresentaram boa resistência mecânica, no entanto, RAJKOVIC et al. (2010) obtiveram condutividade elétrica inferior. Durante exposição à alta temperatura (800°C) não houve grande alteração na dureza dos compósitos, indicando sua alta estabilidade térmica.

Tabela 5 – Valores de dureza e condutividade elétrica de compósito Cu-Al_2O_3

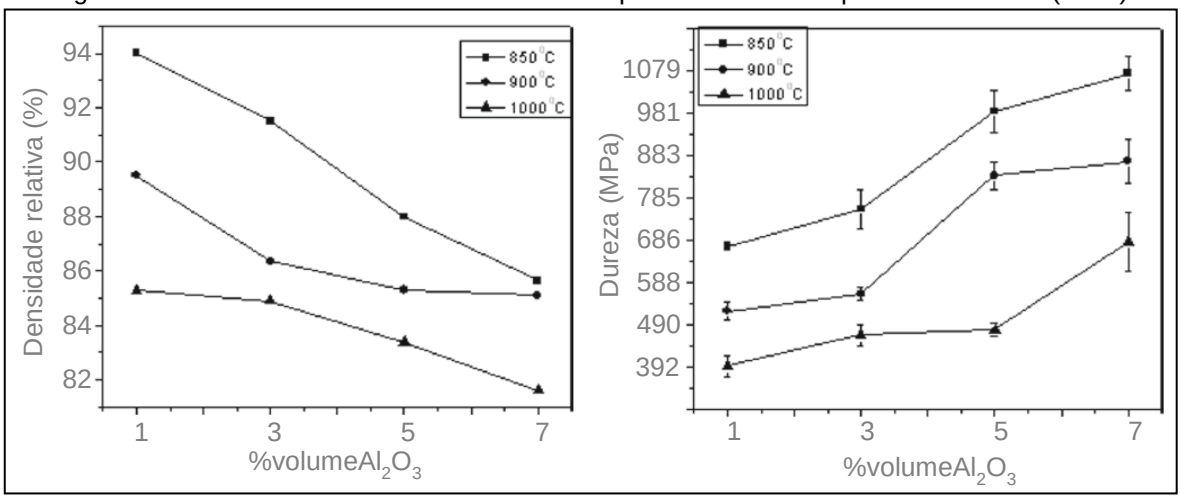
Autor	Composição	Dureza (MPa)	Condutividade elétrica (%IACS)
RAJKOVIC et al., 2010	Cu-4%Al_2O_3	1040	47
JOVANOVIĆ et al., 2014	Cu-5%Al_2O_3	1520	87

Fonte: autor da dissertação.

DASH et al. (2012) estudaram compósitos à base de cobre com 5, 10 e 15%volumeAl_2O_3 processadas por metalurgia do pó convencional (compactados a 700 MPa e sinterizados a 900°C por 1h). Ao variar a atmosfera de sinterização com nitrogênio, hidrogênio e argônio observaram variação nos valores de densidade e dureza para uma mesma composição, a atmosfera influencia na formação de Cu_2O (presente em todas os cenários), que por sua vez reduz a ligação interfacial entre o cobre e a alumina.

PANDA et al. (2014) estudaram compósitos à base de cobre com 1, 3, 5 e 7%volumeAl_2O_3 (com tamanho de partícula <50 nm) também processadas por metalurgia do pó convencional (compactados a 700 MPa e sinterizados a 850, 900 e 1000°C por 1h em argônio). Eles observaram que a densidade e a dureza são inversamente proporcionais à temperatura, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Densidade relativa e dureza dos compósitos estudados por PANDA et al. (2014)



Fonte: PANDA et al., 2014 (adaptado).

WANG et al. (2017) estudaram compósitos Cu-Cr-Al_2O_3 processados por metalurgia do pó convencional (compactados a 200 MPa e sinterizados a 950°C por 3h), em seguida por compactação à quente a 30 MPa, 850°C por 2h e por último, envelhecidos a 500°C por 100min, Tabela 6. A diminuição de 1%massaAl_2O_3 e o acréscimo de 1%massaCr fez com que a dureza e a condutividade elétrica do compósito aumentassem.

Tabela 6 – Valores dureza e condutividade elétrica de ligas Cu-Cr-Ag-Al_2O_3

Autor	Composição	Dureza (MPa)	Condutividade elétrica (%IACS)
WANG et al., 2017	Cu-5%Al_2O_3	~1285	52
	Cu-1%Cr-4%Al_2O_3	~1344	62

Fonte: autor da dissertação.

SHUHUA et al. (2004) processaram compósitos Cu-Al_2O_3 por moagem de alta energia combinada com oxidação interna e observaram valores otimizados de dureza (~73 HB) e condutividade elétrica (~99 %IACS) com 0,8%Al, no entanto, para frações mássicas acima disso (até 2%Al) ambas as propriedades diminuíram significativamente.

KRÜGER e MORTENSEN (2013) estudaram compósitos Cu-Al_2O_3 *in situ* utilizando processos metalúrgicos convencionais: mistura dos pós de Cu, Al e CuO (Cu-8%Al), compactação (500 MPa), tratamento térmico (535°C por 48h e 900°C por 24h), conformação à quente (extrusão e compressão). Obtiveram valores otimizados de dureza e limite de resistência igual a 2452 MPa e 848 ± 44 MPa, respectivamente.

A céria é um óxido de terra rara que tem sido utilizada como fase de reforço devido a sua baixa condutividade térmica, alto coeficiente de expansão térmica, boa resistência à corrosão, alto ponto de fusão e estabilidade química e térmica (RAMALINGAM et al., 2013; LU et al., 2015).

Além disso, compósitos Cu-CeO_2 com algumas variações, têm sido amplamente estudados na área de células a combustível, mais especificamente como anodo em SOFCs (do inglês Solid Oxide Fuel Cells – Célula a combustível de óxido sólido), a fim de obter um compósito com propriedades superiores ao compósito atualmente utilizado para este fim (à base de níquel) (ATKINSON et al., 2004). No entanto, há poucos trabalhos que abordam a microestrutura e as propriedades mecânicas destes compósitos.

RAMALINGAM et al. (2013) estudaram compósitos Cu-CeO_2 processados por eletrodeposição e observaram aumento da dureza com o aumento da concentração de céria, o cobre puro apresentou dureza de 2501 MPa e o compósito com maior concentração de céria teve dureza de 2746 MPa.

MANGAM et al. (2010a) estudaram compósitos Cu-CeO_2 processados por eletrocodeposição e também observaram aumento da dureza e da resistência ao desgaste, em relação ao cobre puro. A céria pode aumentar a dureza do cobre, desde que suas partículas estejam finamente dispersas, pois, amostras com maior concentração tiveram menor dureza devido à aglomerados de céria na microestrutura (MANGAM et al., 2010b).

SHARMA et al. (2013) estudaram soldas dos compósitos Sn-Ag/CeO_2 processados por eletrodeposição. Para o compósito com maior concentração de céria observaram dureza de 1353 MPa enquanto que para liga Sn-Ag a dureza foi de 176 MPa, isso se deu pelo acréscimo o reforço cerâmico diminuir o tamanho de grão da liga.

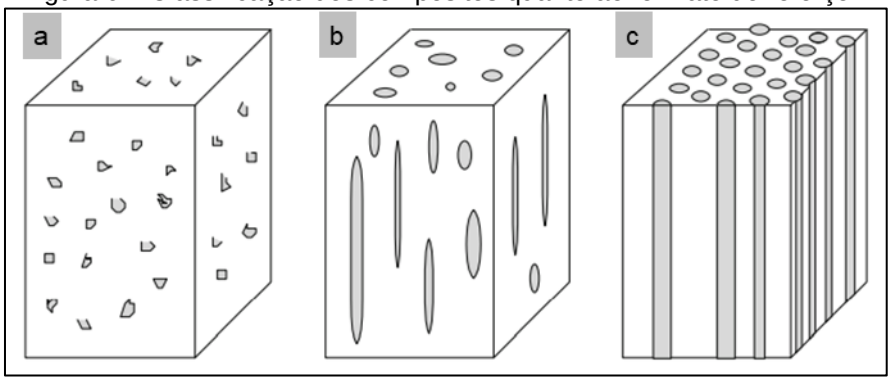
LU et al. (2015) processaram compósitos W-Cu/CeO_2 por metalurgia do pó convencional (compactados a 400 MPa e sinterizados a 1300°C por 1h em hidrogênio). Para o compósito W-Cu-2%CeO_2 (concentração máxima de céria) foi observado dureza de 1770 MPa e condutividade elétrica de 40 %IACS.

2.3 MMC

Conforme apresentado brevemente na introdução, os compósitos “combinam materiais metálicos e cerâmicos a fim de obter novas propriedades, superiores às dos materiais originais”, essa combinação ocorre à nível microscópico, ou seja, cada material constituinte permanece com sua própria microestrutura e propriedades, que podem ser controladas de maneira independente (NISHIDA, 2013; ASM International, 2001b).

Os compósitos são classificados quanto ao tipo do material da matriz (metal, cerâmica ou polímero) e quanto ao formato do reforço (partículas, fibras descontínuas ou fibras contínuas, conforme mostrado na Figura 6) (NISHIDA, 2013). Para cada uma dessas possíveis combinações de matriz-reforço há um conjunto de propriedades e comportamentos termomecânicos, os assuntos abordados neste capítulo se aplicam apenas aos compósitos de matriz metálica e de reforço particulado.

Figura 6 – Classificação dos compósitos quanto ao formato do reforço



a) Compósitos reforçados com partículas, b) compósitos reforçados com fibras descontínuas e c) compósitos reforçados com fibras contínuas
Fonte: NISHIDA, 2013 (adaptado).

Os MMCs são compósitos que contêm uma matriz metálica contínua e um reforço – geralmente material cerâmico no formato de partículas, neste caso também denominado cermeto (EVANS et al., 2003). Os materiais mais utilizados são a) como matriz: Al e ligas de Al, ligas de Ti, Mg e ligas de Mg, Co, Cu, Ag, Ni, Nb e b) como partículas de reforço: SiC, Al_2O_3, TiC, B_4C, WC, ZrO_2, Y_2O_3 (ASM International, 2001b; CHAWLA e CHAWLA, 2006; BAINS et al., 2016).

Metais reforçados com partículas apresentam aprimoramento nas propriedades mecânicas inferior aos compósitos reforçados com fibras, no entanto, têm algumas vantagens como baixo custo do material, produção mais simples e barata, propriedades isotrópicas, melhor resistência ao desgaste e compatibilidade com as técnicas mais comuns de processamentos de metais (se fração volumétrica do reforço for menor do que 40%) (EVANS et al., 2003; CHAWLA e CHAWLA, 2006).

Uma subcategoria dos metais reforçados com partículas é a dos metais dispersamente reforçados, onde as partículas são muito pequenas e ficam finamente dispersas, neste caso podem ser alcançadas boas propriedades mecânicas a depender de diversos fatores relacionados às partículas do reforço como tamanho, formato, dureza e distribuição na matriz (NISHIDA, 2013; WOLF, 1967).

As propriedades dos MMCs, como maiores valores de módulo de elasticidade, limite de resistência à ruptura e limite de elasticidade, dependem das propriedades da matriz, do reforço e principalmente da interface matriz-reforço (ASM International, 2001b). As propriedades da interface dependem, em geral, da rota de processamento e dos tratamentos termomecânicos aplicados no compósito,

a interface ideal entre a matriz e o reforço é a que tem forte adesão entre os materiais e que não ocorra reação química entre eles (ASM International, 2001b; CLYNE e WITHERS, 1993).

A energia da interface (γ_{AB}), Equação 1, de dois materiais distintos (A e B) consiste em dois termos: energia devido à geometria da interface (ΔH_g) e energia devido à reação química da interface (ΔH_c) (NISHIDA, 2013).

$$\gamma_{AB} = \Delta H_g + \Delta H_c \tag{1}$$

A energia devido à geometria da interface (ΔH_g) é aproximadamente a soma da energia de superfície de cada material, Equação (2 (NISHIDA, 2013).

$$\Delta H_g \cong \gamma_A + \gamma_B \tag{2}$$

Sendo a afinidade química entre esses materiais boa, ou seja, não interagem quimicamente, o termo referente à reação química (ΔH_c) é negativo (NISHIDA, 2013).

Assim, a energia da interface (γ_{AB}) é dada pela Equação (3, sendo o valor da energia da interface usualmente menor do que a soma das energias de superfícies dos constituintes (NISHIDA, 2013).

$$\gamma_{AB} \leq \gamma_A + \gamma_B \tag{3}$$

Isso significa que, quanto menor o tamanho de partícula do reforço, maior será a sua área e a energia de superfície e, consequentemente, maior a energia da interface entre essa partícula e a matriz.

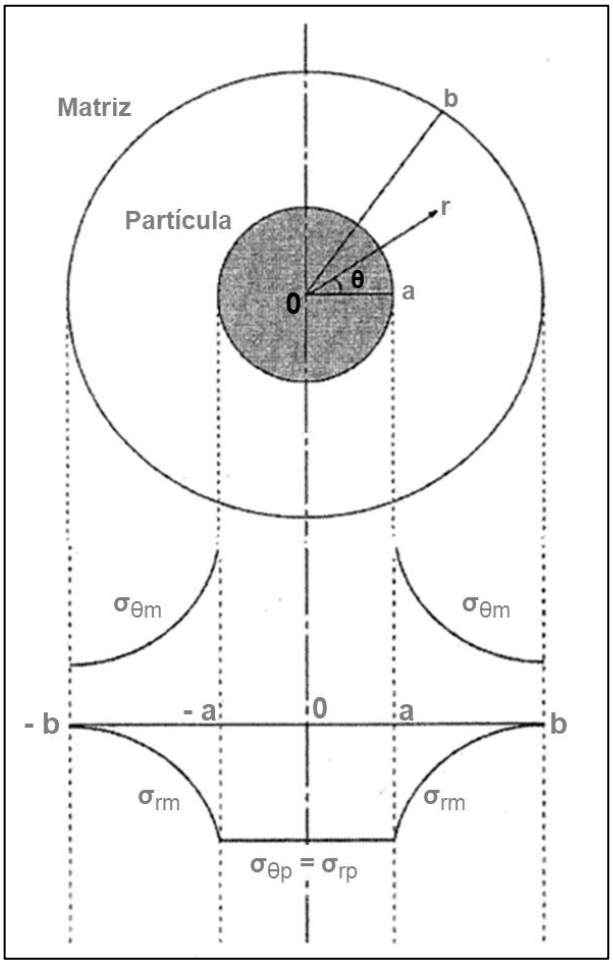
2.3.1 Tensões térmicas em compósitos

Materiais metálicos e cerâmicos têm, intrinsicamente, diferentes coeficientes de dilatação térmica, ou seja, para uma mesma variação de temperatura os metais sofrem maior expansão/contração volumétrica do que as cerâmicas. Nos compósitos, as tensões térmicas surgem por causa dessa incompatibilidade de coeficientes de dilatação térmica entre a matriz e o reforço

($\Delta\alpha\Delta T$), pois, a expansão/contração da matriz metálica é sempre restringida pela fase cerâmica.

Durante o resfriamento do material, da alta temperatura de processamento até a temperatura ambiente, a matriz tende a contrair mais do que o reforço, gerando tensões térmicas na matriz e no reforço. A fim de entender as componentes destas tensões, pode-se considerar o esquema mostrado na Figura 7, que consiste em uma partícula de reforço de formato esférico com raio a cercada pela matriz com uma região esférica de raio b, nos sistema de coordenadas esféricas (r, θ, φ) e com coeficiente de dilatação térmica da matriz maior do que o da partícula ($\alpha_m > \alpha_p$) (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

Figura 7 – Distribuição da tensão térmica de um MMC particulado com $\alpha_m > \alpha_p$, durante o resfriamento



Fonte: CHAWLA e CHAWLA, 2006 (adaptado).

Considerando que na superfície livre ($r = b$) a tensão é nula e que na interface ($r = a$) a tensão radial corresponde à pressão interfacial (P), temos que a

tensão na partícula (σ_{rp} e $\sigma_{\theta p}$) é constante e é dada pela Equação (4 (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

$$\sigma_{rp} = \sigma_{\theta p} = -P \tag{4}$$

E que a tensão na matriz varia com o inverso de r^3 e tem componente radial (σ_{rm}) e tangencial ($\sigma_{\theta m}$), dada pela Equação (5 e Equação (6, respectivamente. Ambas dependem da pressão interfacial (P), do raio da partícula (a) e da fração volumétrica do reforço ($V_p = a^3/b^3$) (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

$$\sigma_{rm} = \frac{P}{1 - V_p}\left(\frac{a^3}{r^3} - V_p\right) \tag{5}$$

$$\sigma_{\theta m} = -\frac{P}{1 - V_p}\left(\frac{1}{2}\frac{a^3}{r^3} + V_p\right) \tag{6}$$

A pressão interfacial (P) é dada Equação (7 e é possível observar que quando maior a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica ente a matriz e o reforço, maior será a pressão interfacial e, consequentemente, maior as componentes da tensão térmica tanto da matriz quanto do reforço.

$$P = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\left[\frac{0{,}5(1 - v_m) + (1 - 2v_m)V_p}{E_m(1 - V_p)} + \frac{1 - 2V_p}{E_p}\right]} \tag{7}$$

Onde α_m e α_p são, respectivamente, o coeficiente linear de dilatação térmica da matriz e da partícula, ΔT é a variação de temperatura do sistema, v_m é o volume da matriz e E_m e E_p são, respectivamente, o módulo de elasticidade da matriz e da partícula.

2.3.2 Mecanismos de endurecimento

Os mecanismos de endurecimento dos MMCs ocorrem de maneira direta e indireta. O endurecimento direto ocorre quando, ao aplicar carga externa no compósito, a carga é transferida da matriz para o reforço através da interface

matriz-reforço, fazendo com que o reforço suporte grande parte da carga aplicada (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

O endurecimento indireto surge a partir das alterações na microestrutura e nas propriedades do compósito devido à adição do material de reforço. Conforme apresentado anteriormente, devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica da matriz e do reforço, sempre que houver variação de temperatura haverá tensões térmicas no compósito. Se essa tensão for maior do que o limite de escoamento da matriz, durante o resfriamento, ocorrerá deformação plástica da matriz na interface matriz-reforço gerando discordâncias nesta região (CHAWLA e CHAWLA, 2006). CHAWLA e METZGER[6] (1972, apud CHAWLA e CHAWLA, 2006, p. 197) observaram que a densidade de discordâncias aumentava para maiores concentrações do reforço (%volume) e que era maior na região da interface.

A partir do modelo matemático de ARSENAULT e SHI[7] (1986, apud CHAWLA e CHAWLA, 2006) é possível quantificar a densidade de discordâncias (ρ_{tt}) geradas pelas tensões térmicas, Equação (8.

$$\rho_{tt} = \frac{A\varepsilon V_p}{b(1 - V_p)d} \tag{8}$$

Onde A é uma constante geométrica, ε é a tensão de incompatibilidade térmica ($\Delta\alpha\Delta T$), V_p é a fração volumétrica do reforço, b é o vetor de Burgers e d é o diâmetro médio da partícula. E a variação no aumento da resistência ($\Delta\sigma$) devido à essa densidade de discordâncias (ρ_{tt}) é dada pela Equação (9.

$$\Delta\sigma = BGb\sqrt{\rho_{tt}} \tag{9}$$

Onde B é uma constante e G é o módulo de cisalhamento da matriz.

Isso significa que a variação no aumento da resistência ($\Delta\sigma$), isto é, o endurecimento indireto, é diretamente proporcional à concentração do reforço (%volume) no compósito e inversamente proporcional ao tamanho de partícula.

[6]CHAWLA, K.K.; METZGER, M. J. Mater. Sci., 7, 34 1972.
[7]ARSENAULT, R.J.; SHI, N. Mater. Sci. Eng., 81, 175 1986.

Como se tratam de compósitos de matriz metálica, além dos mecanismos de endurecimento direto e indireto dos compósitos como um todo, há também os mecanismos de endurecimento característicos dos metais e ligas que ocorrem na matriz (CHAWLA e CHAWLA, 2006). O endurecimento dos metais pode se dar pelo encruamento, refino de grão, formação de solução sólida e precipitação.

O endurecimento por encruamento ocorre quando o material deformado à frio, por exemplo, por laminação, extrusão, trefilação, ECAP (do inglês *Equal-Channel Angular Pressing* que significa prensagem angular por canal com secção transversal constante). Esses processamentos consistem em deformar plasticamente o material gerando muitas discordâncias, essas por sua vez atuam bloqueando umas às outras aumentando a resistência do material.

O endurecimento por refino de grão ocorre quando os grãos são pequenos e, consequentemente, há maior área de contornos de grão na microestrutura do material para barrar o deslocamento das discordâncias. A equação de Hall-Petch (Equação (10) estabelece essa relação.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \tag{10}$$

Onde σ é a tensão de escoamento, σ_0 é a tensão de atrito que se opõe ao movimento das discordâncias, k é o coeficiente de Hall-Petch e d é o diâmetro médio do grão. Essa relação funciona muito bem para grão maiores, para grãos da ordem de nanômetros a equação deixa de funcionar pois, o expoente de d pode variar também com o tamanho de grão (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

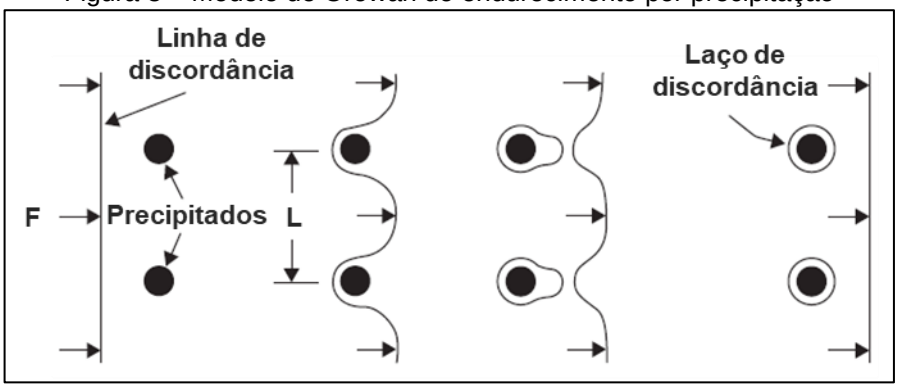
O endurecimento por formação de solução sólida ocorre quando, ao adicionar um soluto (intersticial ou substitucional), a estrutura cristalina da matriz sofre deformação e são criadas tensões que restringem o movimento das discordâncias.

O endurecimento por precipitação ocorre quando o material é submetido aos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento para formação de segunda fase na forma de precipitados. Segundo modelo de OROWAN[8] (1954, apud GILMAN, 2009), esses precipitados barram o movimento das discordâncias,

[8]E. Orowan , in Dislocations in Metals , AIME , New York, USA (1954).

pois, a discordância se curva entre os precipitados no plano de deslizamento, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Modelo de Orowan do endurecimento por precipitação



Fonte: GILMAN, 2009 (adaptado).

2.3.3 Condutividade elétrica

A condutividade depende da concentração e da mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou íons), sendo que os elétrons têm mobilidade maior do que os íons. Em materiais metálicos, os átomos compartilham seus elétrons formando uma nuvem de elétrons livres com mobilidade facilitada, por isso são materiais condutores. Em materiais cerâmicos, devido às ligações atômicas iônicas ou covalentes, os elétrons têm mobilidade limitada, fazendo com que, em geral, esses materiais sejam isolantes.

Assim, nos MMCs reforçados com material cerâmico, têm-se uma matriz de material condutor com partículas de material isolante. A condutividade elétrica do compósito depende das características de condutividade da matriz e do reforço, da fração volumétrica e formato do reforço e da interface matriz-reforço (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

Em nível atômico, tanto os elementos de liga quanto os reforços cerâmicos, causam perturbações no campo elétrico e geram dispersão dos elétrons que, consequentemente, diminuem a condutividade da matriz (CLYNE e WITHERS, 1993). A presença de discordâncias também diminui a condutividade elétrica e, nas ligas metálicas, podem ser eliminadas com tratamento térmico de recozimento. No entanto, nos compósitos isso não é possível, pois, o recozimento causa novamente várias discordâncias na matriz, devido às tensões térmicas

(citadas anteriormente) geradas no aquecimento/resfriamento. Assim, a diminuição da condutividade elétrica nos compósitos é uma característica intrínseca de seu processamento (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

2.3.4 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica que indica o quão resistente um material é a uma deformação plástica localizada (CALLISTER, 2008). Essa deformação depende basicamente de três fatores: a) mobilidade de discordâncias, com velocidade variando de poucos angstroms por segundo à 10^{13} $\text{Å}/s$; b) multiplicação de discordâncias, com concentração variando de zero à 10^{12} $linhas/cm^2$; c) interação entre discordâncias, com número de possibilidades de pelo menos o quadrado de sua concentração (GILMAN, 2009).

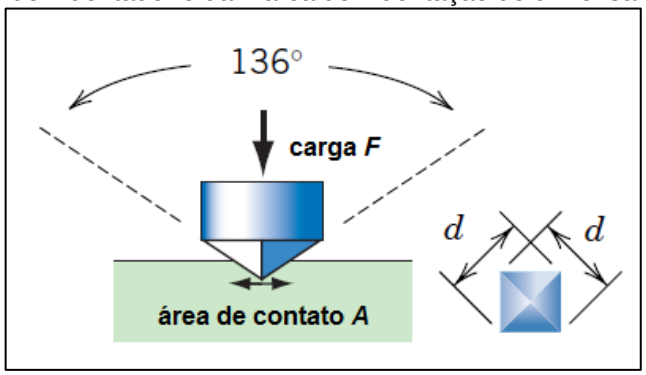
A determinação da dureza (H) é feita através da penetração de um indentador sobre a superfície do material a ser testado, ela depende da força (F) com que o indentador é pressionado e da área em contato (A), conforme Equação (11.

$$H = \frac{F}{A} \tag{11}$$

Há diferentes tipos de ensaios de dureza, por exemplo: Brinell, Rockwell B, Rockwell C, Vickers e Knoop, variando o formato, o tamanho e o material do indentador. Quanto mais duro o material, menos profunda é a impressão e maior é sua dureza, no entanto, como a dureza depende a área de contato do indentador e cada ensaio tem um indentador particular, há uma escala de dureza para cada ensaio.

No ensaio de dureza Vickers, o indentador é uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo de 136º entre as faces opostas, sua impressão tem a forma geométrica de um losango de diagonal, conforme mostrado na Figura 9.

Figura 9 - Ilustração do indentador e da marca de indentação de um ensaio de dureza Vickers



Fonte: ASHBY et al., 2007; CALLISTER, 2008 (adaptada).

A partir da Equação (11 é possível obter o cálculo específico para dureza Vickers (HV), em kgf/mm², em função da força (F) aplicada e da diagonal (d) do losango, Equação (12:

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2sen\,(136°/2)}} \approx 1{,}8544\frac{F}{d^2} \tag{12}$$

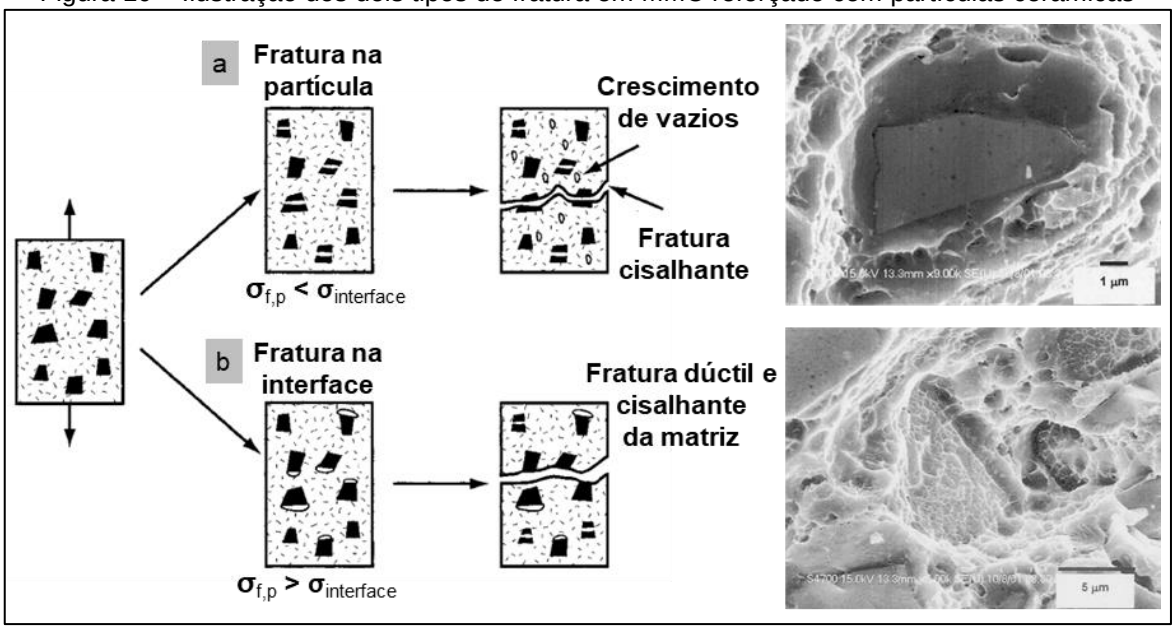
Segundo GEELS (2007) a norma ASTM E384 estabelece que forças entre 0,001 e 1 kgf caracterizam microdureza. No caso dos MMCs a força utilizada deve ser ponderada, pois, valores de microdureza podem sofrer grandes variações (± 10 HV) por indentar apenas uma partícula de reforço, enquanto que valores de macrodureza sofrem variações mínimas (± 2 HV). Apesar de ser sensível à contribuição do reforço, a macrodureza pode não ser precisa para identificar alterações na dureza da matriz oriundas de outros mecanismos de endurecimento (CLYNE e WITHERS, 1993).

Na macrodureza a diagonal (d) deve ser menor do que 2/3 da espessura da amostra e a profundidade da impressão dever ser menor do que 1/10 da espessura da amostra, a fim de garantir que o suporte da amostra não influencie nas medidas. Além disso, a distância entre a borda da amostra e o centro da impressão, bem como a distância entre os centros de cada impressão, deve ser maior do que 5/2 da diagonal, garantindo que a borda ou as indentações vizinhas não influenciem na deformação plástica da nova indentação (GEELS, 2007).

2.3.5 Fratura

A fratura dos MMCs reforçados com partículas depende muito da resistência da partícula e da resistência da interface matriz-reforço. Conforme apresentado na Figura 10 há dois tipos possíveis de início e evolução da fratura nestes materiais: na partícula (a) e na interface (b).

Figura 10 – Ilustração dos dois tipos de fratura em MMC reforçado com partículas cerâmicas



a) Fratura iniciada no cisalhamento das partículas, ocorre quando a resistência da interface é maior do que a resistência da partícula, b) Fratura iniciada na interface, ocorre quando a resistência da interface é menor do que a resistência da partícula.
FONTE: CHAWLA e CHAWLA, 2006 (adaptado).

A fratura ocorre na partícula quando há uma boa adesão entre matriz-reforço e sua resistência é maior do que a resistência da partícula, esse tipo de fratura é comumente observado em compósitos envelhecidos. Neste caso, os vazios da matriz crescem e ocorre cisalhamento entre as partículas resultando na fratura do compósito. A fractografia exibe falhas esféricas ou vazios na superfície da matriz e fratura frágil na superfície da partícula (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

A fratura ocorre na interface quando a resistência da interface é muito menor do que a resistência da partícula. Neste caso, os vazios se originam e crescem na interface, devido à má adesão entre matriz-reforço, e ocorre fratura dúctil ao longo da matriz. A fractografia mostra o formato da partícula com uma fratura dúctil devido a uma fina camada de matriz que restou ao compósito fraturar na interface (CHAWLA e CHAWLA, 2006).

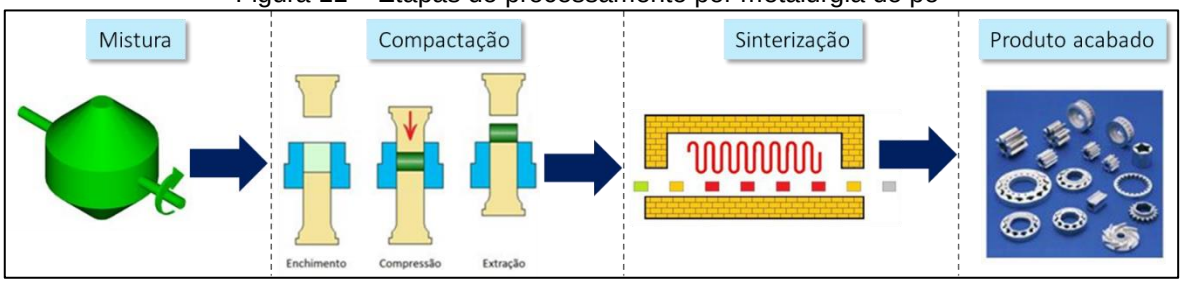
O comportamento da fratura depende muito da microestrutura do compósito, algumas regiões características de início de propagação de rachaduras são partículas fraturadas e partículas em contato (CLYNE e WITHERS, 1993).

2.4 Metalurgia do pó

Os processamentos mais comuns de MMCs no estado sólido são baseados nas técnicas de metalurgia do pó, geralmente utilizando reforço particulado por ser mais fácil de misturar a incorporar à matriz (BAINS et al., 2016; CHAWLA e CHAWLA, 2006).

A Metalurgia do pó convencional é uma técnica de processamento de materiais que consiste nas etapas de mistura, compactação e sinterização (Figura 11). Pós dos materiais de partida são misturados para a obtenção de uma mistura homogênea, essa mistura é colocada na cavidade de uma matriz metálica onde, em temperatura ambiente, um punção é pressionado uniaxialmente sobre o pó compactando-o e formando um compactado com a geometria final e certa resistência mecânica (denominada peça a verde). Esse compactado é colocado em um forno (a uma temperatura de aproximadamente 2/3 da temperatura de fusão da mistura) onde ocorre o processo de sinterização formando o produto final. Vale ressaltar que atualmente existe diversas vertentes e variações dessa técnica em todas as etapas, por exemplo, mistura utilizando moagem de alta, compactação uniaxial com punção superior e inferior, compactação isostática, compactação à quente, sinterização à plasma e sinterização por micro-ondas.

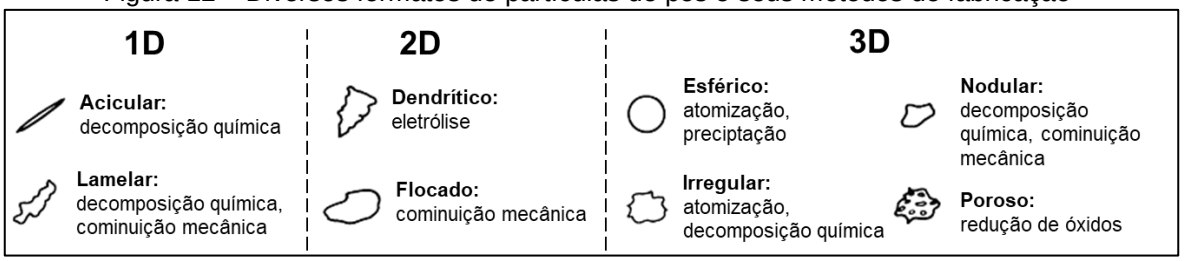
Figura 11 – Etapas do processamento por metalurgia do pó



Os pós são misturados, colocados na matriz, compactados à frio, ejetados da matriz e levado ao forno para sinterização. Após essas três etapas o produto está finalizado e pronto para utilização.
Fonte: GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ, 2018 (adapatado).

As características dos pós influenciam significativamente seu comportamento durante a compactação e sinterização e nas propriedades do produto final. O formato dos pós é caracterizado pelo tamanho e contorno de superfície da partícula (UPADHYAYA, 2002). Na Figura 12 são ilustradas geometrias características dos pós de acordo com o seu processo de fabricação.

Figura 12 – Diversos formatos de partículas de pós e seus métodos de fabricação



Fonte: ASM International, 1998 (adaptado).

Nenhum processo de produção de pó gera partículas do mesmo tamanho, mas sim, partículas com uma variedade de tamanhos em torno de um tamanho médio (CHANG & ZHAO, 2013). Existem diversas técnicas para medição de tamanho de partícula e os valores encontrados para um mesmo material podem ser diferentes dependendo da técnica utilizada, pois, durante as análises, é associado um diâmetro às partículas e as partículas não são esferas perfeitas (UPADHYAYA, 2002).

2.4.1 Compactação

Durante a compactação são estabelecidos contatos entre as partículas e inicia-se o processo de densificação através de dois fenômenos que ocorrem simultaneamente: deformação plástica das partículas e contato entre elas. O aumento da deformação plástica à frio aumenta o limite de escoamento das partículas de forma constante. O aumento da área de contato faz com que as tensões dentro das partículas diminuam. A densificação máxima é atingida quando o aumento do limite de escoamento e a diminuição das tensões se equilibram e o processo de densificação cessa (FLECK, 1995; HÖGANÄS, 2013).

A resistência mecânica do produto final será maior quanto maior for sua densidade, no entanto, de uma perspectiva operacional, quanto maior a carga de compactação utilizada maior o custo de processamento. Além disso, como a

densidade é limitada, a partir de uma certa pressão, a densidade permanece constante. Assim, a curva de compressibilidade (pressão de compactação versus densidade do compactado) mostra qual a menor pressão que resulta na densidade máxima (HÖGANÄS, 2013).

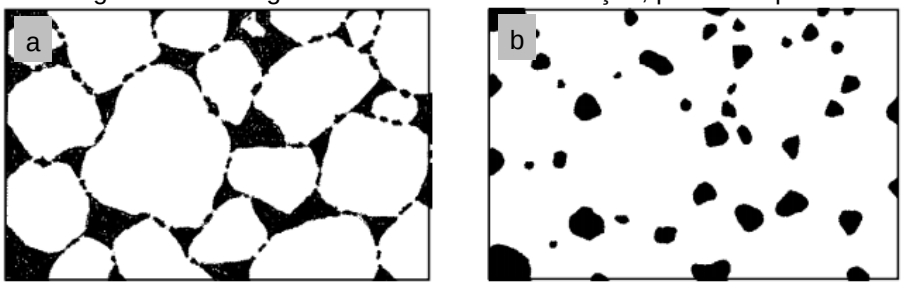
A densidade do compactado depende da pressão de compactação, da distribuição do tamanho de partícula, da dureza inerente do material, do lubrificante utilizado e do método de compactação. Estudos em ligas de cobre sugerem que maiores pressões de compactação e pós com tamanho de partícula maiores geram compactados com maior densidade (ASM International, 2001a). SURESH et al. (2015) estudaram a densidade de compactados de Fe (utilizando diversos tamanhos de partícula), Ni, Co, Ti e Al, eles observaram que, para pós com partículas da ordem de micrometros, a pressão de compactação e a composição do material são os fatores dominantes que governam densidade do compactado, já o tamanho de partícula e sua distribuição tem menor efeito.

Forças de atrito nas paredes internas da matriz restringem a densificação do pó, pois, essas forças agem contra a força externa exercida pela prensa. Devido a isso, peças compactadas em matriz rígida apresentam gradiente de densidade ao longo do eixo de compactação com maior densidade perto da face do punção. Matriz do tipo flutuante diminui esse gradiente de densidade movendo a matriz juntamente com o punção durante a compactação (HÖGANÄS, 2013; ASM International, 2001a; UPADHYAYA, 2002).

2.4.2 Sinterização no estado sólido

O processo de sinterização passa por dois estágios: formação do pescoço e eliminação e encolhimento dos poros (densificação). Quando o compactado é aquecido a uma temperatura em que a difusão se torna muito rápida (geralmente cerca de 2/3 da temperatura de fusão), a partir do contato entre as partículas adjacentes, inicia-se a formação do pescoço (região onde uma partícula começa a se unir à outra). O aumento do pescoço e o crescimento dos grãos fazem com que a área de superfície e o tamanho dos poros diminuam e, consequentemente, o material se densifica, Figura 13 (HÖGANÄS, 2013; ASHBY e JONES, 2013).

Figura 13 – Estágio inicial e final da sinterização, poros em preto



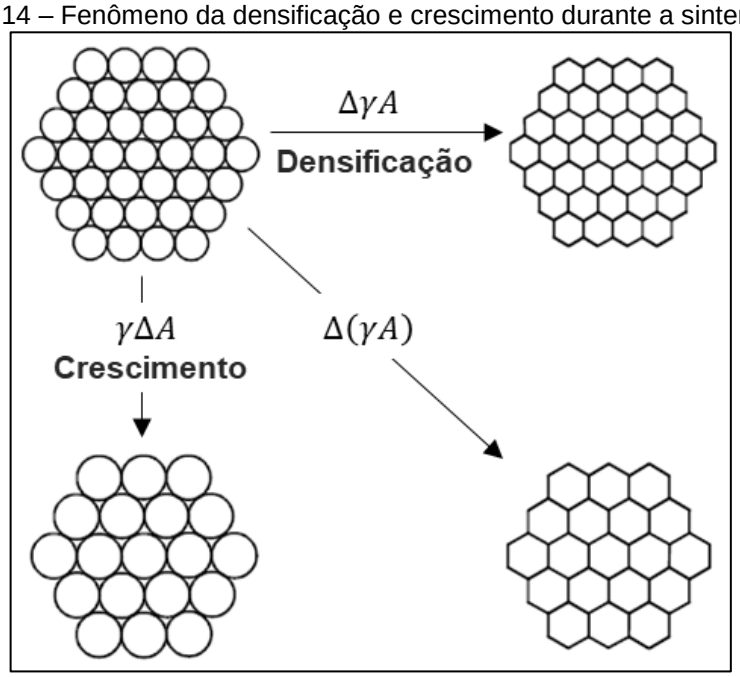
a) Partículas em contato umas com as outras, b) Produto final após densificação das partículas.
Fonte: HÖGANÄS, 2013.

A força motriz por trás da sinterização é a variação da energia interfacial total [$\Delta(\gamma A)$], Equação (13, onde γA é a energia interfacial total, γ é a energia da interface específica e A é a área total de interface do compactado (KANG, 2005).

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \tag{13}$$

As componentes da Equação (13 estão ilustradas na Figura 14. O primeiro termo está associado à variação da energia interfacial total ($\Delta\gamma A$), que é devido à densificação e está relacionada a substituição da interface grão-poro pela interface grão-grão. O segundo termo está associado à variação da área interfacial ($\gamma\Delta A$), que é devido ao crescimento dos grãos (KANG, 2005).

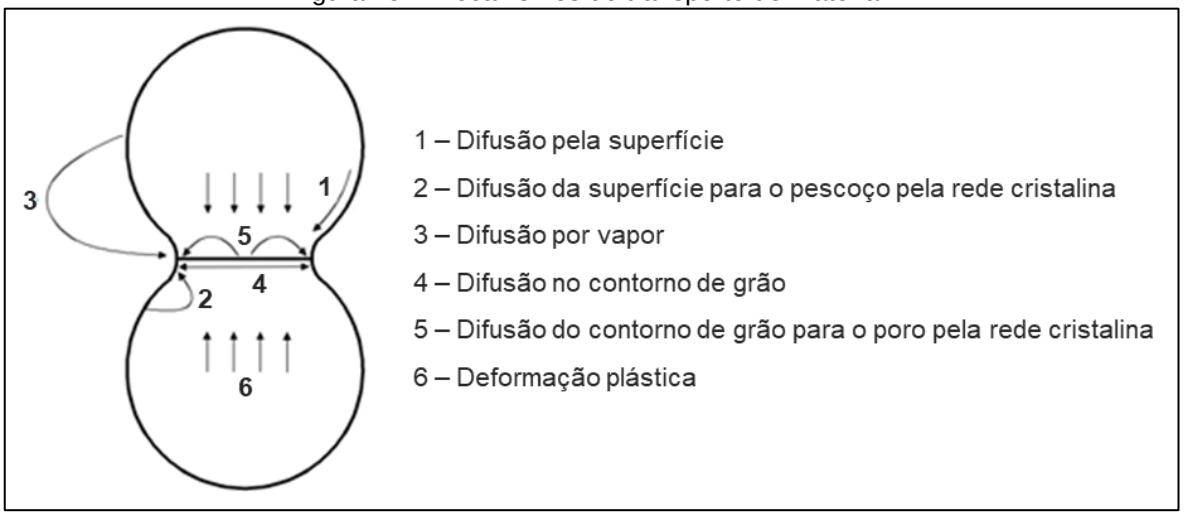
Figura 14 – Fenômeno da densificação e crescimento durante a sinterização



Fonte: KANG, 2005 (adaptado).

Durante a densificação, o transporte de material pode ocorrer por diversos mecanismos simultaneamente, , conforme Figura 15. O mecanismo dominante pode variar dependendo do tamanho de partícula, raio do pescoço, tempo e temperatura (KANG, 2005).

Figura 15 – Mecanismos de transporte de material



Fonte: KANG, 2005 (adaptado).

Apenas os mecanismos de 4 – difusão no contorno de grão, 5 – difusão do contorno de grão para o poro pela rede cristalina e 6 – difusão por deformação plástica contribuem efetivamente para a densificação. Apesar de os mecanismos de 1 – difusão pela superfície, 2 – difusão da superfície para o pescoço pela rede cristalina e 3 – difusão por vapor não contribuírem para a densificação, eles são responsáveis por aumentar o tamanho do pescoço através da redistribuição de material e, consequentemente, aumentar o tamanho de grão (KANG, 2005).

Como a difusão é um dos maiores fatores responsáveis pela densificação do material a taxa de sinterização varia com a temperatura exatamente da mesma forma com que o coeficiente de difusão, Equação (14 (ASHBY e JONES, 2013).

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{C}{a^n} \cdot exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{14}$$

Onde ρ é a densidade, a é o tamanho e partícula, C e n são constantes, Q é a energia de ativação para sinterização, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. A taxa de sinterização é maior quanto menor foi o tamanho de partícula e quanto maior for o tempo e a temperatura de sinterização (KANG, 2005; TORRALBA e CAMPOS, 2014).

Durante a sinterização os compactados sofrem variações dimensionais, conforme a temperatura aumenta eles expandem devido os gases presos nos poros fechados; quando a sinterização começa eles começam a encolher e atingem o encolhimento máximo na temperatura máxima de sinterização; durante o resfriamento, ele se contrai como um material sólido. Geralmente, o resultado final destas três etapas é o encolhimento e densificação do compactado (ASM International, 2001a).

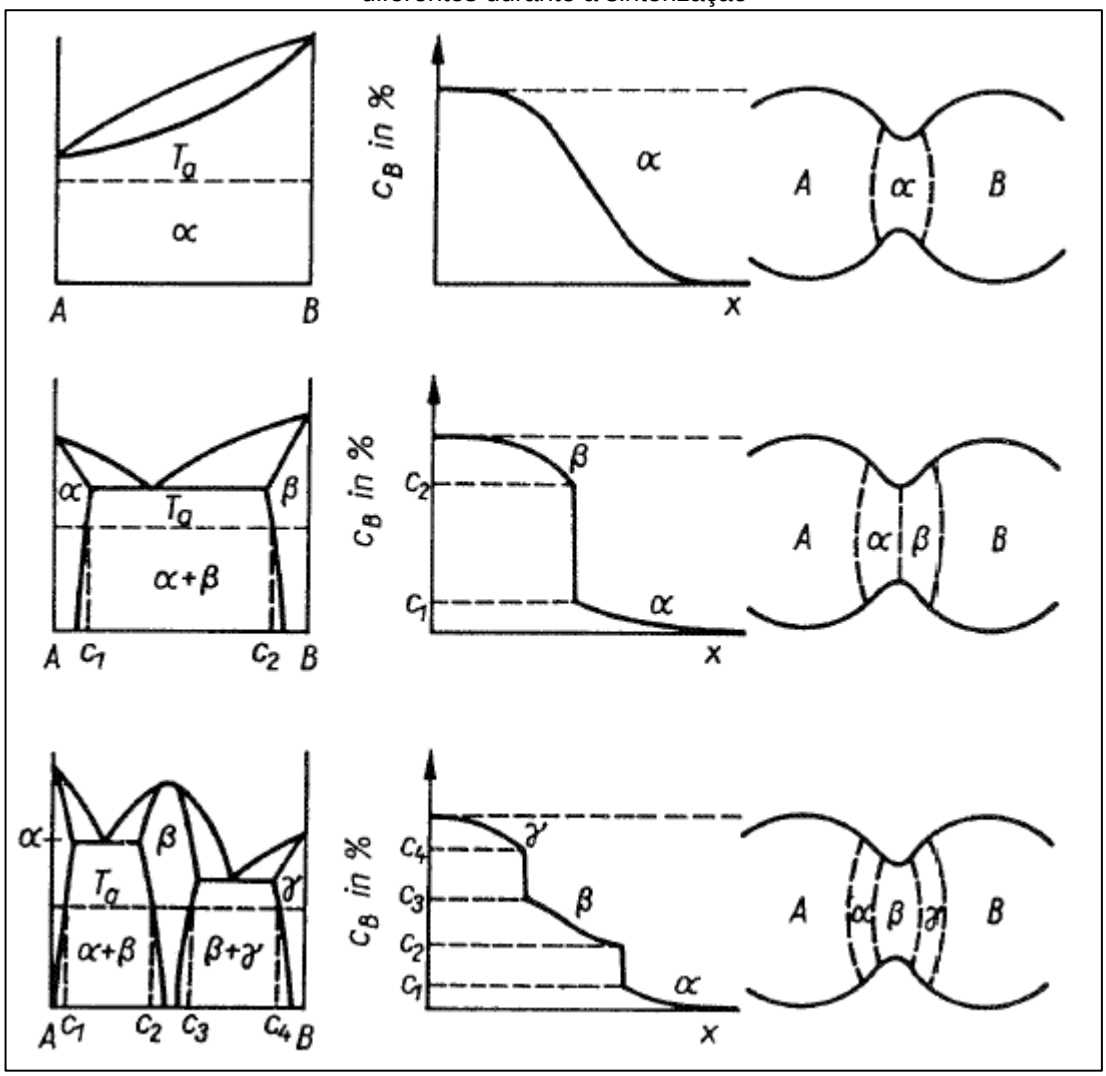
A pressão de compactação influencia diretamente na densificação dos compactados, altos valores de pressão (acima de 550 MPa) resultam em maior densidade do compactado e do sinterizado, mas, o encolhimento é menor. Além disso, o encolhimento após a sinterização nem sempre ocorre, para esses valores de pressão e para compactados de cobre foi observado casos de expansão do compactado. Esse efeito está associado à expansão dos gases presos nos poros fechados (ASM International, 2001a; UPADHYAYA, 2002).

2.4.3 Duas ou mais fases

Na sinterização de composições formadas pela mistura de dois ou mais pós, os elementos de liga ficam em regiões onde os pescoços são formados, a taxa de crescimento do pescoço então passa a depender também das diferentes taxas de difusão nas várias fases de liga que se formam dentro e em qualquer lado do pescoço (HÖGANÄS, 2013; HIRSCHHORN e ROLL, 1970).

Na Figura 16 são apresentados a relação entre os diagramas de fase de dois elementos (A e B) e a formação do pescoço entre duas partículas diferentes.

Figura 16 – Relação entre diagrama de fase e formação de fase de partículas de elementos diferentes durante a sinterização



Fonte: HÖGANÄS, 2013.

Neste caso, o processo de sinterização não serve apenas para densificar o material, mas também homogeneizar os elementos de liga parcialmente ou completamente pela difusão entre as partículas e as diferentes fases. O tratamento térmico de homogeneização consiste em manter o material em uma temperatura alta (no caso, a temperatura de sinterização) por um longo período (HÖGANÄS, 2013; HASHMI, 2017).

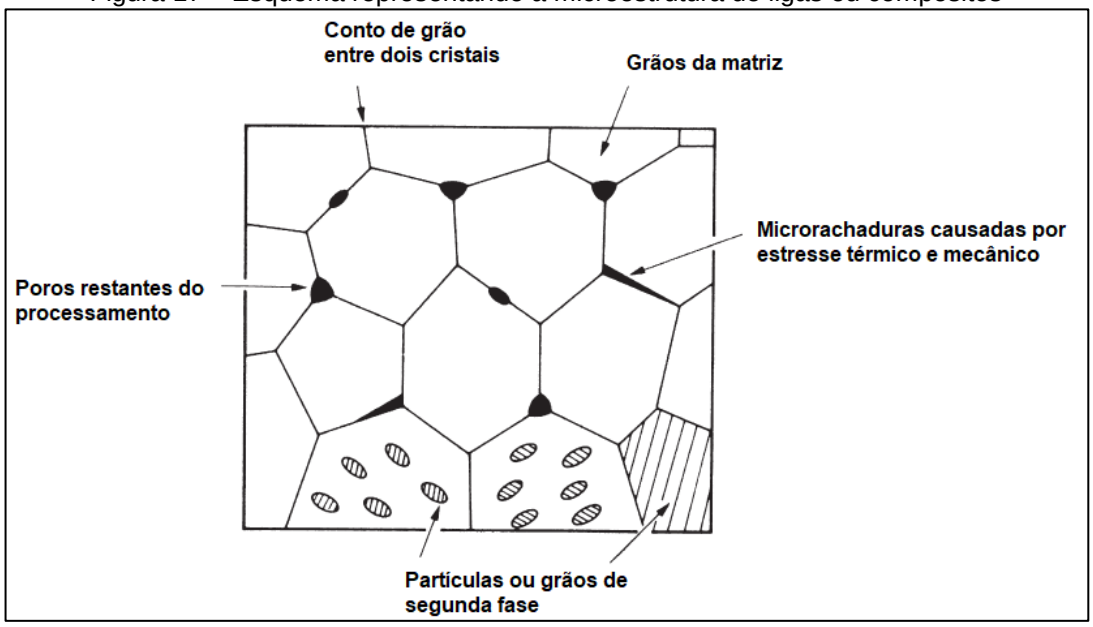
Assumindo que o elemento de liga consiste em uma partícula esférica, pequena e aleatoriamente dispersa, o tempo (t_p) necessário para atingir certo grau de homogeneização (p) pode ser calculado a partir da Equação (15 (HÖGANÄS, 2013).

$$t_p = \frac{a^2}{4\pi D}\left[\frac{\pi}{6C_a}\frac{p}{(1-p)}\right]^{2/3} \quad (15)$$

Onde a é o diâmetro das partículas do elemento de liga, D é o coeficiente de difusão e C_a concentração média do elemento de liga na mistura (em %massa).

A microestrutura de sinterizados com mais de uma fase (ligas e compósitos) geralmente apresenta grãos com pequenos poros dispersos nos contornos e a segunda fase dispersa no interior dos grãos da matriz ou em grãos isolados, Figura 17. O tamanho de poro é diretamente proporcional ao tamanho da partícula original, durante a sinterização os grãos crescem e geralmente o tamanho de grão final é maior do que o tamanho de partícula que o originou (ASHBY e JONES, 2013).

Figura 17 – Esquema representando a microestrutura de ligas ou compósitos



Fonte: ASHBY e JONES, 2013 (adaptado).

A preparação metalográfica de materiais sinterizados deve ser realizada com cautela, pois, alterações na superfície do material como fechamento parcial dos poros por deformação plástica durante o lixamento, quebra do material ao redor de poros, fechamento de poros com sujeiras do lixamento e arredondamento das bordas podem induzir interpretações errôneas sobre sua microestrutura (UPADHYAYA, 2002).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo dos compósitos Cu-Cr-Ag-(Al_2O_3, CeO_2) foram definidas oito composições (em porcentagem de massa), apresentadas na Tabela 7, quatro com alumina e quatro com céria. Foi definida também uma composição padrão de cobre puro.

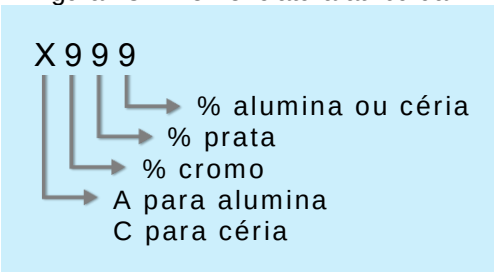
Tabela 7 – Nomenclatura e composição dos compósitos

Material cerâmico	Nomenclatura	Composição (%massa)
–	COBRE	100% Cu
Alumina	A848	80% Cu - 8% Cr - 4% Ag - 8% Al_2O_3
	A488	80% Cu - 4% Cr - 8% Ag - 8% Al_2O_3
	A8	92% Cu - 8% Al_2O_3
	A20	80% Cu - 20% Al_2O_3
Céria	C848	80% Cu - 8% Cr - 4% Ag - 8% CeO_2
	C488	80% Cu - 4% Cr - 8% Ag - 8% CeO_2
	C8	92% Cu - 8% CeO_2
	C20	80% Cu - 20% CeO_2

Fonte: autor da dissertação.

A fim de facilitar a leitura e apresentação dos dados deste trabalho foi atribuído aos compósitos uma nomenclatura. A nomenclatura foi definida por uma letra indicando o material cerâmico da composição, seguida das porcentagens de cromo, prata e do material cerâmico, respectivamente (Figura 18).

Figura 18 – Nomenclatura atribuída

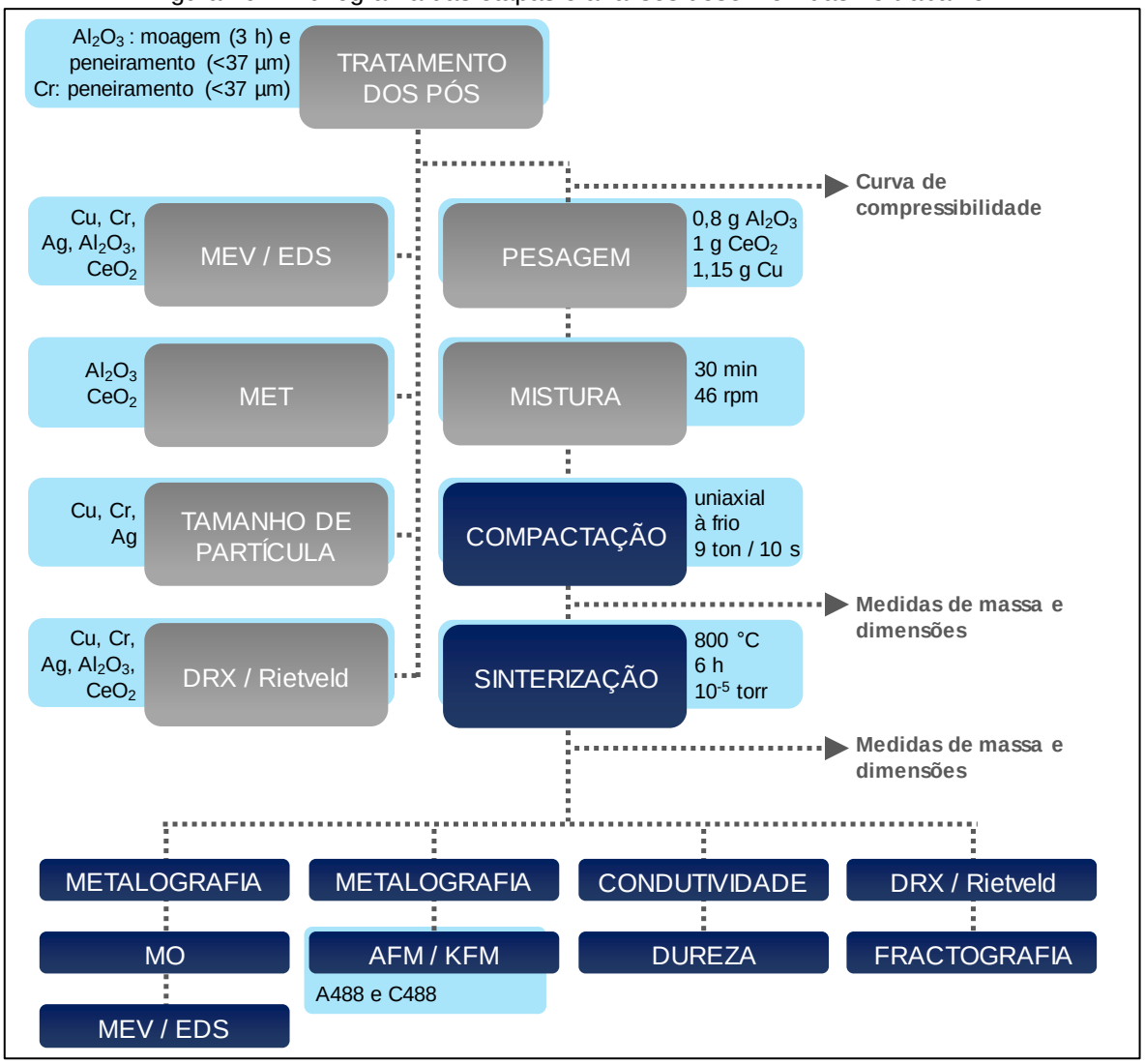


Fonte: autor da dissertação.

As etapas experimentais deste trabalho, descritas no fluxograma da Figura 19, iniciaram-se a partir dos pós comerciais de cobre, cromo, prata, alumina e céria. Foram realizadas previamente algumas análises e tratamentos para o pó

de cromo e alumina, em seguida, concomitantemente, foi realizada a caracterização física dos pós e o processamento das amostras por metalurgia do pó convencional. Após a obtenção das amostras consolidadas foi realizada a caracterização microestrutural por: Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva), *Atomic Force Microscope* (AFM – Microscopia de Força Atômica), *Kelvin Force Microscope* (KFM – Microscopia de Força Kelvin) e Difração de Raios X (DRX) com refinamento pelo método de Rietveld. E caracterização das propriedades elétricas pela condutividade elétrica e das propriedades mecânicas por dureza Vickers e fractografia.

Figura 19 – Fluxograma das etapas e análises desenvolvidas no trabalho



Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 8 são apresentadas as informações técnicas descritas nos rótulos dos pós de partida. Contatou-se o fabricante Merck, empresa que incorporou a Sigma-Aldrich e Vetec, solicitando tamanho de partícula, impurezas e método de fabricação dos pós de cromo, prata, alumina e céria a fim de complementar a tabela, no entanto, eles disseram não ter mais estas informações disponíveis. O pó de cobre foi cedido pelo Laboratório de Materiais Metálicos do CCTM, como não estava armazenado em sua embalagem original não foi possível obter suas informações técnicas.

Tabela 8 – Informações técnicas disponíveis dos pós de partida

Material	Fabricante	Tamanho de partícula[1]	Impurezas[1]	Densidade (g/cm^3)
Cobre	-	-	-	8,96
Cromo	Vetec	-	Al 0,3 / Fe 0,6 / P 0,003 Si 0,2 / S 0,04 / C 0,03	7,20
Prata	Vetec	44 µm	Cloreto 0,001 umidade 0,1	10,49
Alumina	Sigma-Aldrich	50 a 200 µm		3,95
Céria	Sigma-Aldrich	<25 nm	-	7,65

[1]Informado pelo fabricante
Fonte: autor da dissertação.

Foi realizado tratamentos prévios de moagem e peneiramento para alumina e de peneiramento para o cromo. A moagem foi realizada em misturador circular com bolas de alumina por 3h e razão em peso de bola-pó de 6:1. Os peneiramentos foram realizados por 15min em frequência intermediária até a peneira de 400 mesh (menor disponível). Ambos tratamentos foram realizados no CCN.

3.1 Caracterização dos pós

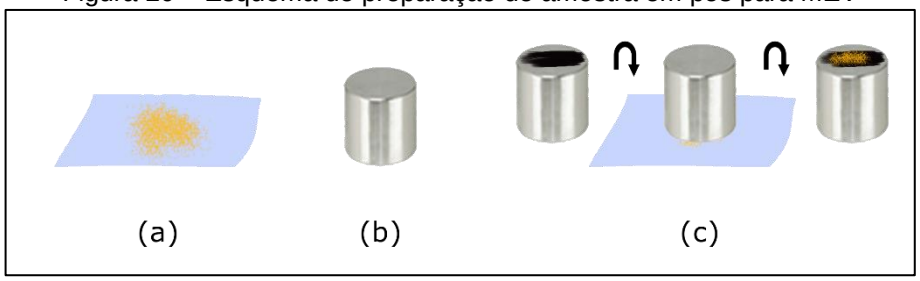
Conforme foi indicado no Fluxograma 1, algumas técnicas de caracterização foram aplicadas especificamente para determinados pós: MEV/EDS e DRX/Rietveld foi realizada para todos os pós, MET foi realizada apenas para os pós de alumina e céria e distribuição de tamanho de partícula foi realizada apenas para os pós de cobre, cromo e prata.

3.1.1 MEV/EDS

As técnicas de MEV e EDS foram utilizadas para análise dos pós a fim de observar o formato de suas partículas e obter qualitativamente suas composições.

Os pós de cobre, cromo (antes e depois do peneiramento), prata e alumina (antes da moagem) foram preparados individualmente, cada material em um porta amostra. O pó foi colado em um papel e o porta amostra foi limpo com álcool, depois, o porta amostra foi pincelado com tinta de carbono e, rapidamente pressionado contra o pó (Figura 20). As análises foram realizadas em microscópio JSM-6010LA JEOL do CCCH e em microscópio XL-30 Philips do CCTM.

Figura 20 – Esquema de preparação de amostra em pós para MEV



a) Colocar o pó sobre um papel, b) limpar o porta amostra, c) pincelar o porta amostra com tinta de carbono e, rapidamente, virar o porta amostra e pressioná-lo sobre o pó.
Fonte: autor da dissertação.

Os pós de alumina (após a moagem) e céria foram colocados em álcool isopropílico em razão de volume de 1:50 e homogeneizados em ultrassom por 30 min, depois, uma gota dessa solução foi depositada em papel filtro já recoberto com carbono para que apenas as partículas do pó ficassem retidas. Novamente, foi realizado o recobrimento com carbono no papel com as partículas. As análises dos pós de alumina e céria foram realizadas em microscópio de alta resolução FEG JSM-6701F JEOL do CCTM.

3.1.2 MET

A técnica de MET foi utilizada para análise dos pós de céria e alumina a fim de possibilitar resolução suficiente para observar o formato e tamanho de suas partículas.

Os pós de alumina e céria foram colocados em álcool isopropílico e homogeneizados em ultrassom por 20 min, em seguida, foram colocadas duas gotas da solução em uma grade para MET, as imagens foram obtidas em campo claro para alumina e campo claro e escuro para céria. As análises do pó de céria foram realizadas em microscópio JEM 2100F JEOL do Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) e do pó de alumina foi realizada em microscópio JEM 2100 JEOL do CCTM.

3.1.3 Distribuição de tamanho de partícula

A distribuição de tamanho de partícula foi realizada para os pós de alumina (antes da moagem), cobre, cromo (antes e depois do peneiramento) e prata a fim de analisar o tamanho das partículas. Os pós foram colocados em suspensão de água com pirofosfato de sódio como dispersante e levados ao analisador CILAS 1064 do CCTM.

O equipamento utilizado consiste em duas fontes de lasers (posicionados a 0° e 45°) que, ao atravessar as partículas em suspensão, geram um padrão de difração a ser analisado por um detector de silício. Os dados foram interpretados pelo software do equipamento e gerado um relatório contendo as informações da análise e um gráfico da frequência versus tamanho médio de partícula.

3.1.4 Difração de raios X

A análise de difração de raios X dos pós foi realizada a fim de identificar as fases dos pós de partida, cristalinidade dos pós e eventual oxidação dos pós metálicos.

Os dados foram coletados por um difratômetro convencional Rigaku modelo Multiflex do CCTM com monocromador de grafite, tubo de cobre, $20° \leq 2\theta \leq 90°$ (para o pó de prata foi utilizado $20° \leq 2\theta \leq 70°$) , $\Delta 2\theta = 0{,}02°$ e $\Delta t = 2$s. Os difratogramas foram analisados no software *Crystallographica Search-Match* e as fases foram identificadas através de fichas do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Após a obtenção dos difratogramas e identificação das fases presentes foi realizado o refinamento pelo método de Rietveld. O método consiste em simular um difratograma que se aproxime do difratograma experimental a partir de funções matemáticas, de parâmetros da estrutura cristalina e de informações sobre as características físicas da amostra e do equipamento utilizado. O refinamento foi realizado a fim de obter os parâmetros de rede e o tamanho médio de cristalito.

Para o refinamento foi utilizado o software GSAS/EXPGUI, arquivos .cif obtidos do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e arquivo .prm com as informações instrumentais cedido pelo laboratório onde as análises foram realizadas. Para o cálculo do tamanho médio de cristalito (p) foi utilizado o coeficiente de perfil referente ao alargamento lorentziano (LX) (calculado pelo GSAS/EXPGUI durante o refinamento), conforme Equação (16 (LARSON e VON DREELE, 2004).

$$p = \frac{18000K\lambda}{\pi LX} \tag{16}$$

Onde é p o tamanho médio de cristalito em Å, K é a constante de Scherrer (~1) e λ é o comprimento de onda do raio X utilizado (neste caso, 1,54Å).

Na Tabela 15 são apresentadas as identificações das fichas do ICDD e do ICSD utilizadas neste trabalho.

Tabela 9 – Fichas do ICDD e fichas ICSD utilizadas neste trabalho

Fase	ICDD	ICSD
cobre	4-836	64699
cromo	6-694	64711
prata	89-3722	64706
alumina delta	71-1684	40200
alumina alfa	46-1131	10426
céria	65-5923	61595

Fonte: autor da dissertação.

3.2 Processamento das amostras

A partir dos pós de cobre, de cromo, de prata, de alumina e de céria as amostras foram processadas pela técnica da metalurgia do pó convencional seguindo as etapas de pesagem, mistura, compactação e sinterização.

A densidade teórica ($\rho_{compósito}$) dos compósitos foi calculada a partir da porcentagem de massa ($\%m_n$) (estabelecida na composição de cada compósito da Tabela 7) e da densidade teórica (ρ_n) (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2018) de cada elemento, conforme descrito nas Equações (17, (18, (19, e (20.

$$V_n = \frac{\%m_n}{\rho_n} \tag{17}$$

$$V_{compósito} = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_n \tag{18}$$

$$\%V_n = \frac{V_n}{V_{compósito}} \cdot 100 \tag{19}$$

$$\rho_{compósito} = \frac{\%V_1}{100} \cdot \rho_1 + \frac{\%V_2}{100} \cdot \rho_2 + \frac{\%V_3}{100} \cdot \rho_3 + \cdots + \frac{\%V_n}{100} \cdot \rho_n \tag{20}$$

A densidade volumétrica (ρ) foi calculada a partir da massa (m), da altura (h) e do diâmetro (d) de cada amostra (verde e sinterizada), conforme descrito na Equação (21.

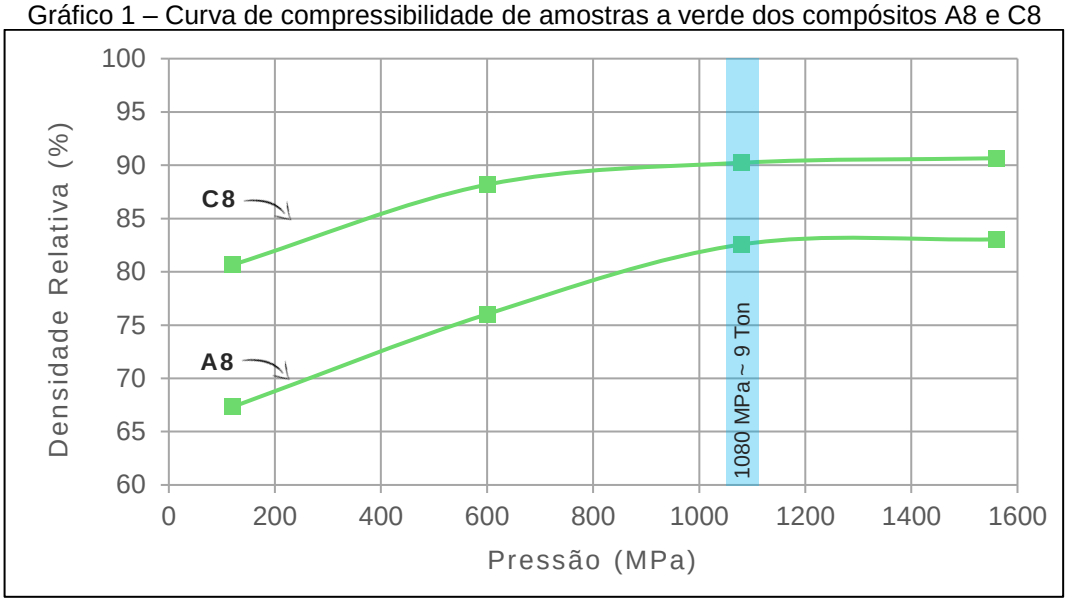
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h} \tag{21}$$

A densidade relativa ($\rho_{\%}$) foi calculada a partir da densidade volumétrica (ρ) e da densidade teórica ($\rho_{compósito}$), conforme descrito na Equação (22.

$$\rho_{\%} = \frac{\rho}{\rho_{compósito}} \cdot 100 \tag{22}$$

A curva de compressibilidade foi realizada utilizando amostras do compósito A8 e C8 com massa de 1g e forças de 1 T, 5 T, 9 T e 13 T, foram utilizados os mesmos equipamentos e parâmetros do processamento final. No Gráfico 1 são apresentados os valores de densidade e relativa para cada pressão de compactação.

Gráfico 1 – Curva de compressibilidade de amostras a verde dos compósitos A8 e C8



Fonte: autor da dissertação.

Foi observado que a densidade a verde se estabilizou a partir da pressão de compactação 1080 MPa (~9 ton) com densidade relativa limitada a 83% para alumina e 90% para céria, assim, essa foi a pressão definida para a compactação das amostras. Embora seja um valor relativamente alto, a escolha se deu a fim de obter compósitos com boas propriedades, HUSSAIN e KIT (2008), observaram em seus trabalhos que altos valores de pressão de compactação resultam em aumento na condutividade elétrica e dureza.

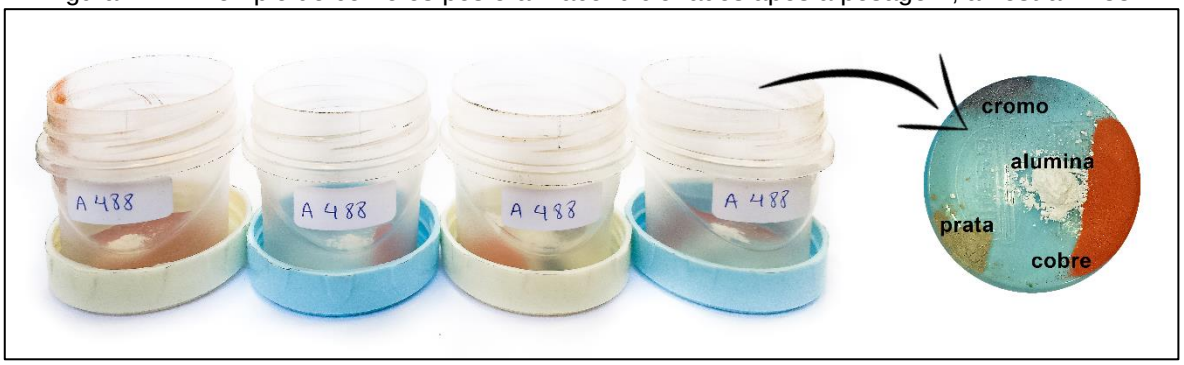
As amostras do trabalho foram processadas em dois lotes com intervalo de quatro meses entre eles, lote 1 (A848, A488, C848, C488 e COBRE) e lote 2 (A8, A20, C8 e C20).

3.2.1 Pesagem

Os pós eram pesados em balança fechada (precisão de 0,0001 g) de acordo com a composição de cada compósito (Tabela 7) a fim de obter massa de 0,8 g para as amostras contendo alumina, 1,0 g para as amostras contendo céria e 1,15 g para a amostra de cobre puro. Essas massas foram definidas experimentalmente afim de obter amostras com altura entre 1,5 mm e 2 mm.

Os pós referentes a cada amostra e de cada compósito eram acondicionados individualmente em potes cilíndricos até a etapa de mistura, na Figura 21 são apresentadas como exemplo as amostras do compósito A488.

Figura 21 – Exemplo de como os pós eram acondicionados após a pesagem, amostra A488



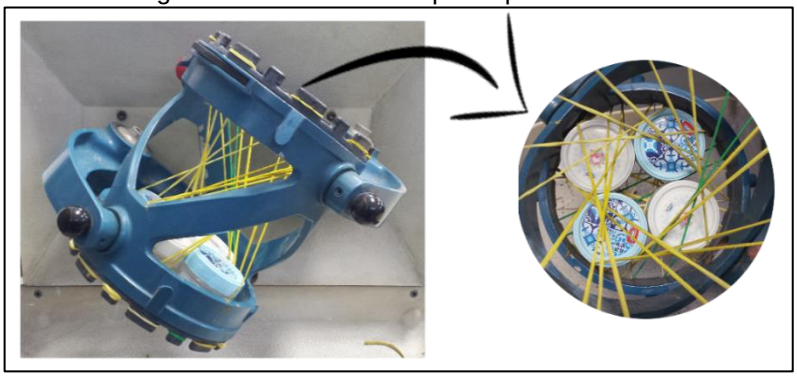
Fonte: autor da dissertação.

3.2.2 Mistura

Os potes contendo os pós referentes a cada amostra e de cada compósito eram colocados no misturador Turbula T2C do laboratório de Materiais Cerâmicos do CCTM. Os pós eram misturados por 30min com frequência de rotação de 46 rpm e compactados minutos depois.

O parâmetro tempo de mistura foi definido baseado em VENKATESWARAN et al. (2007) que trabalharam com compósito de cobre por metalurgia do pó e utilizaram para mistura moinho cilíndrico. O parâmetro frequência de rotação não foi possível alterar, foi utilizada a frequência intermediaria do misturador que, segundo manual do equipamento, é de 46 rpm (WAB, 1995). Na Figura 22 são apresentados o misturador e os potes posicionados para a mistura.

Figura 22 – Misturador e potes posicionados



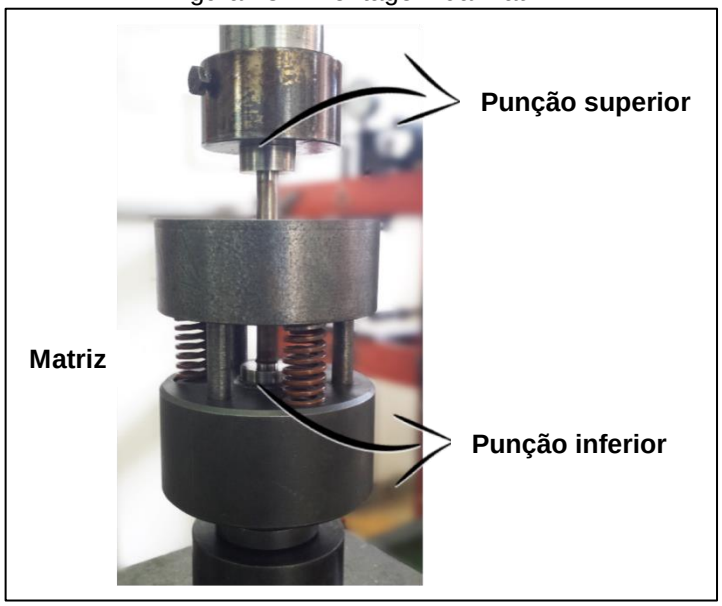
Fonte: autor da dissertação.

3.2.3 Compactação

Para compactação utilizou-se matriz flutuante de aço ferramenta com cavidade cilíndrica de 1 cm de diâmetro do laboratório de Metalurgia do pó e Soldagem do CCTM e prensa hidráulica analógica do laboratório de Materiais Cerâmicos do CCTM.

A matriz e os punções eram desmontados, limpados com álcool e lubrificados com graxa de cobre, depois, colocava-se na matriz o punção inferior, o pó e o punção superior, conforme mostrado na Figura 23. O conjunto era levado à prensa para compactação uniaxial à frio com pressão de 1080 Mpa (~9 ton) por 10s.

Figura 23 – Montagem da matriz



Fonte: autor da dissertação.

3.2.4 Sinterização

Para sinterização utilizou-se matriz forno tubular horizontal Carbolite HVT 15/75/450 do laboratório de Metalurgia do Pó e Soldagem do CCTM.

As amostras a verde eram acondicionadas em cadinhos de alumina que eram colocados no centro do forno, conforme mostrado na Figura 24, e sinterizadas à 800°C por 6h com taxa de aquecimento de 10°C/min sob vácuo de 10^{-5} torr. O parâmetro temperatura foi definido baseado em BERA (2012) e JOVANOVIĆ (2014) que trabalharam com compósitos Cu-Cr-Ag-Al_2O_3 e Cu-Al_2O_3, respectivamente; o parâmetro tempo foi definido baseado em tempos de homogeneização de ligas de cobre sugeridos por ASM International (2001a).

Figura 24 – Amostras a verde levadas ao forno

Fonte: autor da dissertação.

Após 6h no patamar de temperatura o aquecimento do forno era desligado, quando o forno resfriava até 100°C o sistema de vácuo era desligado e, após 12h aproximadamente, com o forno e as amostras já em temperatura ambiente, as amostras eram retiradas. Durante todo o processo (aquecimento, patamar e resfriamento) foi realizada a anotação da temperatura e do horário a fim de obter a curva de sinterização.

Antes e depois da sinterização as amostras foram pesadas com balança fechada (precisão de 0,0001 g) e medidas (altura e diâmetro) com micrômetro digital (precisão de 0,0001 mm). As densidades teórica, volumétrica e relativa foram calculadas para cada amostra e obtida a média e desvio padrão entre as amostras de mesma composição.

Foram produzidas 4 amostras para cada compósito e 1 amostra de cobre puro, totalizando 33 amostras. As dimensões das amostras foram em escala laboratorial com geometria cilíndrica de diâmetro 10 mm, altura ~1,5 mm e massa 0,8 g para as amostras de alumina, 1,0 g para as amostras de céria e 1,15 g para a de cobre. Na Figura 25 é apresentado como exemplo a amostra de cobre puro após sinterização, em escala real.

Figura 25 – Amostra de cobre puro sinterizado, em escala real

Fonte: autor da dissertação.

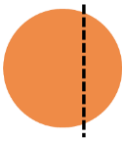
3.3 Microestrutura e microanálise

3.3.1 Metalografia

Para a caracterização microestrutural dos compósitos por MO, MEV e AFM/KFM realizou-se primeiramente a metalografia das amostras de modo a deixar suas superfícies planas e polidas. As amostras foram preparadas utilizando *cutoff* e embutidora individual do laboratório de Comportamento Mecânico, lixadeira e politriz semiautomáticas do laboratório de Metalurgia do Pó e Soldagem, todos do CCTM.

A preparação consistiu nas etapas de: corte, a fim de obter secções normal e transversal; embutimento à quente com baquelite; lixamento com lixas de granulometria 280 mesh (44 µm), 400 mesh (35 µm), P1200 mesh (15 µm), P2400 mesh (<6 µm) e água como lubrificante; polimento com solução de diamante 6 µm em pano MP e 1 µm em pano Kempad, ambos com acetona como lubrificante; e polimento final químico-mecânico com solução de sílica coloidal em suspensão de 0,02 µm (90% sílica coloidal + 10% HCl) em pano Chemomet sem lubrificante. Estas etapas estão apresentadas resumidamente na Tabela 10. Foi realizado ataque qúimico em algumas amostras com 5g $FeCl_3$ – 50 ml HCl – 100 ml H_2O, no entanto, deixando-as apenas 1s no reagente, as amostras ficavam superatacadas.

Tabela 10 – Etapas de preparação metalográfica

Etapa	Descrição		
Corte		cutoff	
Embutimento		direções normal e transversal baquelite	
Lixamento	280 400 P1200 P2400	água como lubrificante	
Polimento	diamante 6 µm diamante 1 µm sílica 0,02 µm	MP Kempad Chemomet	acetona como lubrificante acetona como lubrificante sem lubrificante

Fonte: autor da dissertação.

A cada troca de lixa ou pano de polimento as amostras eram submetidas às seguintes etapas de limpeza: água corrente, acetona, ar quente, ultrassom em acetona por 3 min, acetona, ar quente. A limpeza final, após polimento com sílica, era acrescida da etapa de limpeza com detergente neutro e algodão.

3.3.2 Microscopia Óptica

As análises de MO foram realizadas a fim de estudar a microestrutura dos compósitos, distribuição das fases e coalescência das partículas durante a sinterização.

A preparação das amostras seguiu todas as etapas de preparação metalográfica (corte, embutimento, lixamento e polimento), foram obtidas imagens para as secções normal e transversal de cada compósito. Foi utilizado microscópio BX51M Olympus do laboratório de Comportamento Mecânico do CCTM.

3.3.3 MEV

Para complementar as análises de MO foi realizada análises de MEV possibilitando maiores aumentos e melhor visualização de poros e das interfaces. Juntamente foi realizada análises de EDS a fim de identificar os elementos presentes, entender a distribuição das fases e obter qualitativamente as composições de cada composição.

A preparação de amostras seguiu algumas etapas de preparação metalográfica como embutimento, lixamento e polimento, e foram recobertas com carbono. A análise foi realizada na secção normal de cada compósito utilizando o modo de elétrons secundários para geração das imagens e modo de raios X por 20min para a geração do mapeamento, espectrograma e análise quantitativa. Foi utilizado microscópio JSM-6010LA JEOL do CCCH.

3.3.4 AFM/KFM

As análises de AFM e KFM foram realizadas a fim de visualizar a topografia das amostras após a metalografia e auxiliar no estudo do comportamento das fases.

A preparação de amostras seguiu apenas as etapas de lixamento e polimento. As amostras não puderam ser embutidas, pois, não caberiam no porta amostra do equipamento, assim, para realizar o lixamento e polimento, as amostras eram fixadas diretamente no dedo do operador com uma fita adesiva. A análise foi realizada em amostras compósitos A488 e C488, pois, contêm todas as fases e têm maior concentração de prata (para garantir a visualização desta fase). Foram obtidas imagens para a secção normal utilizando os modos tapping (topografia) e Kelvin (contraste de potencial elétrico) com scansize de 25 µm para a amostra A488 e de 20 µm C488. Foi utilizado microscópio NanoScope IIIa Veeco/Bruker com scanner "J" do laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP.

3.3.5 Difração de raios X

A análise de difração de raios X e o refinamento pelo método de Rietveld das amostras foram realizadas a fim de identificar as fases formadas após a sinterização, os tamanhos de cristalito das fases, formação de solução sólida e quantificação de fases.

Os dados foram coletados por um difratômetro convencional Rigaku modelo Multiflex do CCTM com monocromador de grafite, tubo de cobre, $10^{o} \leq 2\theta \leq 95^{o}$, $\Delta 2\theta = 0{,}02$ e $\Delta t = 6$s. Os difratogramas foram analisados no software *Crystallographica Search-Match* e as fases foram identificadas através de fichas do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Para o refinamento foi utilizado o software GSAS/EXPGUI, arquivos .cif obtidos do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e arquivo .prm com as informações instrumentais cedido pelo laboratório onde as análises foram realizadas. O tamanho médio de cristalito (p) foi calculado segundo Equação (16. Foram utilizadas as mesmas fichas ICDD e ICSD apresentadas anteriormente na Tabela 15.

3.4 Propriedades

As medidas de condutividade elétrica e de dureza Vickers e as análises de fractografia foram obtidas a fim de qualificar a influência dos elementos de liga e das fases de reforço em comparação com o cobre puro sinterizado.

3.4.1 Condutividade elétrica

As amostras foram lixadas em lixa 400 mesh, limpadas em água corrente, acetona e ar quente. Foi utilizado o condutivímetro Sigmatest 2068 da empresa Paranapanema S.A. à temperatura ambiente com sonda de 14 mm de diâmetro e frequência de 60 kHz.

A condutividade elétrica foi obtida diretamente no sistema IACS, a sonda era pressionada perpendicularmente contra a superfície da amostra e após alguns segundos o valor da condutividade elétrica era exibido na tela do equipamento. Foram utilizadas 3 amostras de cada compósito, exceto para o compósito A20 onde foram utilizadas 2 amostras e para o cobre puro sinterizado onde foi utilizada 1 amostra. Para cada amostra foram realizadas 5 leituras, o que significa que a sonda era afastada e pressionada novamente 5 vezes. Na Tabela 11 é apresentado como exemplo o cálculo da condutividade elétrica do compósito A848, foi calculada a média das 5 leituras para cada amostra e depois foi calculada a média e desvio padrão das médias das 3 amostras. O mesmo processo foi realizado para cada compósito.

Tabela 11 – Valores de condutividade elétrica das leituras de cada medição das amostras do compósito A848

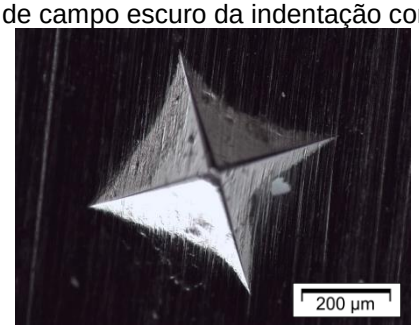
A848	**Leitura**					**Média**
	1	2	3	4	5	
Amostra 1	33,64	32,97	32,76	33,18	33,52	33,22
Amostra 2	37,37	38,13	38,04	37,70	37,16	37,68
Amostra 3	33,33	32,29	33,22	32,67	31,31	32,57
Média e desvio padrão do compósito						**34 ± 2**

Fonte: autor da dissertação.

3.4.1.1 Dureza Vickers

As amostras foram embutidas, lixadas em lixa 280 mesh e 400 mesh, limpadas em água corrente, acetona e ar quente. Foi utilizado durômetros Buehler série 5100 do CCTM à temperatura ambiente, tempo de 15s e carga de 5 kgf para as amostras dos compósitos. Para a amostra de cobre puro foi utilizado carga de 3 kgf, pois, a carga de 5 kgf causou deformação excessiva, conforme mostrado na Figura 26, o que influencia nos resultados de dureza.

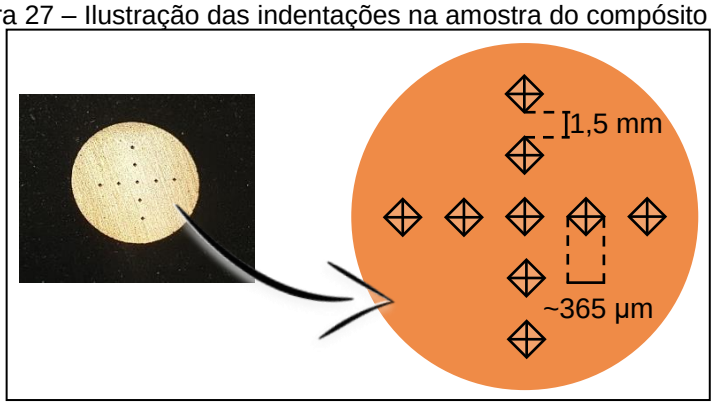
Figura 26 – Imagem de MO de campo escuro da indentação com carga de 5 kgf, cobre puro



Fonte: autor da dissertação.

Foram utilizadas 3 amostras de cada compósito, exceto para o cobre puro onde foi utilizado 1 amostra do sinterizado. Para cada amostra foram realizadas 9 indentações, conforme mostrado na Figura 27, com diagonal média de aproximadamente 365 µm (< 2/3 da espessura das amostras ~1,5 mm) e distância entre elas de 1,5 mm (> 5/2 da diagonal da indentação).

Figura 27 – Ilustração das indentações na amostra do compósito C848



Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 12 é apresentado como exemplo o cálculo da dureza do compósito A848, foi calculada a média da dureza das 9 indentações para cada amostra e depois foi calculada a média e desvio padrão das médias das 3 amostras. O mesmo processo foi realizado para cada compósito.

Tabela 12 – Valores de dureza das indentações de cada amostra do compósito A848

A848	**Indentação**									**Média**
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Amostra 1	75,9	68,8	70,6	71,5	70,1	77,4	72,3	72,8	73,0	72,5
Amostra 2	66,8	67,8	68,9	70,5	69,8	70,4	67,3	70,9	71,7	69,3
Amostra 3	71,3	73,1	73,0	71,1	70,6	70,3	76,2	72,5	73,2	72,4
Média e desvio padrão do compósito										**71 ± 1**

Fonte: autor da dissertação.

3.4.2 Fratura

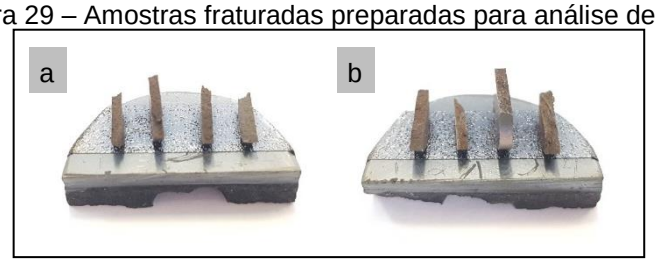
Na Figura 28 são apresentadas as etapas de fratura, as amostras embutidas eram fixadas diametralmente em uma morsa e o baquelite era serrado a fim de facilitar a fratura, depois, as amostras eram fixadas longitudinalmente na morsa e fraturadas com o impacto de um martelo.

Figura 28 – Etapas de fratura das amostras

a) Amostra embutida fixadas em uma morsa e baquelite serrado, b) amostra fixada longitudinalmente na morsa, c) amostra sendo fraturada com um martelo na face oposta à cunha, d) amostra após a fratura.
Fonte: autor da dissertação.

As amostras fraturadas foram retiradas do baquelite, fixadas com fita de carbono em um suporte e recobertas com carbono, conforme mostrado na Figura 29. A análise foi realizada na secção transversal de cada compósito utilizando o modo de elétrons secundários para geração das imagens. Foi utilizado microscópio XL-30 Philips do CCTM e recobrimento com carbono.

Figura 29 – Amostras fraturadas preparadas para análise de MEV



Fonte: autor da dissertação.

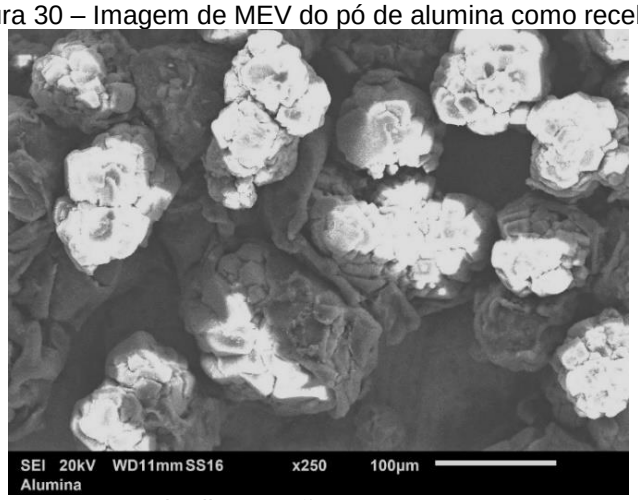
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tratamento dos pós

4.1.1 Tratamento pó de alumina

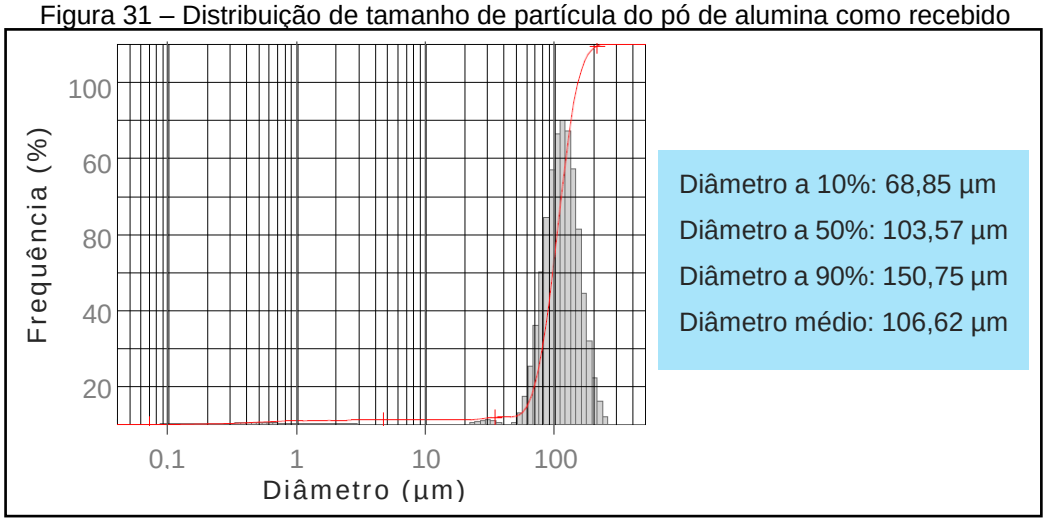
As partículas do pó de alumina, conforme fornecido pelo fabricante, tinham denominação de tamanho de partícula da ordem de 50 a 200 µm (conforme apresentado anteriormente na Tabela 8). Esse tamanho de partícula também foi observado nas análises prévias de MEV (Figura 30) e de distribuição de tamanho de partícula (Figura 31), com diâmetro médio de partículas de 106,62 µm.

Figura 30 – Imagem de MEV do pó de alumina como recebido



Fonte: autor da dissertação.

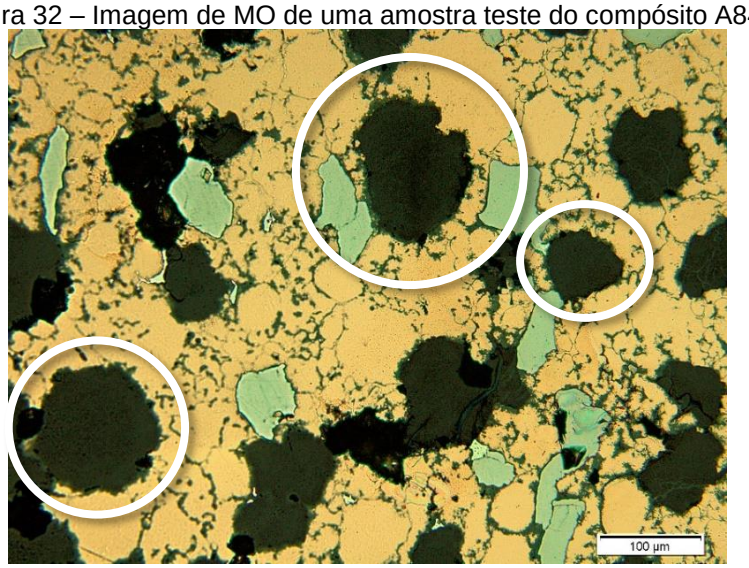
Figura 31 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de alumina como recebido



Pó de alumina com aglomerados entre 50 e 250 µm.
Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 32 é apresentada a micrografia de uma amostra teste do compósito A848 compactada a 180 MPa por 10s e sinterizada a 750 °C por 6h com taxa de aquecimento de 10°C/min sob vácuo de 10^{-5} torr. Observou-se nestas amostras que a fase de alumina (em preto) ficava grosseiramente distribuída na matriz, formando regiões de aproximadamente 100 µm (mesma ordem de grandeza das partículas do pó de alumina).

Figura 32 – Imagem de MO de uma amostra teste do compósito A848



Fases de alumina (em preto) grosseiramente distribuída na matriz, formando regiões de aproximadamente 100 µm.
Fonte: autor da dissertação.

No entanto, trabalhos anteriores observaram melhores resultados na microestrutura e nas propriedades físicas compósitos quando utilizado reforço cerâmico com partículas finas (< 50 nm) (JAMAATI e TOROGHINEJAD, 2010; BERA et al., 2010; ZAWRAH et al., 2013). Assim, a fim de diminuir o tamanho de partícula do pó de alumina, realizou-se a moagem e peneiramento do pó de alumina, conforme Tabela 13. Foi selecionado para utilização neste trabalho apenas a alumina com granulometria menor do que 400 mesh, peneira referente à tamanho de partícula menor do que 37 µm.

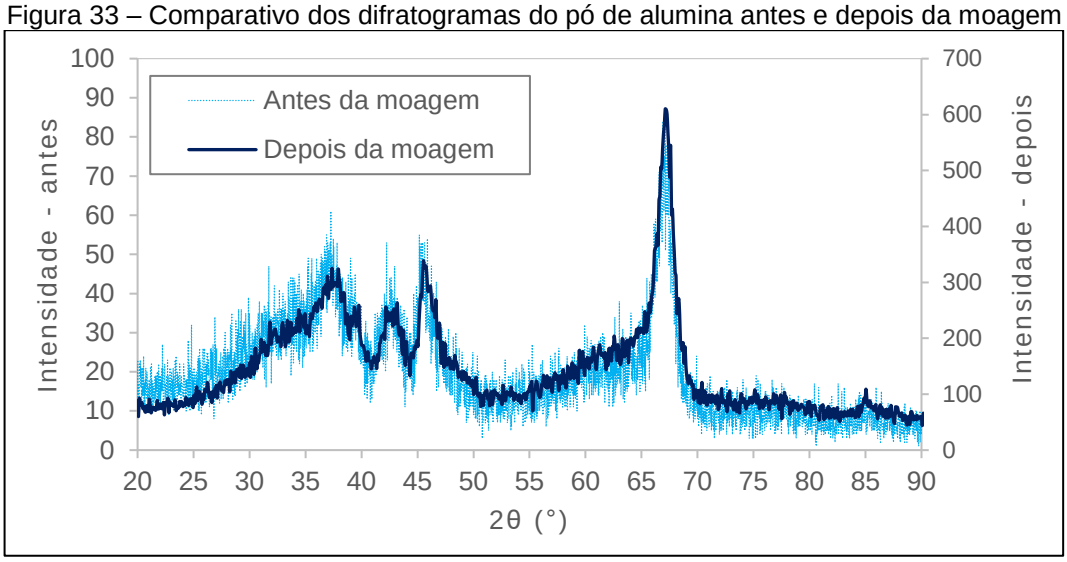
Tabela 13 – Massa do pó de alumina retida em cada peneira

Peneira (Mesh)	Partícula (µm)	Massa (g)	%
100	149	0,3860	0,80
200	74	2,1631	4,49
400	37	20,8760	43,35
<400	<37	24,7295	51,35

Fonte: autor da dissertação.

Como pode ser observado na Figura 33, não houve mudança de fase da alumina durante a moagem.

Figura 33 – Comparativo dos difratogramas do pó de alumina antes e depois da moagem

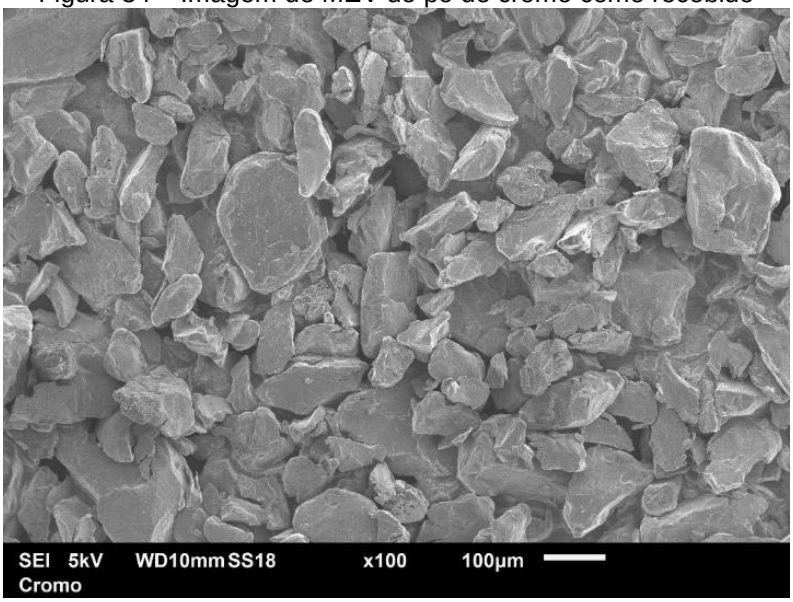


Fonte: autor da dissertação.

4.1.2 Tratamento pó de cromo

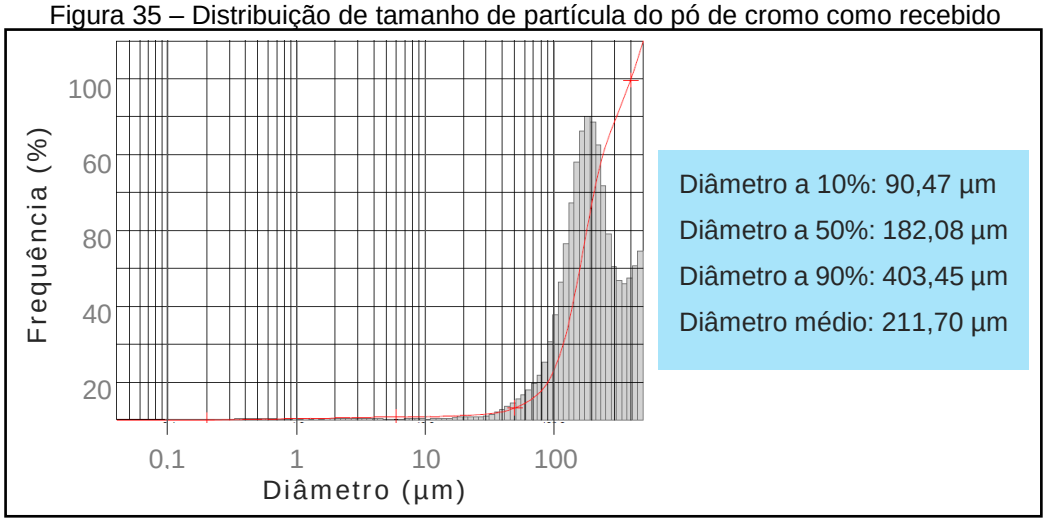
As partículas do pó de cromo, conforme fornecido pelo fabricante, estavam visivelmente grandes, isso foi constatado na análise de MEV (Figura 34) e de distribuição do tamanho de partícula (Figura 35), apresentando diâmetro médio de partículas de 211,70 µm.

Figura 34 – Imagem de MEV do pó de cromo como recebido



Fonte: autor da dissertação.

Figura 35 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de cromo como recebido



Pó de cromo com maioria das partículas acima de 100 µm.
Fonte: autor da dissertação.

Como o cromo era um elemento de liga com porcentagem de massa relativamente baixa nos compósitos (4% ou 8%), quanto menor o tamanho médio de partícula mais disperso o elemento ficaria na matriz. Assim, realizou-se o peneiramento do pó de cromo conforme Tabela 14. Foi selecionado para utilização no trabalho apenas o cromo com granulometria menor do que 400 mesh, peneira referente à tamanho de partícula menor do que 37 µm.

Tabela 14 – Massa do pó de cromo retida em cada peneira

Peneira (Mesh)	Partícula (µm)	Massa (g)	%
80	177	239,9900	61,40
100	149	38,3600	9,81
200	74	90,0200	23,03
400	37	16,1700	4,14
<400	<37	6,3100	1,61

Fonte: autor da dissertação.

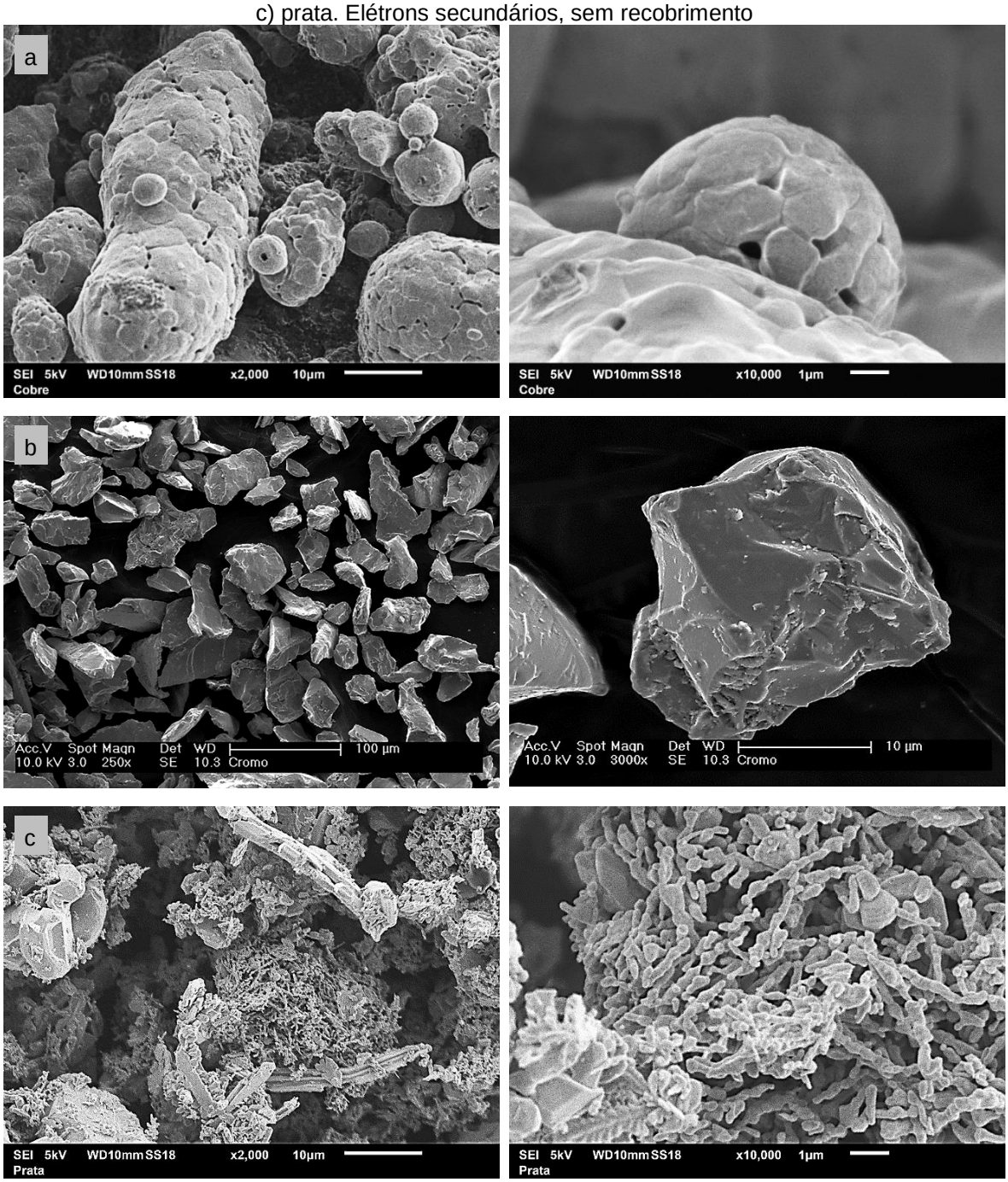
4.2 Caracterização dos pós

4.2.1 MEV

Na Figura 36 são apresentadas imagens de MEV da morfologia partículas dos pós de cobre, cromo e prata. O pó de cobre apresentou partículas esféricas irregulares, formato característico do processo de atomização; o pó de

cromo apresentou partículas grandes, irregulares e de contornos grosseiros, formato característico do processo de decomposição química e cominuição mecânica; o pó de prata apresentou partículas de formato dendrítico, característico do processo de eletrólise (ASM International, 1998).

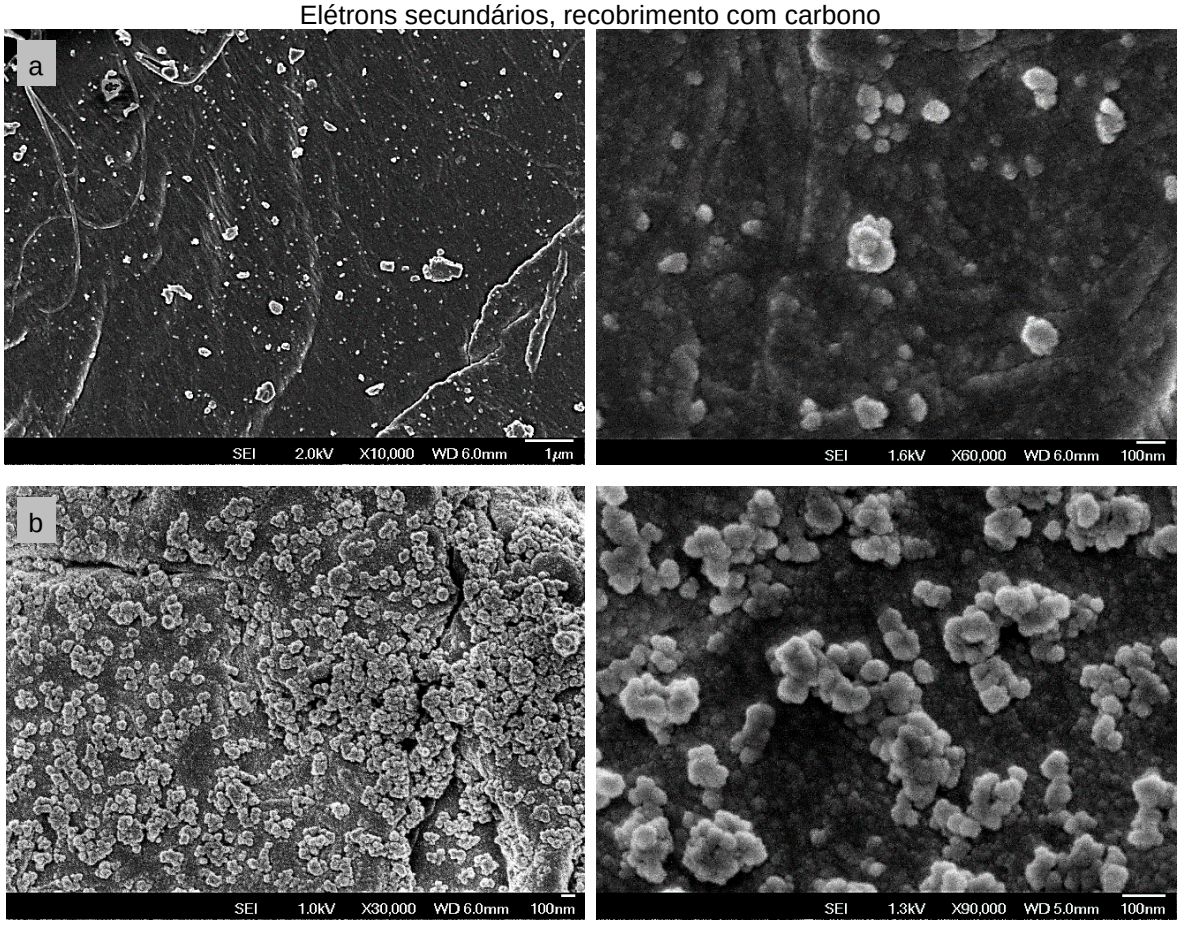
Figura 36 – Imagem de MEV das partículas do pó de a) cobre, b) cromo e c) prata. Elétrons secundários, sem recobrimento



Pó de cobre com partículas esféricas irregulares; pó de cromo com partículas grandes, irregulares e de contornos grosseiros e pó de prata com partículas de formato dendrítico.
Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 37 são apresentadas imagens de MEV de alta resolução do pó de alumina e céria. Ambos os pós apresentaram tamanho de partícula nanométrico, sendo necessária análise de MET para visualizar melhor suas morfologias.

Figura 37 – Imagem de MEV de alta resolução das partículas do pó de d) alumina e e) céria. Elétrons secundários, recobrimento com carbono



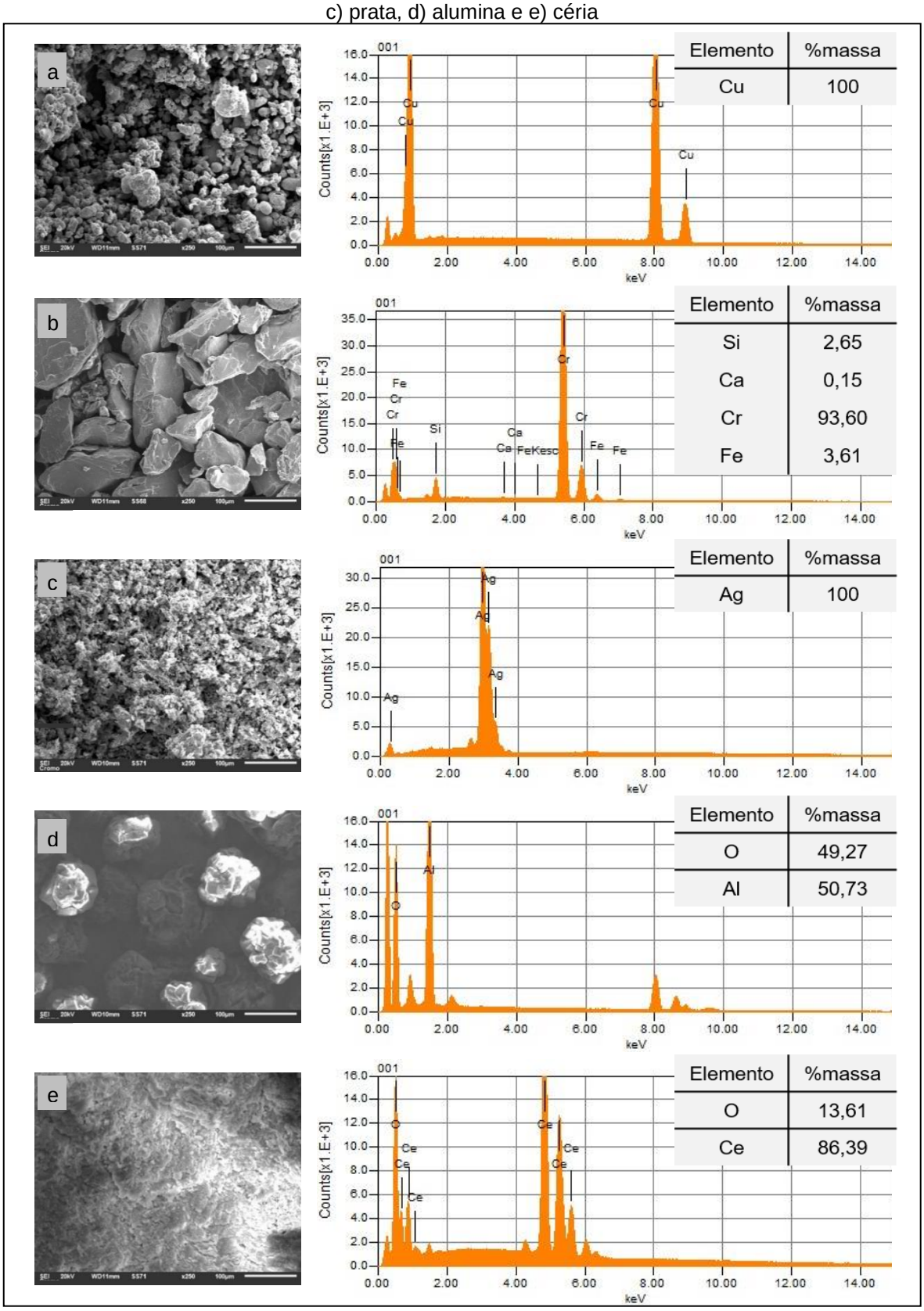
Pós de alumina e céria com tamanho de partícula nanométrico, o aumento do microscópio é insuficiente para visualização da morfologia das partículas.
Fonte: autor da dissertação.

4.2.2 EDS

Na Figura 38 são apresentados os resultados de microanálise EDS para os pós de cobre, cromo, prata, alumina e céria.

Para os pós de cobre, prata, céria e alumina não foi identificado nenhum elemento além do esperado, para o pó de cromo foram identificadas impurezas de silício, ferro (ambas previstas pelo fabricante) e cálcio (não prevista, porém a quantificação de fase sugere baixa porcentagem).

Figura 38 – Imagem, espectrograma e quantificação de fase[9] de EDS do pó de a) cobre, b) cromo, c) prata, d) alumina e e) céria

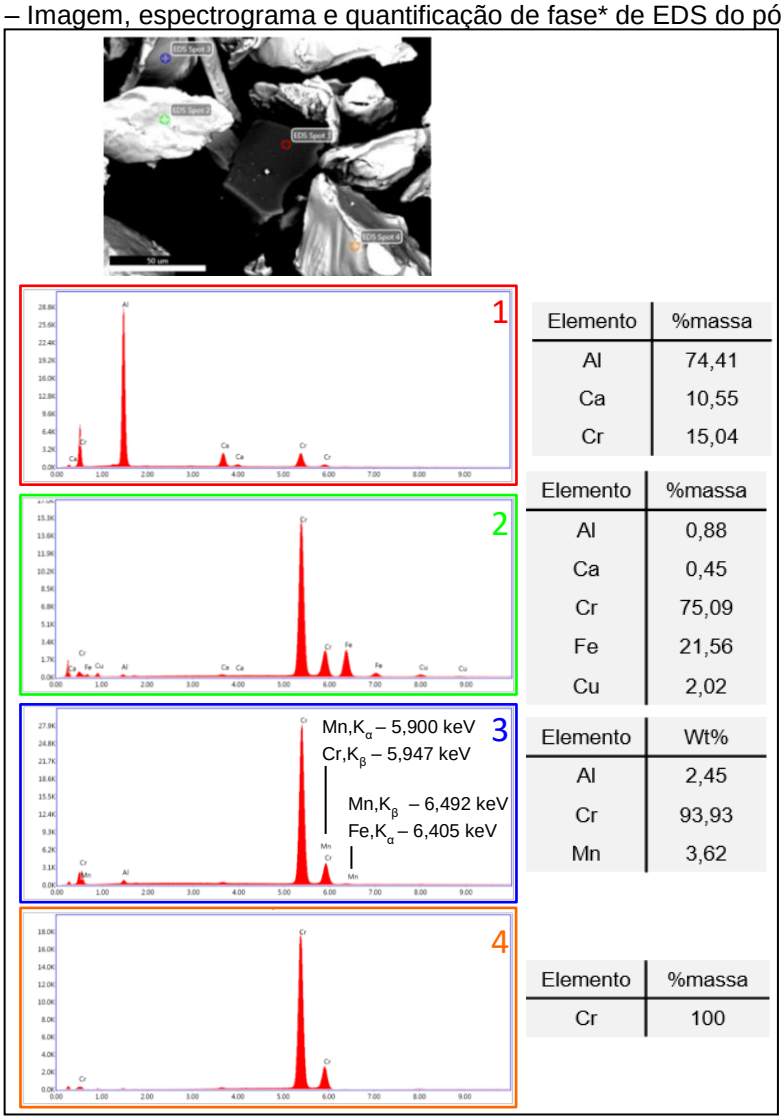


Fonte: autor da dissertação.

[9]Os valores de quantificação de fase por EDS apresentados neste trabalho devem ser observados com ressalva pois os resultados dessa técnica são considerados uma análise quantitativa.

Após identificar as impurezas no pó de cromo e partículas de contraste diferente durante as análises, foi realizada microanálise EDS pontual, os resultados são apresentados na Figura 39. Foi identificado novamente o elemento cálcio e, como nenhum dos elementos esperados emitem raios X com energia próxima da emitida pelo cálcio, é provável que este esteja efetivamente presente no pó. A partícula de contraste diferente (mais escuro), denominada como partícula 1 na Figura 39, foi identificada como sendo partícula de alumínio, elemento previsto como impureza pelo fabricante. Foi identificado também em uma partícula o elemento manganês, no entanto, é possível que o software tenha interpretado os picos de cromo e ferro (ambos previstos) como manganês, pois, conforme ilustrado na Figura 39, 3 a energia K_α do manganês é próxima da energia K_β do cromo e a energia K_β do manganês é próxima da energia K_α do ferro (BRUKER, 2018).

Figura 39 – Imagem, espectrograma e quantificação de fase* de EDS do pó de cromo



Elemento	%massa
Al	74,41
Ca	10,55
Cr	15,04

Elemento	%massa
Al	0,88
Ca	0,45
Cr	75,09
Fe	21,56
Cu	2,02

Elemento	Wt%
Al	2,45
Cr	93,93
Mn	3,62

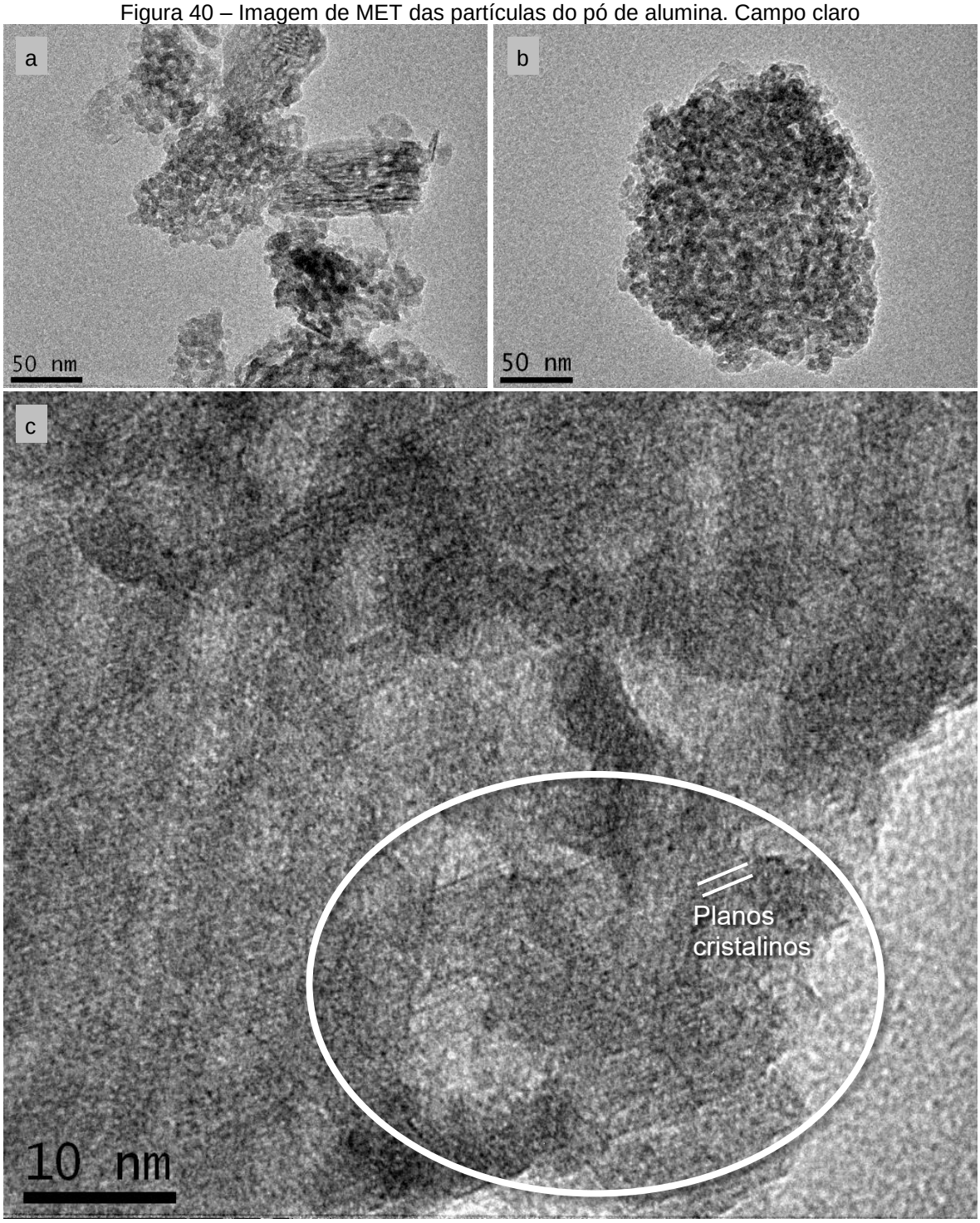
Elemento	%massa
Cr	100

Fonte: autor da dissertação.

4.2.3 MET

Na Figura 40 são apresentadas imagens de MET do pó de alumina onde é possível observar partículas irregulares, com indícios de presença de porosidade e tamanho de partícula menor do que 100 nm, no detalhe da Figura 40, c é possível observar planos cristalinos (SANTOS et al., 2000; COELHO et al., 2007).

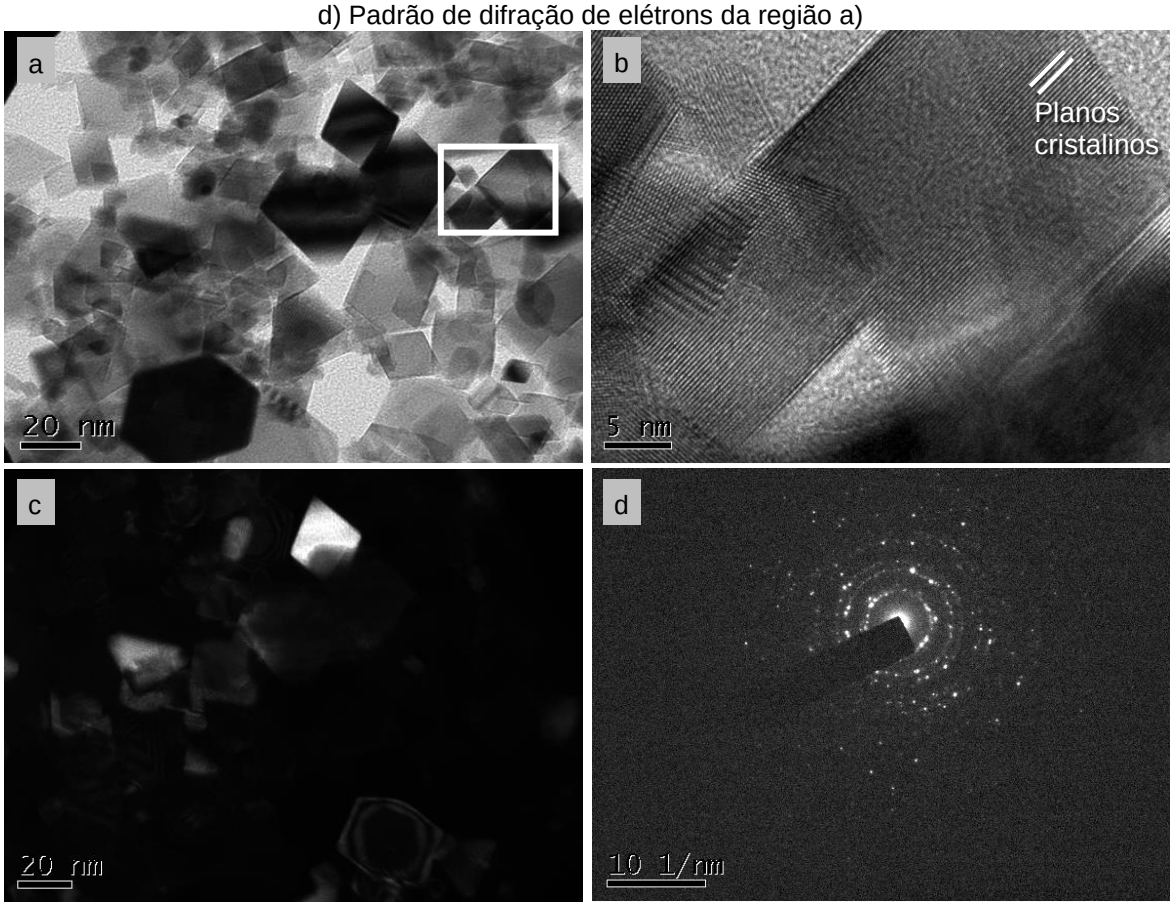
Figura 40 – Imagem de MET das partículas do pó de alumina. Campo claro



Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 41 são apresentadas imagens de MET do pó de céria. É possível observar partículas facetadas com diversas geometrias (triângulo, losango, hexágono), há uma certa variação no tamanho de partículas, mas é possível inferir que elas são menores do que 25 nm. Observa-se também que cada partícula é um monocristal, na Figura 41, b é possível visualizar os planos cristalinos de algumas partículas e notar que, em cada partícula, estão em uma mesma direção e, na Figura 41, d é possível visualizar que o padrão de difração formou anéis discretos, comportamento característico de material monocristalino (XIANGDONG et al., 2006; HAILSTONE et al.,2009).

Figura 41 – Imagem de MET das partículas do pó de céria. a) Campo claro. b) Ampliação da região indicada na imagem a) detalhando os planos cristalinos das partículas. c) Campo escuro. d) Padrão de difração de elétrons da região a)

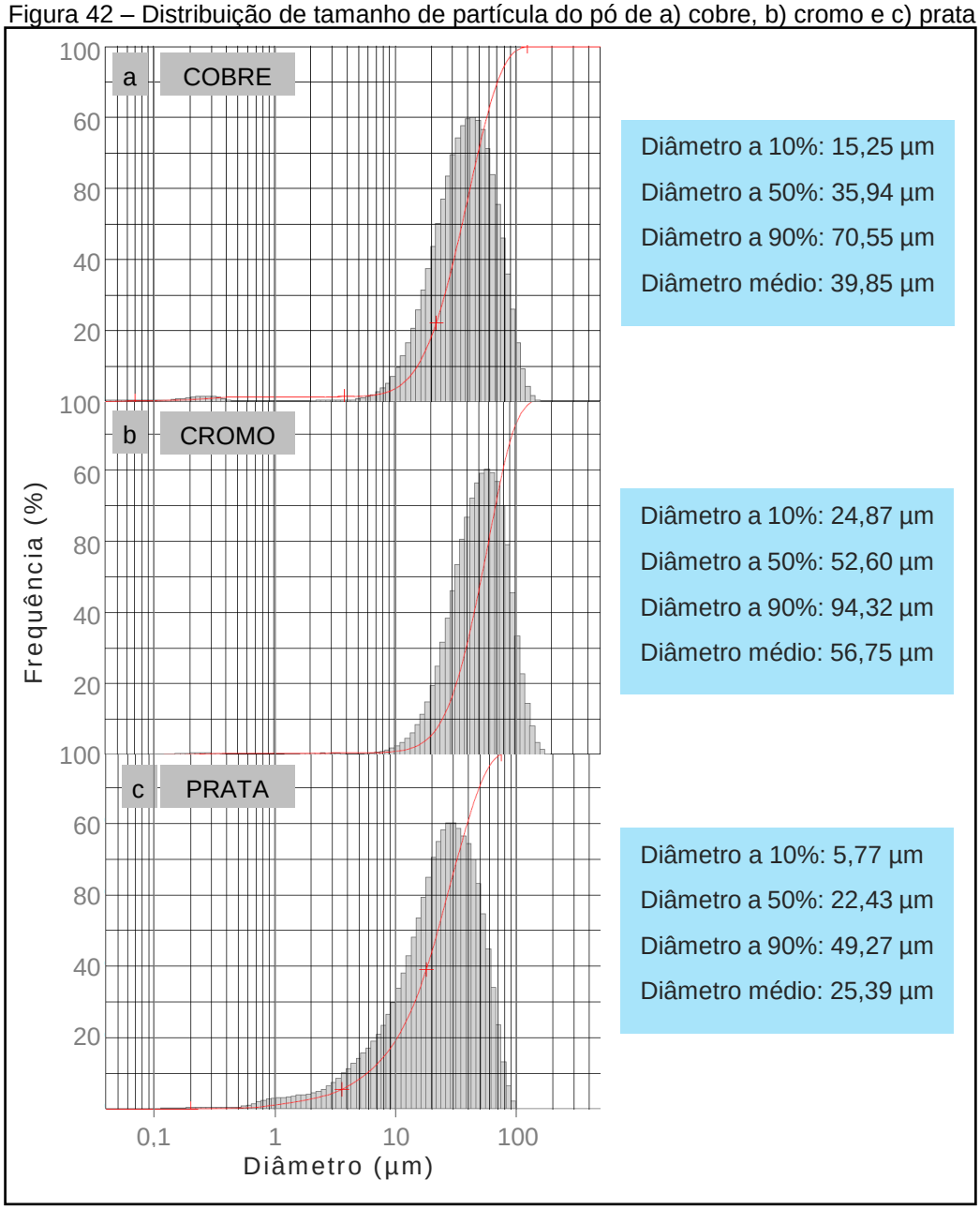


Fonte: autor da dissertação.

4.2.4 Distribuição de tamanho de partícula

Na Figura 42 são apresentadas as distribuições de tamanho de partícula dos pós de cobre, cromo e prata com o diâmetro máximo dos primeiros 10%, 50% e 90% (ordenado em ordem crescente).

Figura 42 – Distribuição de tamanho de partícula do pó de a) cobre, b) cromo e c) prata



Fonte: autor da dissertação.

Nenhum processo de produção de pó gera partículas de mesmo tamanho, mas sim, partículas com uma variedade de tamanhos em torno de um tamanho médio (CHANG & ZHAO, 2013). Existem diversas técnicas para medição de tamanho de partícula e os valores encontrados para um mesmo material pode ser diferente dependendo da técnica utilizada, pois, durante as análises, é associado um diâmetro às partículas, porém, as partículas não são esferas perfeitas (ASM International, 1998).

O pó de cobre apresentou distribuição bimodal com variação de diâmetros de 0,1 µm à 0,4 µm (menos do que 5%) e 2 µm à 200 µm com diâmetro médio de 39,85 µm.

O pó de cromo apresentou variação de diâmetros entre 2 µm e 200 µm (com apenas uma pequena porcentagem abaixo de 10 µm) com diâmetro médio de 56,75 µm.

O pó de prata apresentou um grande intervalo na variação de diâmetros, entre 0,4 µm e 100 µm com diâmetro médio de 25,39 µm. Conforme mostrado anteriormente na Tabela 8, o fabricante indicou para este pó tamanho de partícula menor do que 44 µm,a análise indicou que a maioria das partículas estão abaixo deste valor, porém, há pelo menos 10% de partículas maiores do que 49,27 µm.

Estatisticamente as distribuições apresentaram valores adequados, para todos os pós foi obtido valor de diâmetro médio próximo ao valor da mediana (diâmetro a 50%). Não foi possível realizar esta análise para os pós de alumina e céria devido ao tamanho de partícula ser menor do que 0,04 µm (tamanho mínimo detectado pelo equipamento).

4.2.5 Difração de raios X

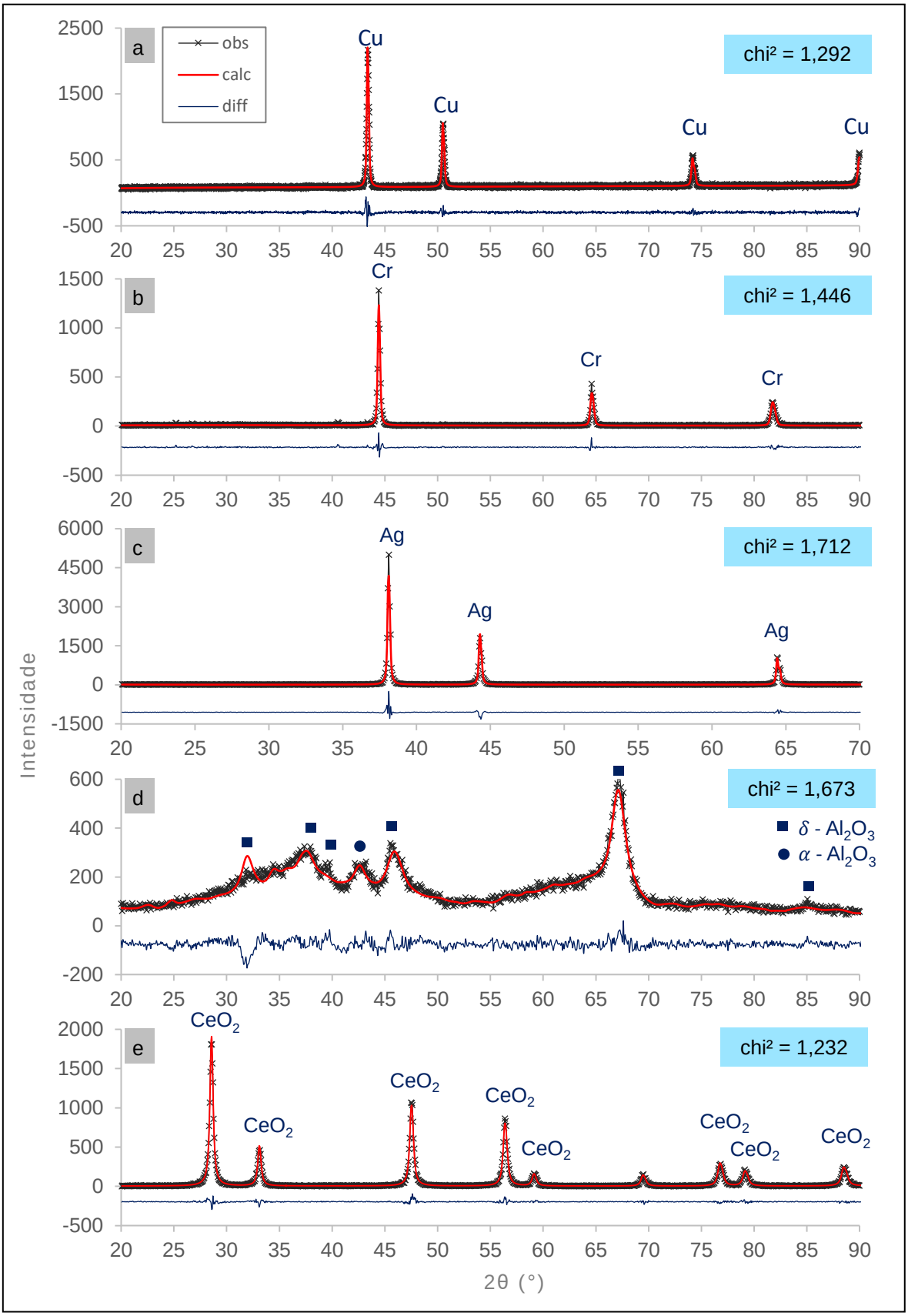
Na Figura 43 são apresentados os difratogramas dos pós de cobre, cromo, prata, alumina e céria com refinamento Rietveld. Foi obtida boa adequação da curva calculada com o difratograma para todos os pós com valores de chi^2 (correlação) entre 1,2 e 1,8.

Para os pós de cobre, cromo, prata e céria foram identificadas apenas as fases esperadas e com picos bem finos, indicando cristalinidade dos materiais.

Para o pó de céria essa cristalinidade pode ser observada também no padrão de difração de elétrons, conforme apresentado anteriormente (Figura 41, d). Ainda para o pó de céria, foi observado picos um pouco mais largos, indicando tamanho de cristalito muito pequeno, o que faz sentido já que o tamanho de partícula é nanométrico (HAILSTONE et al.,2009).

O difratograma do pó de alumina indicou material amorfo com regiões parcialmente cristalinas (comum para as fases de transição) e de tamanho de cristalito pequeno.

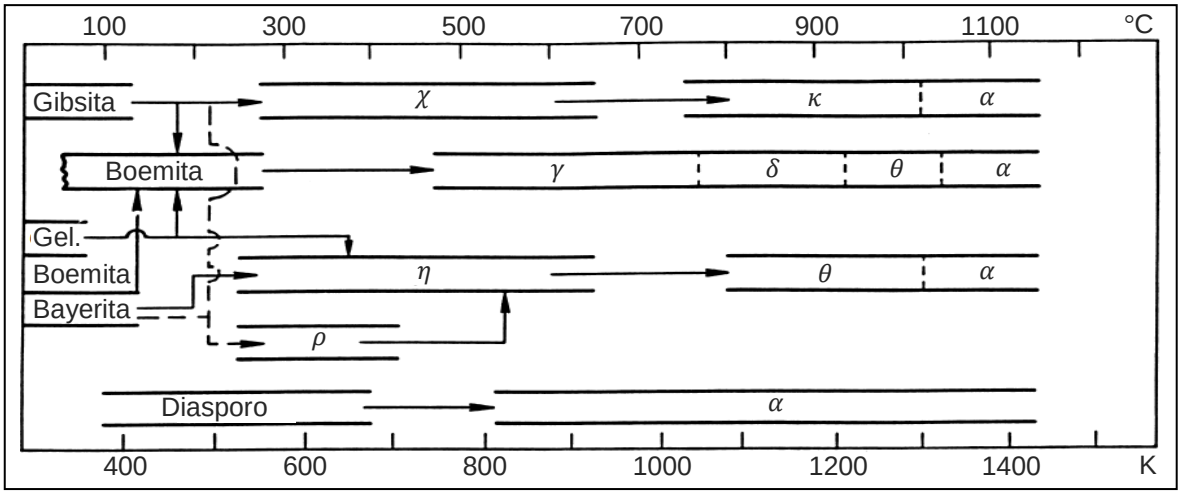
Figura 43 – Difratograma do pó de a) cobre, b) cromo, c) prata e d) céria com refinamento Rietveld



Os pós de cobre, cromo, prata e céria tem picos bem finos, indicando cristalinidade dos materiais. O difratograma do pó de alumina indicou material amorfo com regiões parcialmente cristalinas.
Fonte: autor da dissertação.

Quanto à identificação de fases da alumina, foi necessário alguns estudos a mais, pois, a alumina é um material com diversas fases de transição, apresentadas na Figura 44, e, estas fases dependem, entre outros fatores, do minério e da temperatura de tratamento utilizados na síntese pó (WEFERS e MISRA, 1987; SANTOS et al., 2000).

Figura 44 – Sequências de transformações térmicas da alumina à partir do hidróxido de alumínio



Fonte: WEFERS e MISRA, 1987 (adaptado).

Segundo ficha técnica do pó utilizado neste trabalho, o hidróxido de alumínio foi desidratado e calcinado em atmosfera de dióxido de carbono à temperatura de aproximadamente 900°C (SIGMA-ALDRICH, 1998).

Assim, analisando conjuntamente estas informações com as análises de DRX e MET do pó de alumina, a fase que se mostrou mais coerente foi a alumina delta (δ - Al_2O_3) (SAALFELD, 1958; KOVARIK et al., 2013). No entanto, o pico de $2\theta \sim 43°$ foi identificado como pertencente à fase alfa (α - Al_2O_3), para alumina é comum a existência concomitante de fases e alguns trabalhos já observaram a transição da fase delta diretamente para a fase alfa (KIYOHARA et al., 2000; ZHANG e GAO, 2006).

Na Tabela 15 são apresentados os valores de parâmetro de rede da célula unitária contidos nas fichas .cif e obtidos no refinamento dos pós. Os pós de cobre, cromo, prata e céria têm estrutura cúbica e apenas uma fase, os valores obtidos no refinamento foram muito precisos, variando em relação aos valores das fichas .cif apenas a partir da terceira casa decimal. O pó de alumina tem estrutura trigonal e a quantificação de fases do refinamento indicou que é composto de 72% de alumina delta e 28% de alumina alfa, os valores obtidos no refinamento

apresentaram uma pequena variação em relação aos da ficha, no entanto, essa variação pode ser devido ao início da formação da fase alfa.

Tabela 15 – Comparação entre os valores de parâmetros de rede da célula unitária do arquivo .cif com os resultados obtidos do refinamento das fases dos pós

Fase	a (Å)		c (Å)	
	.cif	pó	.cif	pó
cobre	3,6150	3,61505 ± 0,00005	–	–
cromo	2,8839	2,88461 ± 0,00009	–	–
prata	4,0862	4,0861 ± 0,0003	–	–
alumina delta	5,5990	5,590 ± 0,003	23,6570	23,554 ± 0,009
alumina alfa	4,8840	4,779 ± 0,007	13,2700	12,99 ± 0,03
céria	5,4109	5,4092 ± 0,0003	–	–

Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de tamanho médio de cristalito das fases dos pós. O cristalito é uma região do grão com mesma orientação cristalográfica – subgrão, logo, sendo as partículas dos pós compostas por um ou mais grãos, é coerente que o tamanho de cristalito seja menor do que o tamanho de partícula (BALOGH et al., 2008).

Os pós de cobre, cromo e prata apresentaram tamanho médio de cristalito de cerca de 90 nm. As fases do pó de alumina (delta e alfa) apresentaram cristalito bem pequeno (5,89 nm e 11,42 respectivamente), como o pó de alumina aparenta ter partícula menor do que 100 nm (Figura 40) e está parcialmente cristalino (Figura 43, d), é coerente que este seja realmente pequeno. O pó de céria apresentou tamanho médio de cristalito (28,91 nm) da mesma ordem de grandeza do tamanho de partícula (25 nm – Figura 41, a), o que é bem coerente uma vez que as partículas de céria são monocristais (Figura 41, d).

Tabela 16 – Tamanho médio de cristalito das fases dos pós de partida

Fase	p (nm)
cobre	93,14
cromo	86,85
prata	90,72
alumina delta	5,89
alumina alfa	11,42
céria	28,91

Fonte: autor da dissertação.

4.3 Processamento das amostras

Após a mistura, todas os pós tiveram aspecto macroscópico homogêneo, na Figura 45 são apresentados como exemplo os pós referentes aos compósitos A20 e C20.

Figura 45 – Exemplo da mistura dos pós dos compósitos, a) A20 e b) C20

Fonte: autor da dissertação.

A seguir são apresentados os valores densidade teórica média de cada compósito reforçado com alumina (Tabela 17) e com céria (Tabela 18) calculado a partir das Equações (17, (18, (19, e (20.

Tabela 17 – Densidade teórica dos compósitos reforçados com alumina

	Elementos	$\%m_n$	ρ_n (g/cm³)	V_n (cm³)	$\%V_n$	$\frac{\%V_n}{100} \cdot \rho_n$ (g/cm³)
A848	Cobre	80	8,96	8,93	72	6,43
	Cromo	8	7,20	1,11	9	0,64
	Prata	4	10,49	0,38	3	0,32
	Alumina	8	3,95	2,03	16	0,64
	Total	100	–	12,45	100,00	**8,03**
A488	Cobre	80	8,96	8,93	73	6,52
	Cromo	4	7,20	0,56	5	0,33
	Prata	8	10,49	0,76	6	0,65
	Alumina	8	3,95	2,03	17	0,65
	Total	100	–	12,27	100,00	**8,15**
A8	Cobre	92	8,96	10,27	84	7,48
	Alumina	8	3,95	2,03	16	0,65
	Total		–	12,29	100,00	**8,13**
A20	Cobre	80	8,96	8,93	64	5,72
	Alumina	20	3,95	5,06	36	1,43
	Total	100	–	13,99	100,00	**7,15**

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 18 – Densidade teórica dos compósitos reforçados com céria

	Elementos	$\%m_n$	ρ_n (g/cm³)	V_n (cm³)	$\%V_n$	$\frac{\%V_n}{100} \cdot \rho_n$ (g/cm³)
C848	Cobre	80	8,96	8,93	78	6,98
	Cromo	8	7,20	1,11	10	0,70
	Prata	4	10,49	0,38	3	0,35
	Céria	8	7,65	1,05	9	0,70
	Total	100	–	11,47	100,00	**8,72**
C488	Cobre	80	8,96	8,93	79	7,08
	Cromo	4	7,20	0,56	5	0,35
	Prata	8	10,49	0,76	7	0,71
	Céria	8	7,65	1,05	9	0,71
	Total	100	–	11,29	100,00	**8,86**
C8	Cobre	92	8,96	10,27	91	8,13
	Céria	8	7,65	1,05	9	0,71
	Total	100	–	11,31	100,00	**8,84**
C20	Cobre	80	8,96	8,93	77	6,93
	Céria	20	7,65	2,61	23	1,73
	Total	100	–	11,54	100,00	**8,66**

Fonte: autor da dissertação.

Todos os compósitos reforçados com alumina apresentaram grande variação entre a porcentagem de massa e porcentagem volumétrica devido baixo valor de densidade da alumina (3,95 g/cm³), além disso, devido à maior concentração de alumina, compósito A20 foi o que apresentou menor valor de densidade teórica (7,15 g/cm³). Já os compósitos de céria apresentaram valores de porcentagem volumétrica muito próximos aos de porcentagem de massa.

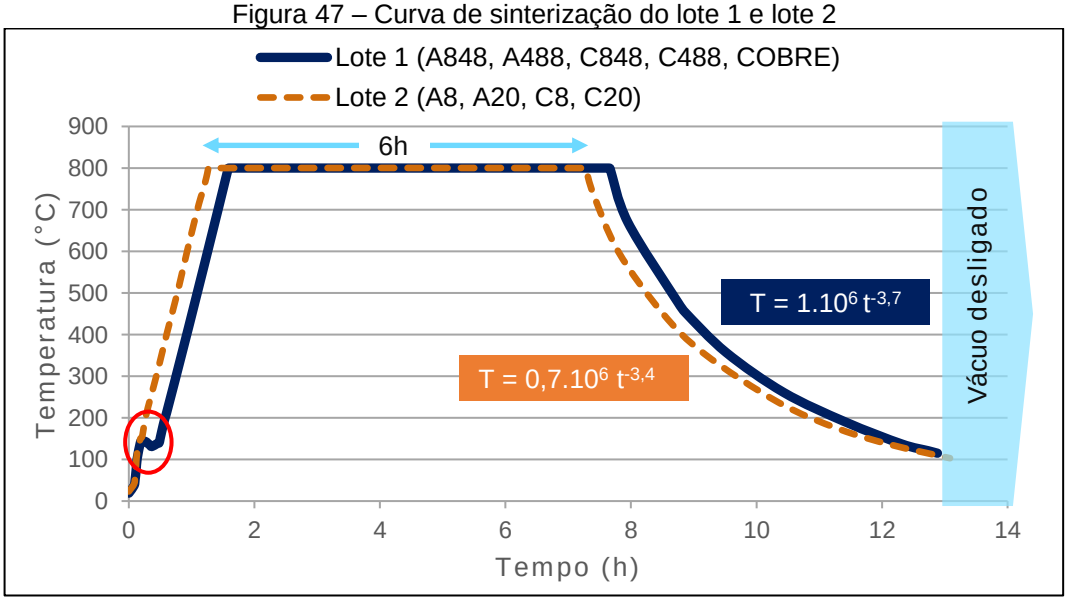
Após a compactação e a sinterização todas amostras apresentaram *design* adequado, com superfície lisa e borda retificada, não foi observado trincas, deformações ou oxidação superficial. Na Figura 46, é apresentado como exemplo as 4 amostras das composições A848, A488, C848 e C488 após compactação (Figura 46, a) e após sinterização (Figura 46, b).

Figura 46 – Exemplo de amostras dos compósitos A848, A488, C848 e C488 a) após a compactação e b) após sinterização

Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 47 são apresentadas as curvas de sinterização do lote 1 e lote 2. Ambas as curvas têm o mesmo comportamento, no entanto, durante a sinterização do lote 1 houve falha na programação e o forno ficou por 10min sem aquecimento (região destacada na Figura 47), como esta situação ocorreu no estágio inicial do aquecimento (143°C) acredita-se que não tenha influenciado na microestrutura e nas propriedades das amostras.

Figura 47 – Curva de sinterização do lote 1 e lote 2



Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 19 são apresentados os valores de densidade teórica (Equação (20), densidade volumétrica (Equação (21) e densidade relativa (Equação (22) para as amostras a verde e sinterizadas de cada compósito.

Tabela 19 – Densidade teórica, volumétrica e relativa de cada compósito a verde e sinterizado

Composição	Densidade teórica (g/cm³)	Verde		Sinterizado	
		Densidade volumétrica (g/cm³)	Densidade relativa (%)	Densidade volumétrica (g/cm³)	Densidade relativa (%)
COBRE	8,96	8,70	97	7,12	79
A848	8,03	6,49 ± 0,03	81	6,44 ± 0,04	80
A488	8,15	6,67 ± 0,03	82	6,47 ± 0,03	79
A8	8,13	6,60 ± 0,02	81	6,65 ± 0,05	82
A20	7,15	4,97 ± 0,01	70	4,99 ± 0,02	70
C848	8,72	7,83 ± 0,05	90	7,70 ± 0,07	88
C488	8,86	7,9 ± 0,2	89	7,8 ± 0,1	88
C8	8,84	7,97 ± 0,04	90	8,12 ± 0,05	92
C20	8,66	7,31 ± 0,03	84	7,66 ± 0,03	88

Fonte: autor da dissertação.

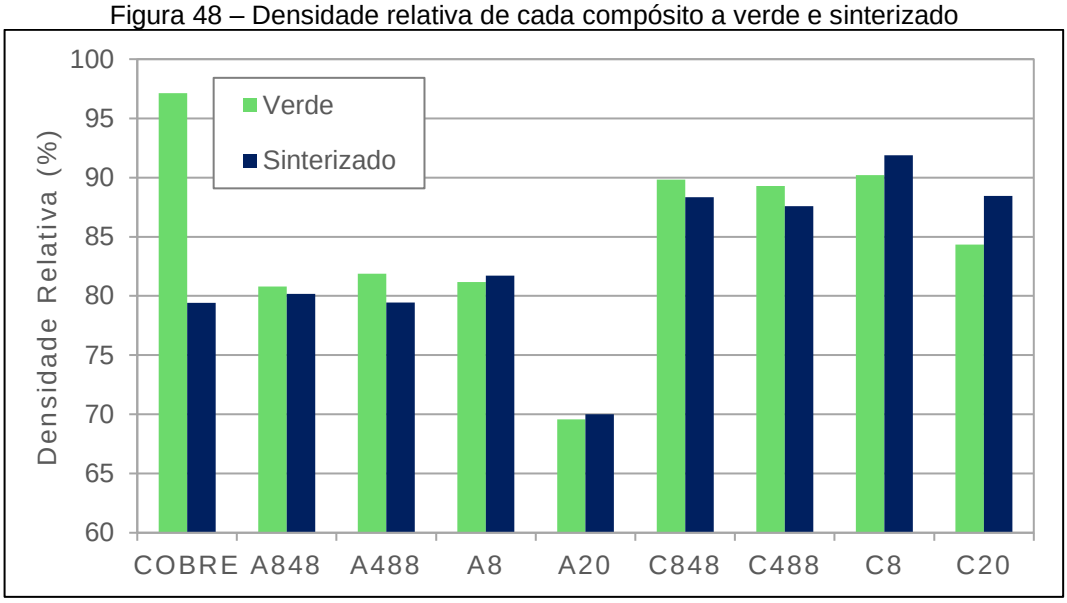
Para as amostras do lote 1 (A848, A488, C848, C488 e COBRE) foi observado redução entre 0,7% e 3% na densidade após a sinterização, para a amostra de cobre essa redução foi mais acentuada 18%. Para as amostras do lote 2 (A8, A20, C8 e C20) foi observado aumento entre 0,4 e 5% na densidade após a sinterização.

A diferença entre o comportamento da densidade das amostras do lote 1 e do lote 2 pode ser devido à diferença de pressões de compactação, mesmo que os lotes tenham sido submetidos às mesmas condições (mesma pressão de compactação, prensa, matriz, punções e lubrificantes) como o intervalo entre os processamentos de cada lote foi de 4 meses pode ter ocorrido variação na calibração da prensa. Ou ainda, devido à fatores inerentes ao processamento das amostras, pois, segundo ASM International (2001a), ao utilizar altas valores de pressão de compactação em ligas de cobre foi observado tanto contração como expansão das amostras.

Na Figura 48 é possível observar que, após a sinterização, a maior densidade obtida foi para amostra C8, com 92% da densidade teórica, e a menor foi para a amostra A20, com 70% da densidade teórica. Estes valores estão

adequados, em geral, a densidade alcançada para sinterizados é de 70% a 95% e é menor para materiais com partículas de maior dureza (como as partículas de cromo, alumina e céria) (UPADHYAYA, 2002; ASM International, 2001a).

Figura 48 – Densidade relativa de cada compósito a verde e sinterizado



Fonte: autor da dissertação.

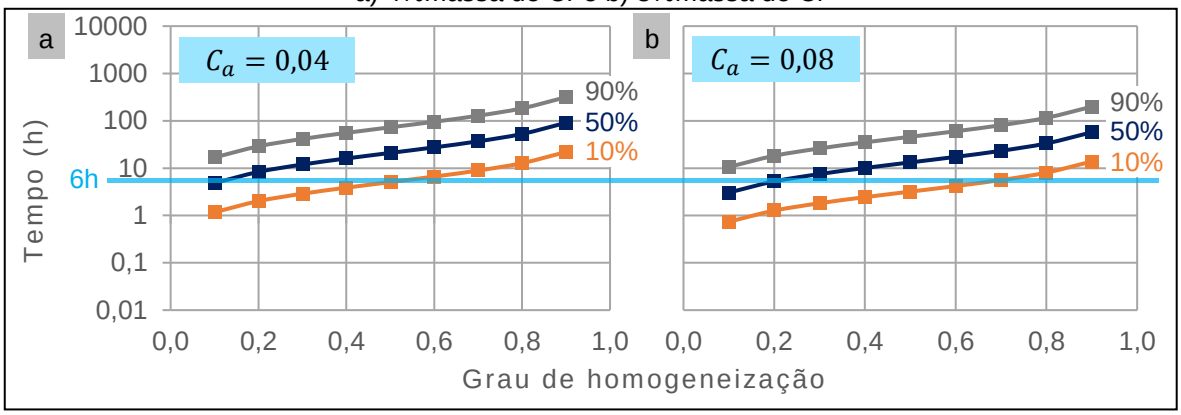
Conforme apresentado anteriormente (capítulo 2.4.3), o grau de homogeneização (Equação (15) depende do tempo, do diâmetro das partículas do elemento de liga, do coeficiente de difusão do elemento na matriz e da concentração média do elemento na mistura (em %massa). Assim, foram calculadas as curvas de do grau de homogeneização do cromo no cobre (Figura 49) e da prata no cobre (Figura 50). Foram utilizados os diâmetros de partícula médio, 10%, 50% e 90% (apresentados anteriormente na Figura 42), as concentrações de 4%massa e 8%massa e os coeficiente de difusão do cromo e da prata no cobre a 800°C ($D_{Cr} = 1{,}50 \cdot 10^{-14}$ e $D_{Ag} = 1{,}99 \cdot 10^{-14}$).

Segundo o modelo sugere, para o tempo de 6h de sinterização, quase não houve homogeneização do cromo nos compósitos, apenas parte das partículas menores que ~25 µm (diâmetro a 10%) que foram homogeneizadas. Para os compósitos com 8%massa de Cr o modelo sugere homogeneização de cerca de 20% para as partículas com tamanho médio.

Para a prata no cobre o modelo indica maior homogeneização. O modelo sugere, para partículas com tamanho médio, homogeneização de cerca de 70% e 80% para composição 4%massa e 8%massa, respectivamente. Além disso, indica

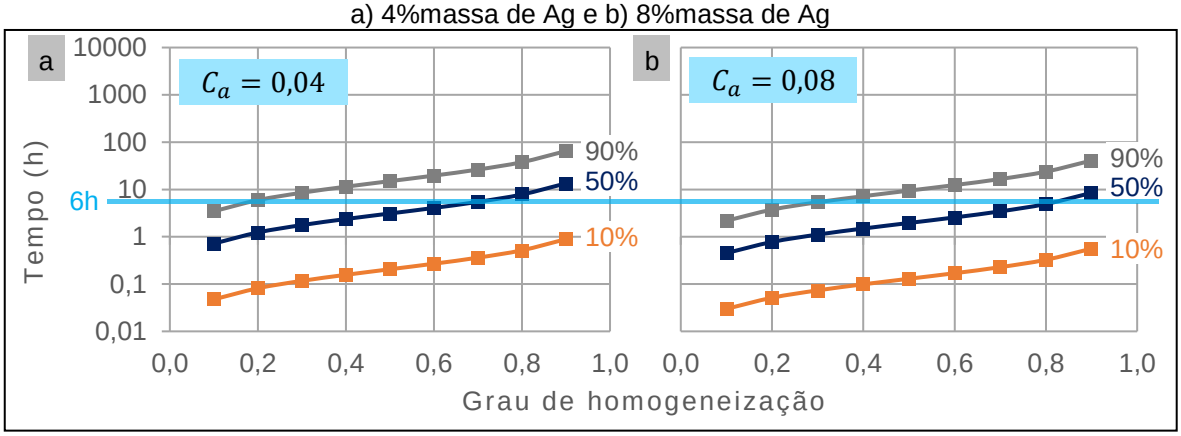
que o tempo de sinterização foi suficiente para homogeneizar todas as partículas de até ~6 µm.

Figura 49 – Curva do grau de homogeneização do cromo no cobre para composições com a) 4%massa de Cr e b) 8%massa de Cr



Grau de homogeneização para partículas de cromo com diâmetros de até 24,87 µm (10%), até 52,60 µm (50%), até 94,32 µm (90%) e diâmetro médio de 56,75 µm. Em destaque, o tempo referente ao tempo de sinterização dos compósitos (6h).
Fonte: autor da dissertação.

Figura 50 – Curva do grau de homogeneização da prata no cobre para composições com a) 4%massa de Ag e b) 8%massa de Ag



Grau de homogeneização para partículas de prata com diâmetros de até 5,77 µm (10%), até 22,43 µm (50%), até 49,27 µm (90%) e diâmetro médio de 25,39 µm. Em destaque, o tempo referente ao tempo de sinterização dos compósitos (6h).
Fonte: autor da dissertação.

4.4 Microestrutura e microanálise

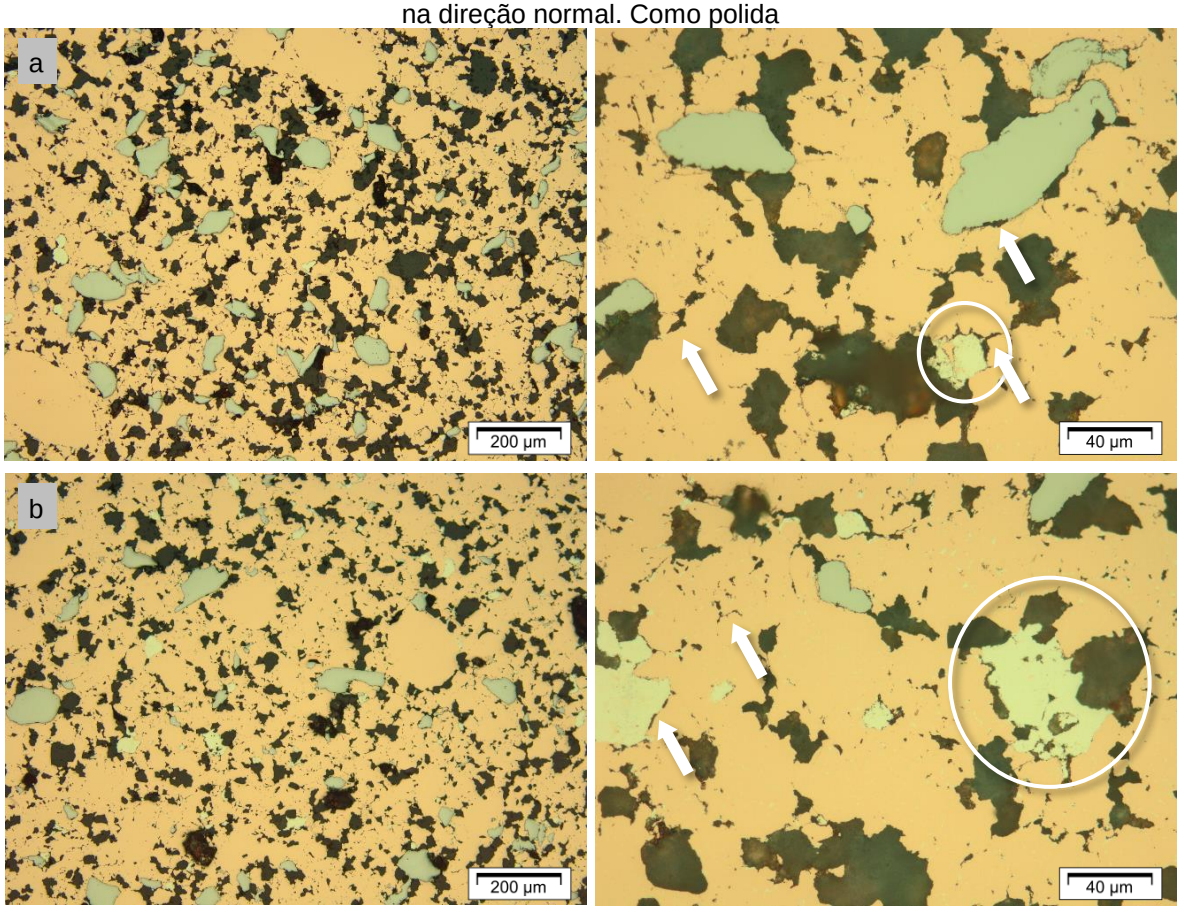
4.4.1 Compósitos reforçados com alumina

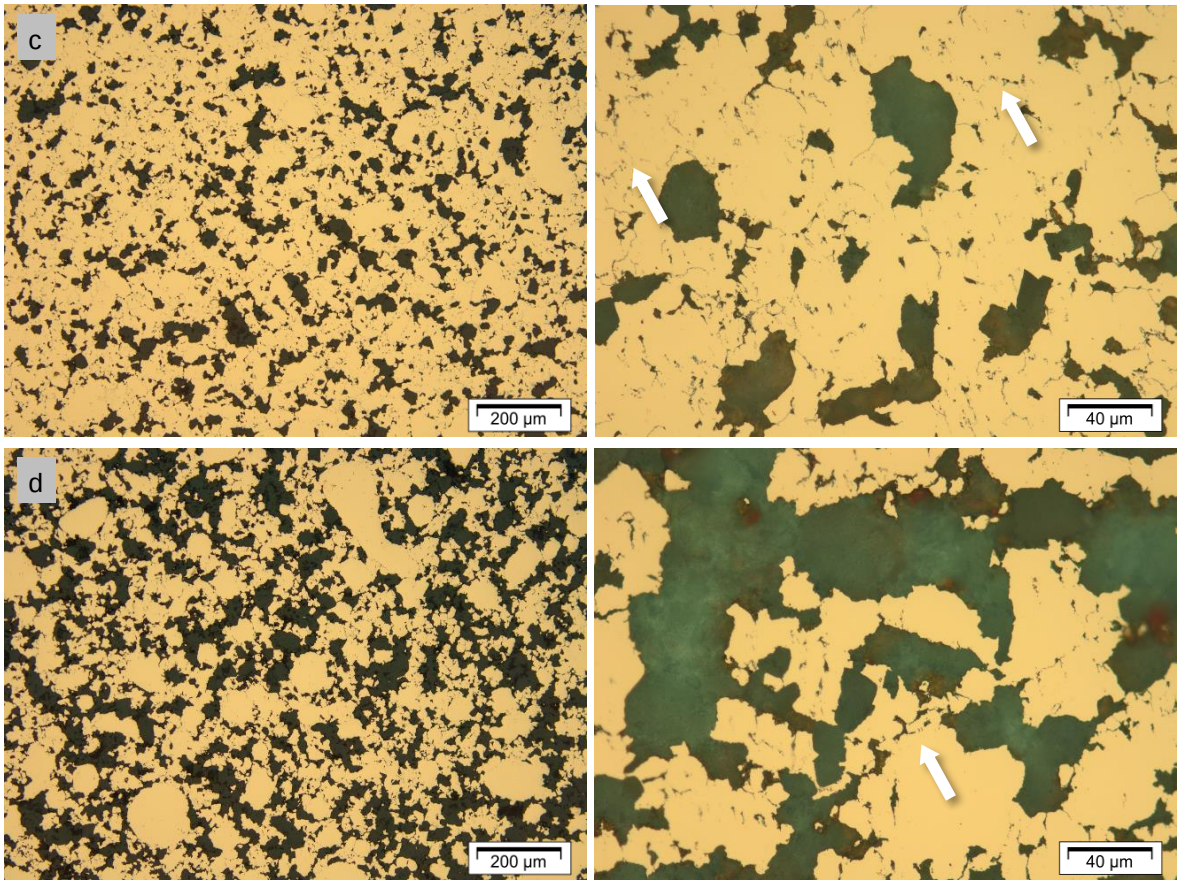
Na Figura 51 são apresentadas as imagens de MO da microestrutura de uma amostra do compósito a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal.

Os compósitos reforçados com alumina apresentaram microestrutura com boa densificação das partículas de cobre e distribuição homogênea da alumina (em preto) na matriz. Para as amostras A848 e A488, o cromo (em cinza) apresentou regiões da ordem 100 µm de diâmetro parcialmente distribuído na matriz, a prata (em bege) apresentou regiões da ordem de 20 µm (indicadas pelas setas) e regiões menores difíceis de serem visualizadas nas imagens de MO.

Há poucas regiões onde a alumina ficou finamente dispersas nos contornos de grão do cobre, cromo ou prata, indicadas pelas setas da Figura 51. Predominantemente a alumina formou regiões aglomeradas, uma vez que as partículas do pó eram nanométricas e estão apresentando regiões de até cerca de 40 µm de diâmetro (ou até maior do que isso no caso do compósito A20). Outros trabalhos também observaram esse comportamento, tendência a aglomerar, em compósitos Cu-Al_2O_3 obtendo microestrutura similar e com a mesma ordem de grandeza da fase de alumina (ZAWRAH et al., 2013; YOUSIF et al., 2003; MOUSTAFA et al., 2002).

Figura 51 – Imagem de MO dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal. Como polida

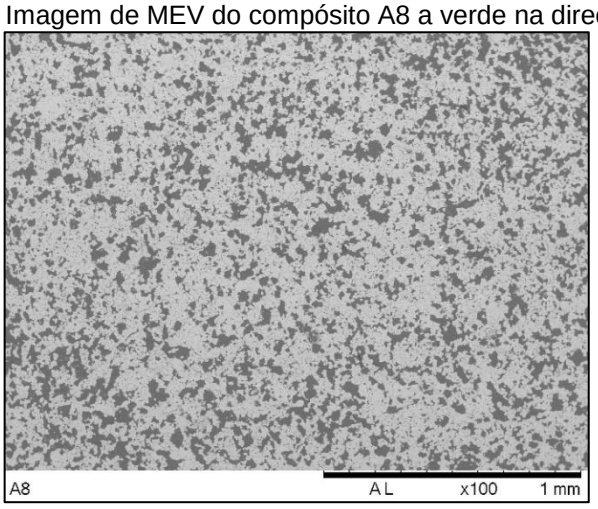




Microestrutura com boa densificação das partículas de cobre e distribuição homogênea alumina na matriz. A alumina (em preto) ficou predominantemente aglomerada formando regiões de até 20 µm de diâmetro. O cromo (em cinza) ficou grosseiramente disperso na matriz devido ao tamanho de partícula. Em destaque, as partículas maiores de prata cercadas por fase de alumina (círculo) e as regiões onde a alumina ficou finamente dispersa (setas).
Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 52 é apresentada imagens de MEV da microestrutura de uma amostra do compósito A8 a verde.

Figura 52 – Imagem de MEV do compósito A8 a verde na direção normal

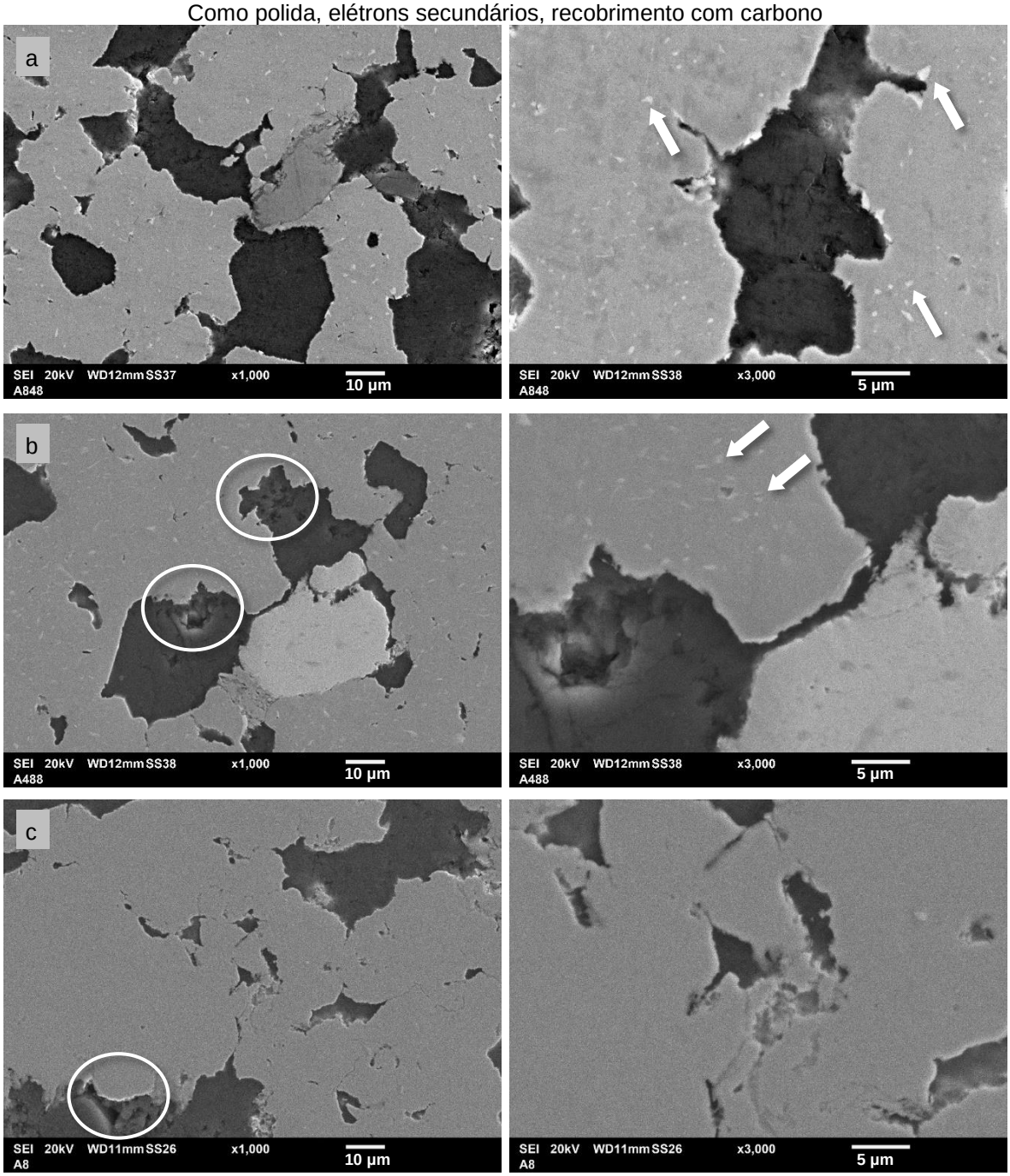


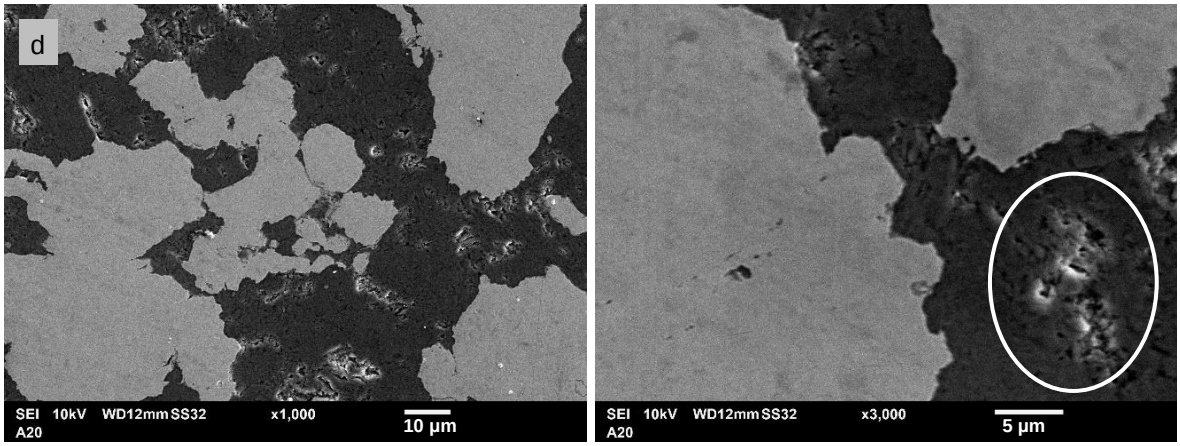
Microestrutura já apresenta fase de alumina aglomerada antes da sinterização.
Fonte: autor da dissertação.

Comparando a microestrutura da amostra a verde com a sinterizada (Figura 51, c) é possível observar que são muito similares e que, portanto, a aglomeração da alumina não ocorreu por difusão durante a sinterização. Essa aglomeração ocorreu possivelmente durante a mistura dos pós devido à característica reativa da alumina.

Na Figura 53 são apresentadas as imagens de MEV da microestrutura de uma amostra do compósito a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal.

Figura 53 – Imagem de MEV dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono





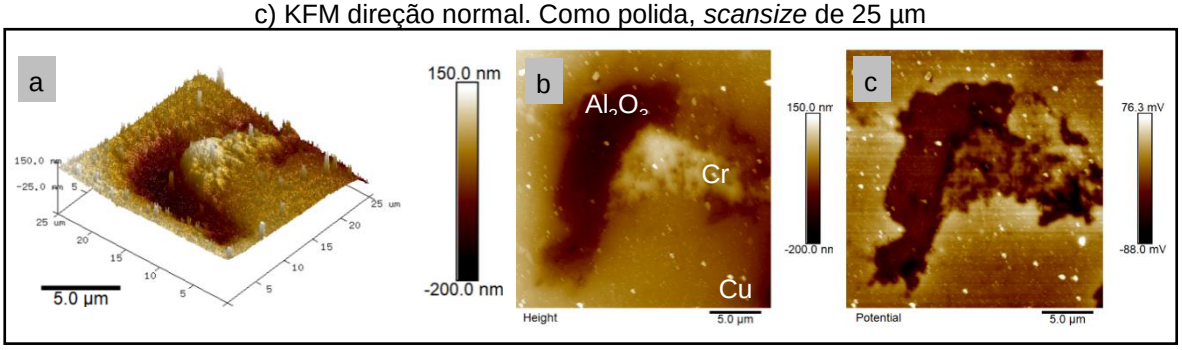
Microestrutura com boa densificação e boa adesão entre as partículas. Em destaque, fase de prata dispersa na matriz de cobre (setas) e buracos nos aglomerados de alumina (círculos).
Fonte: autor da dissertação.

Com maiores aumentos é possível confirmar a boa densificação da amostra e observar a boa adesão entre todas as fases. Devido ao maior aumento e ao contraste entre as fases, é possível observar também as regiões menores de prata da ordem de até 5 µm (regiões mais claras indicadas pelas setas), que estão distribuídas por toda a matriz de cobre.

Foi observado buracos em várias regiões de fase de alumina (como por exemplo os indicados por círculos na Figura 53) possivelmente formados durante o processo de metalografia. Na Figura 54 são apresentadas as imagens de AFM e KFM de uma dessas regiões de alumina da amostra A488 na direção normal, a região foi selecionada com o auxílio do microscópio óptico onde era possível identificar cada fase. Na Figura 54, a e b o contraste é dado em função da variação de altura na superfície da amostra (região clara está acima, região escura está abaixo) e na Figura 54, c o contraste é dado em função do potencial elétrico do material.

A análise sugere que, durante a metalografia, as partículas de alumina do aglomerado se desprenderam formando os buracos e que isso ocorreu de forma mais significativa no centro do aglomerado, note na Figura 54, b que o centro do aglomerado de alumina é mais escuro do que as bordas. Isso indica que não houve uma boa adesão entre as partículas de alumina após a sinterização, mas que houve uma boa adesão entre a alumina e cobre (JAMAATI e TOROGHINEJAD, 2010). Todos os buracos observados têm essa mesma característica.

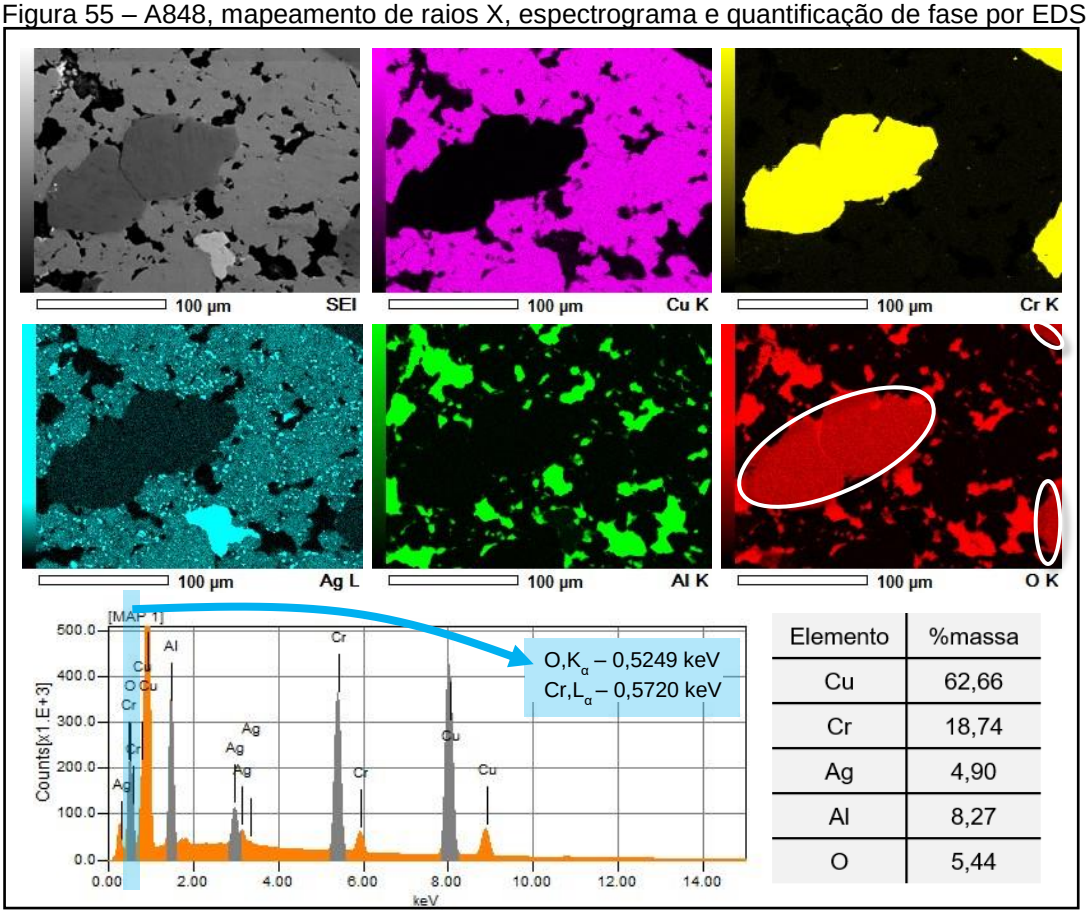
Figura 54 – A488, imagem de a) AFM em 3D na direção normal b) AFM na direção normal e c) KFM direção normal. Como polida, *scansize* de 25 µm



Fonte: autor da dissertação.

A seguir são apresentados o mapeamento de raios X, o espectrograma e tabela com quantificação de fase por EDS de uma amostra de cada compósito reforçado com alumina (Figura 55 até Figura 58). Através do mapeamento de raios X é possível visualizar e entender a distribuição dos elementos na matriz e obter uma análise qualitativa dos elementos presentes nas amostras. Não foi identificado nenhum elemento diferente dos esperados. O elemento carbono foi excluído da identificação pois era referente ao recobrimento das amostras.

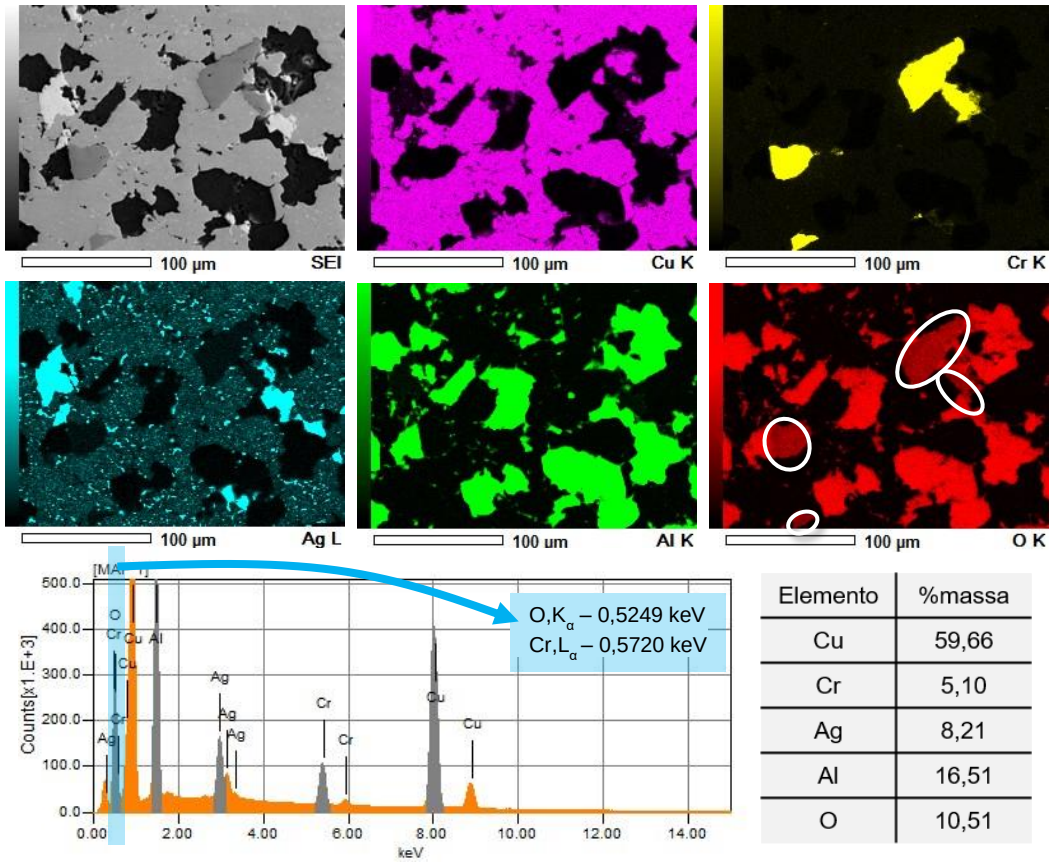
Figura 55 – A848, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase por EDS



Elemento	%massa
Cu	62,66
Cr	18,74
Ag	4,90
Al	8,27
O	5,44

Em destaque as regiões que não contém oxigênio.
Fonte: autor da dissertação.

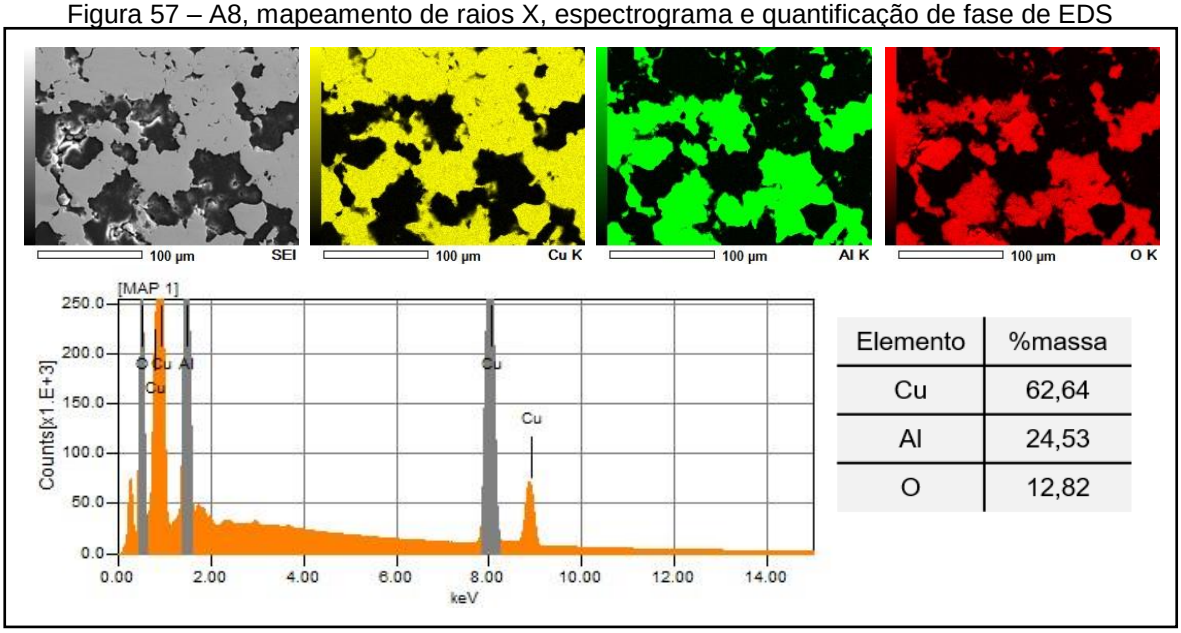
Figura 56 – A488, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



Elemento	%massa
Cu	59,66
Cr	5,10
Ag	8,21
Al	16,51
O	10,51

Em destaque as regiões que não contém oxigênio.
Fonte: autor da dissertação.

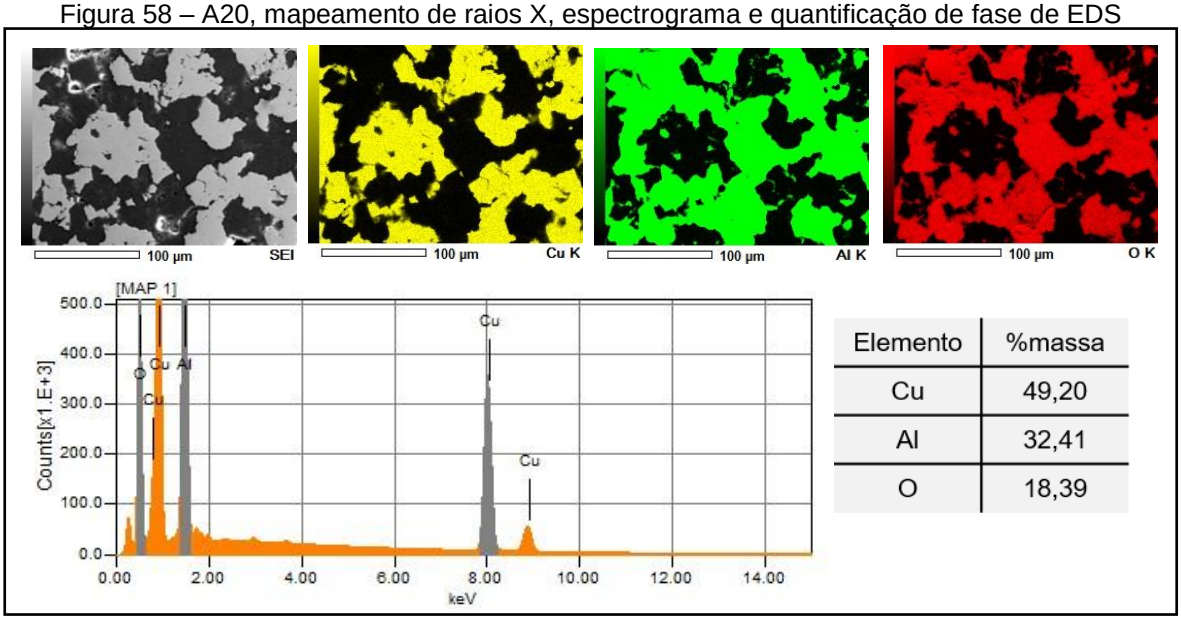
Figura 57 – A8, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



Elemento	%massa
Cu	62,64
Al	24,53
O	12,82

Fonte: autor da dissertação.

Figura 58 – A20, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



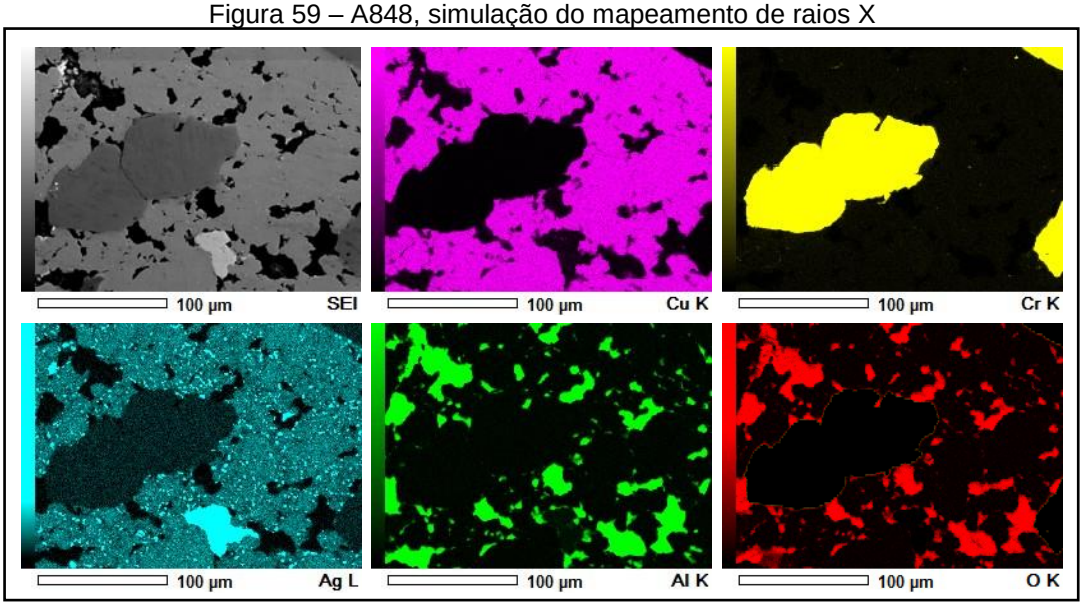
Fonte: autor da dissertação.

Para as amostras A848 e A488 (Figura 55 e Figura 56), na região contendo cromo há também a indicação do elemento oxigênio, como não há indicação de fase de óxido de cromo na análise de DRX (Figura 61, a e b), isso possivelmente ocorreu porque, ao receber sinal desta região, o software não pode distinguir se o pico de ~0,5 keV (destacado no espectrograma da Figura 55 e Figura 56) era referente à energia K_α do oxigênio ou à L_α do cromo, logo, atribuiu tanto cromo como oxigênio para essa região. Assim, acredita-se que não há o elemento oxigênio nas regiões destacadas (círculos) das imagens de oxigênio (em vermelho).

Foram realizados mapeamentos de raios X destas amostras utilizando tempo de contagem maior e as imagens com a indicação dos elementos foram as mesmas. Como o EDS trabalha baseado em intervalos de energias e a energia dos raios X entre estes elementos é muito próxima, seria necessário utilizar a técnica de *Wavelength Dispersive Spectrometry* (WDS – Espectroscopia Dispersiva por Comprimento de Onda) onde os elementos são identificados segundo o comprimento de onda do raio X, o que fornece maior precisão.

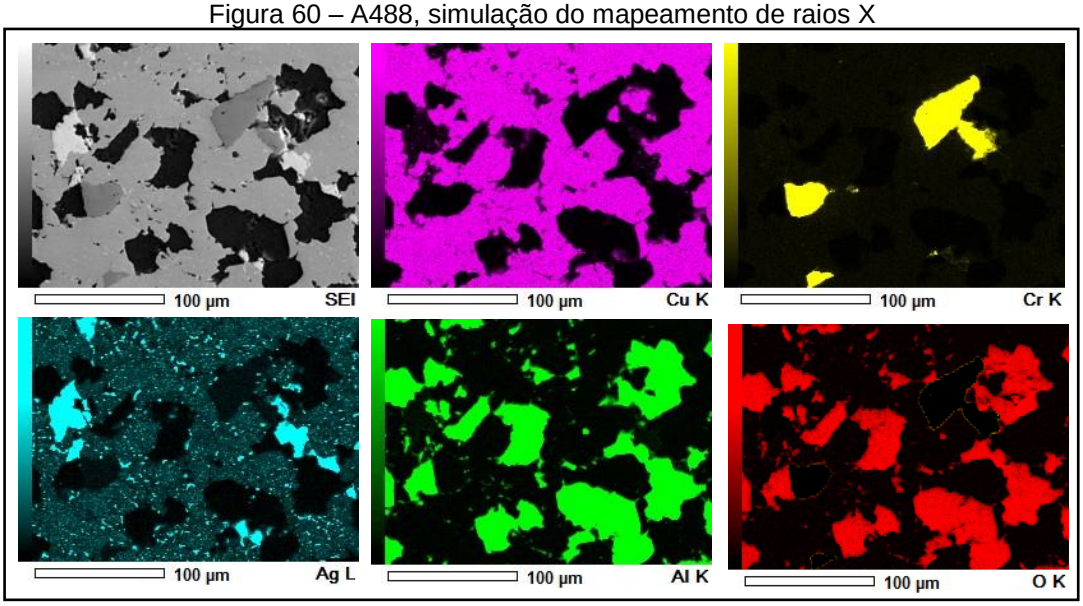
Na Figura 59 e Figura 60 é apresentado uma simulação do mapeamento de raios X das amostras A848 e a488, respectivamente, incorporando as considerações feitas sobre o mapeamento real.

Figura 59 – A848, simulação do mapeamento de raios X



Fonte: autor da dissertação.

Figura 60 – A488, simulação do mapeamento de raios X

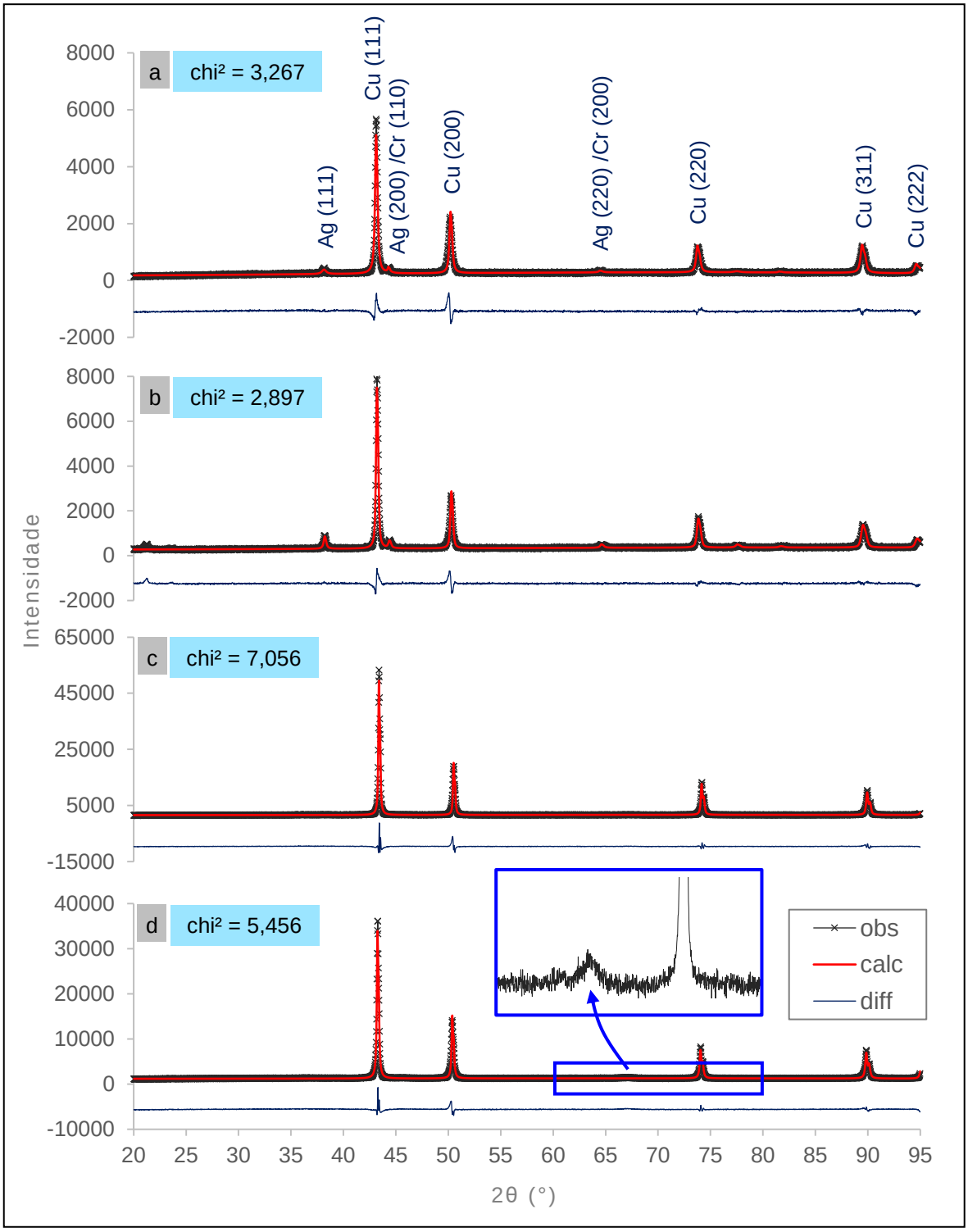


Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 61 é apresentado o difratograma de raios X (“obs”), a curva ajustada oriunda do refinamento pelo método de Rietveld (“calc”), a diferença entre as curvas (“diff”), o valor de chi² e as identificações de fase e plano de cada pico dos compósitos reforçados com alumina.

A oxidação do cobre (Cu_2O) a altas temperatura é um fenômeno bem comum de ocorrer e tem sido relatado por diversos autores, no entanto, no difratograma não há nenhuma indicação de pico nos ângulos de difração desta fase, o que indica que o controle do vácuo durante a sinterização e resfriamento das amostras foi eficiente.

Figura 61 – Difratograma de raios X com refinamento Rietveld dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal



Fonte: autor da dissertação.

Foram identificadas as fases de cobre, prata e cromo. Nos difratogramas não é possível visualizar os picos referentes à fase de alumina, devido ao seu baixo fator de espalhamento e sua cristalinidade parcial. Outros autores que trabalharam

com compósitos Cu-Al_2O_3 também não conseguiram visualizar o pico de alumina (MUKHTAR et al., 2009; BERA et al., 2012; PANDA et al. 2014; RAMOS et al., 2017). Apenas para o compósito A20 (detalhe da Figura 61, d), que tem maior concentração de alumina, é possível visualizar o pico mais intenso da alumina, mas ainda com intensidade muito inferior às intensidades dos picos de cobre. Por causa da ausência dos picos de alumina não foi possível realizar o refinamento desta fase, assim, foi realizado o refinamento das demais fases.

No difratograma do compósito A488 (Figura 61, b) foi observado um pico não identificado na posição de $2\theta \sim 21°$. Para os compósitos A848 e A488 (Figura 61, a e b) foi observado que todos os picos da fase de cobre estão deslocados para posições 2θ menores, fenômeno característico quando se tem alteração no parâmetro de rede (a ser comentado adiante no capítulo 4.4.5). Há também um deslocamento no pico 200 do cobre para posições 2θ menores, para todos os compósitos, que pode ser observado pelo formato da curva "diff" na altura do $2\theta \sim 50°$.

Na Tabela 20 é apresentada a quantificação de fases, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito resultantes do refinamento de cada compósito. Em relação à quantificação de fases, fixou-se a composição nominal da alumina (8%) e calculou-se a proporção considerando que o 100% do refinamento equivale a 92% da composição nominal.

Tabela 20 – Quantificação de fases, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos compósitos A848, A488, A8 e A20

	Fase	%[1]	%[2]	a (Å)	p (nm)
A848	cobre	83,28 ± 0,07	77	3,6300 ± 0,0001	47,64
	cromo	13 ± 1	12	2,8885 ± 0,0007	120,47
	prata	3,8 ± 0,2	3	4,083 ± 0,001	21,89
	alumina	–	**8**	–	–
A488	cobre	89,67 ± 0,04	82	3,6291 ± 0,0001	84,68
	cromo	4,1 ± 0,2	4	2,8872 ± 0,0005	84,36
	prata	6,2 ± 0,1	6	4,0812 ± 0,0004	62,62
	alumina	–	**8**	–	–
A8	cobre	–	–	3,61730 ± 0,00005	99,52
A20	cobre	–	–	3,61643 ± 0,00006	74,52

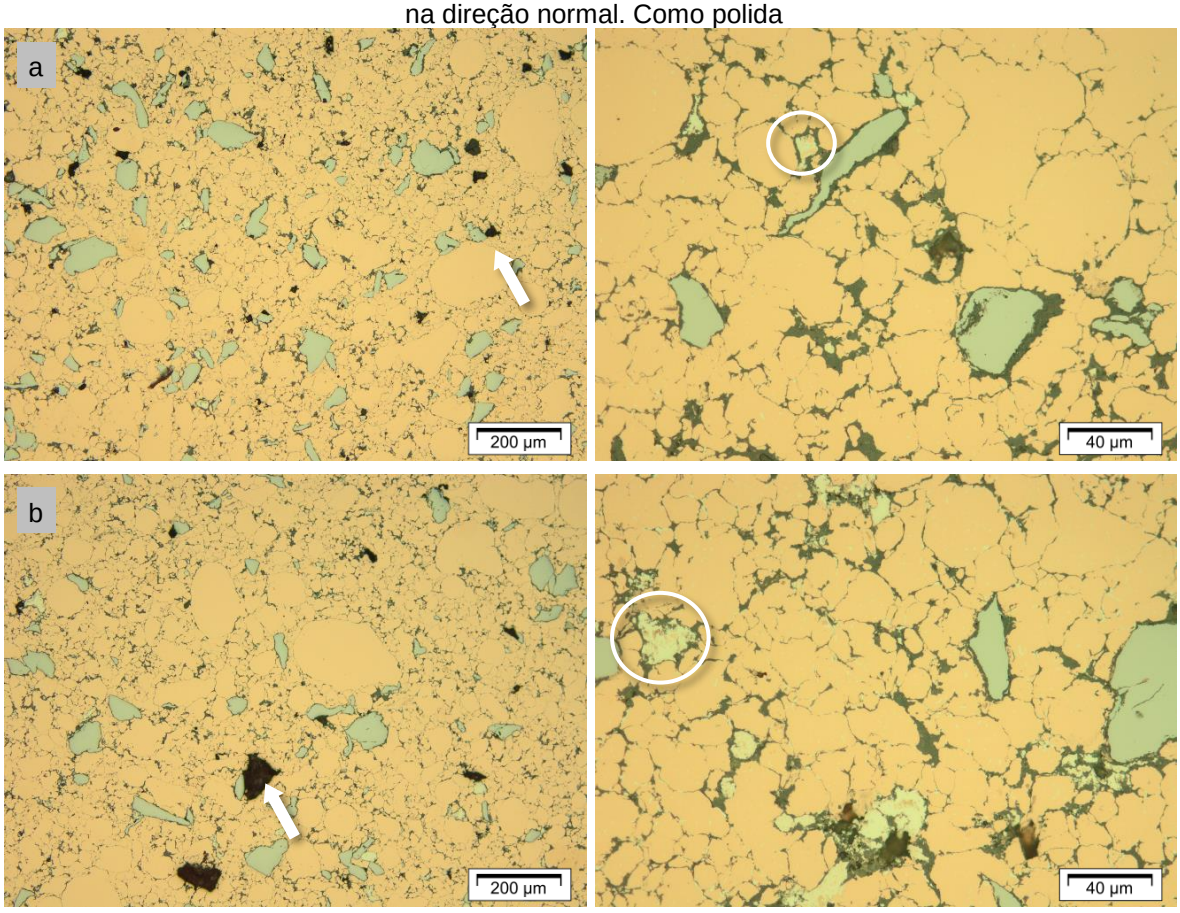
[1]Quantificação de fases obtidas do refinamento.
[2]Quantificação de fases calculada considerando a composição nominal de alumina (8%).
Fonte: autor da dissertação.

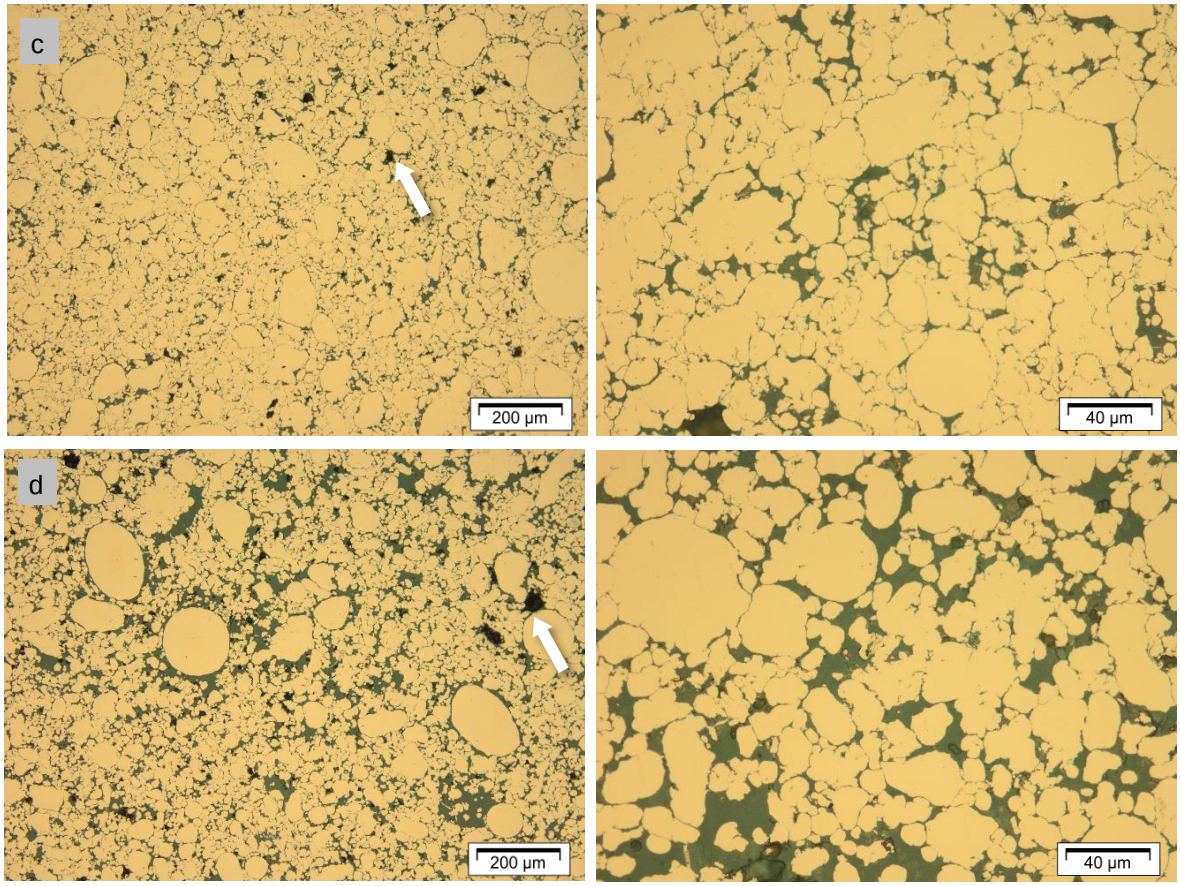
4.4.2 Compósitos reforçados com céria

Na Figura 62 são apresentadas as imagens de MO da microestrutura de uma amostra do compósito a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal.

Os compósitos reforçados com céria apresentaram microestrutura com boa densificação e com grãos finos, pois, a fase de céria (em preto) ficou finamente dispersas nos contornos de grão. No compósito de maior concentração de céria, C20, é possível observar partículas de cobre completamente isoladas pela céria (Figura 62, d). Devido a algumas partículas aglomeradas no pó, foi observado fases maiores de céria oriundas destes aglomerados (indicados pelas setas na Figura 62). Para as amostras C848 e C488, o cromo (em cinza) apresentou regiões da ordem 100 µm de diâmetro parcialmente distribuído na matriz, a prata (em bege) apresentou regiões da ordem de 20 µm (indicadas pelas setas) e regiões menores difíceis de serem visualizadas nas imagens de MO, exatamente o mesmo comportamento apresentado nas amostras A848 e A488.

Figura 62 – Imagem de MO dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal. Como polida

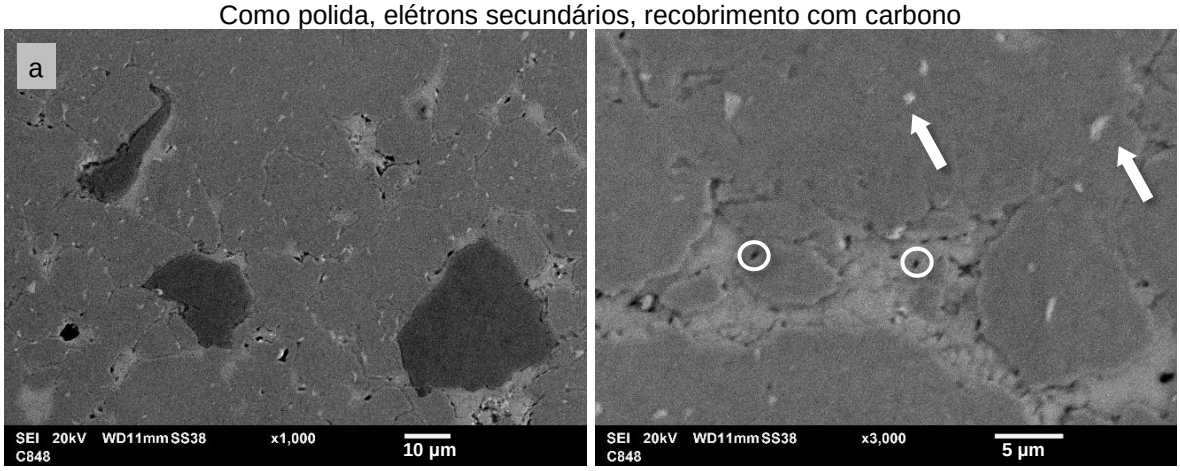


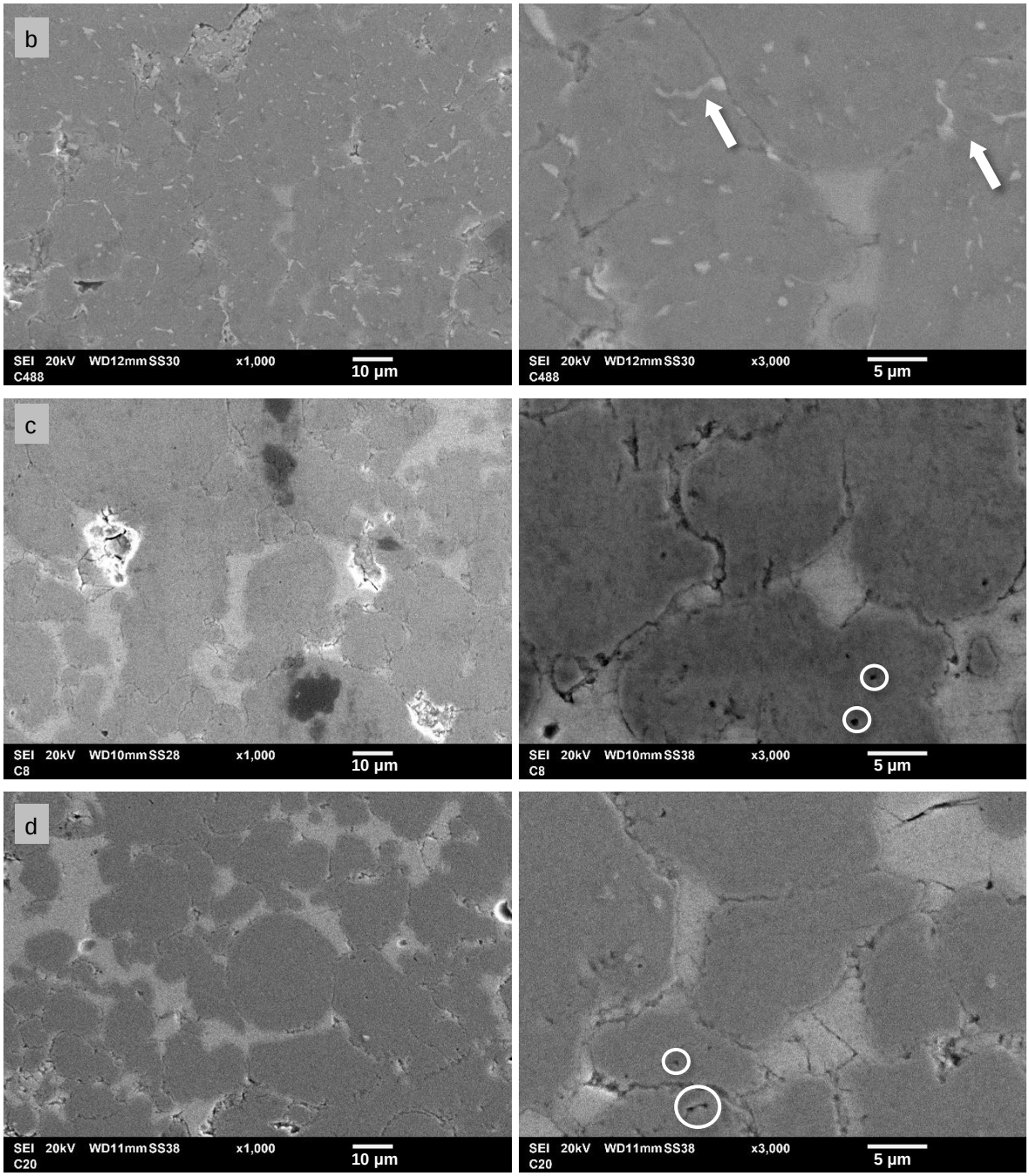


Microestrutura com boa densificação das partículas de cobre e fase de céria finamente dispersa nos contornos de grão. O cromo (em cinza) ficou grosseiramente disperso na matriz devido ao tamanho de partícula. Em destaque, as partículas maiores de prata cercadas por fase de céria (círculo) e aglomerados de céria (setas).
Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 63 são apresentadas as imagens de MEV da microestrutura de uma amostra do compósito a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal.

Figura 63 – Imagem de MEV dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono





Microestrutura com boa densificação e boa adesão entre as partículas. Em destaque, fase de prata dispersa na matriz de cobre (setas) e os poros oriundo do processamento (círculos).
Fonte: autor da dissertação.

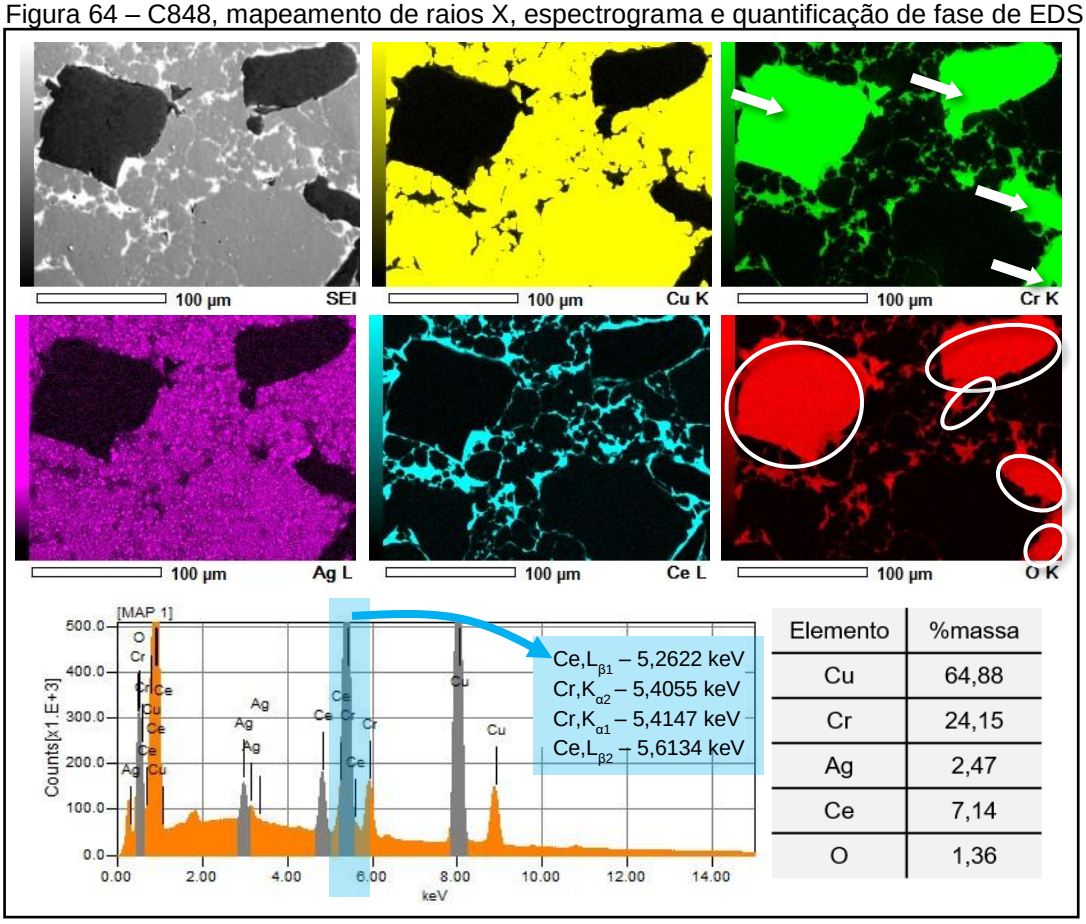
Assim como foi para os compósitos reforçados com alumina, os compósitos reforçados com céria apresentaram boa densificação e boa adesão entre as fases. As partículas de céria ao cercarem as partículas de cobre impediram parcialmente sua coalescência durante a sinterização e, consequentemente, o crescimento de grão. As regiões menores de prata da ordem de até 5 µm (regiões mais claras) estão indicadas pelas setas.

Conforme comentado anteriormente (capítulo 2.4.3), para amostras processadas por metalurgia do pó convencional é característico a formação de poros microscópicos e de geometria arredondada. Nas imagens dos compósitos de céria (devido ao contraste mais claro da fase) é possível visualizar alguns poros, que estão indicados por círculos na Figura 63.

A seguir são apresentados o mapeamento de raios X, o espectrograma e tabela com quantificação de fase por EDS de uma amostra de cada compósito reforçado com céria (Figura 64 até Figura 67).

Assim como ocorreu para as amostras reforçadas com alumina, não foi identificado nenhum elemento diferente dos esperados. O elemento carbono foi excluído da identificação pois era referente ao recobrimento das amostras.

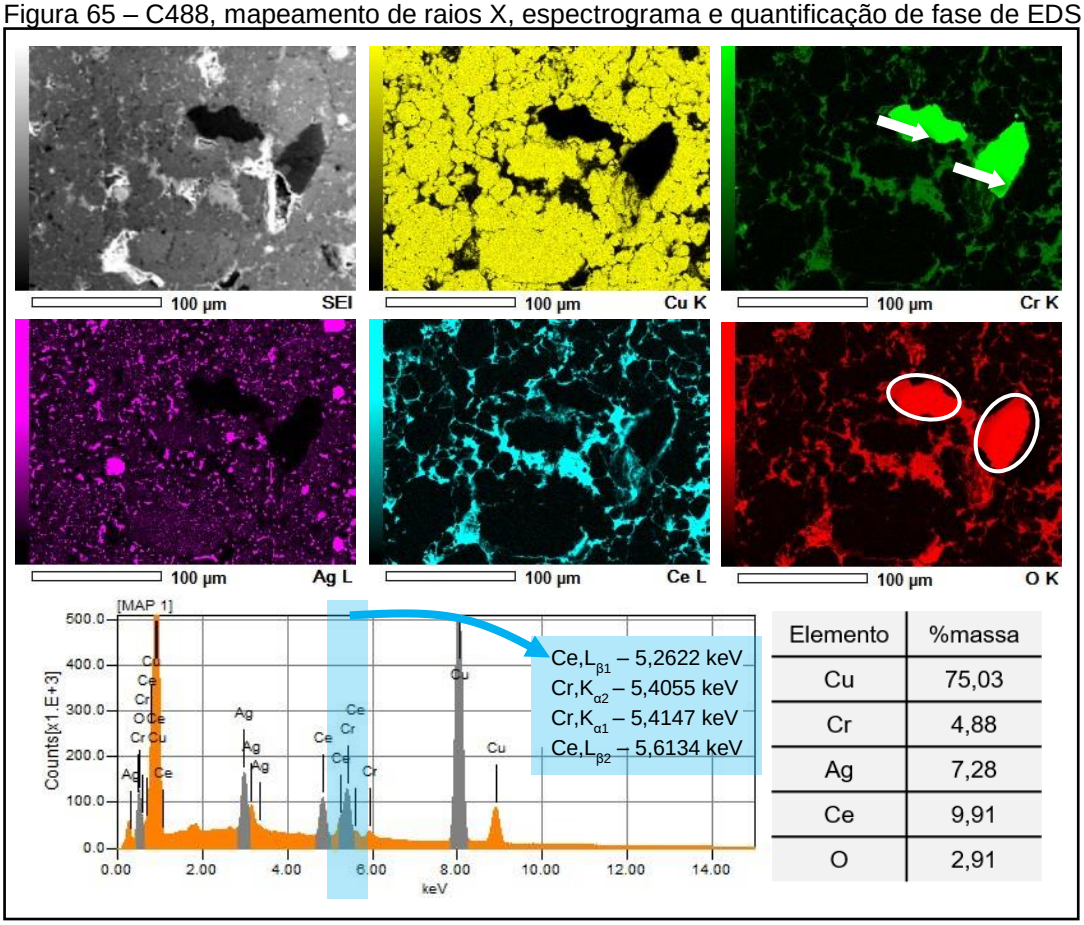
Figura 64 – C848, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



Elemento	%massa
Cu	64,88
Cr	24,15
Ag	2,47
Ce	7,14
O	1,36

Em destaque as regiões que contém efetivamente cromo (setas) e as regiões que não contém oxigênio (círculos).
Fonte: autor da dissertação.

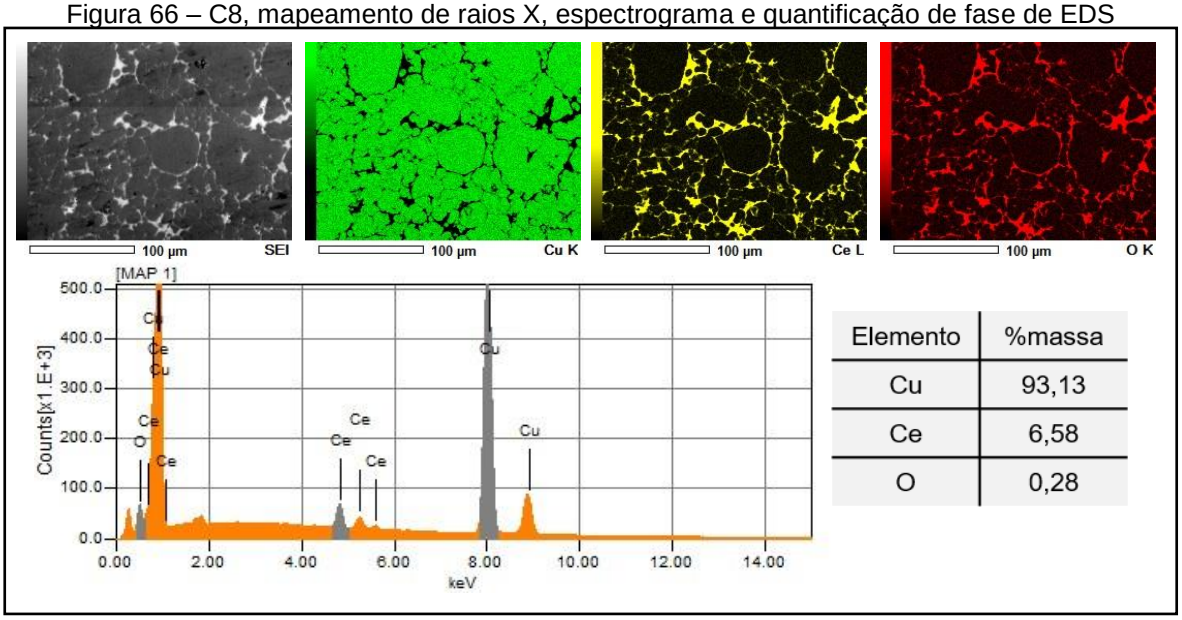
Figura 65 – C488, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



Elemento	%massa
Cu	75,03
Cr	4,88
Ag	7,28
Ce	9,91
O	2,91

Em destaque as regiões que contém efetivamente cromo (setas) e as regiões que não contém oxigênio (círculos).
Fonte: autor da dissertação.

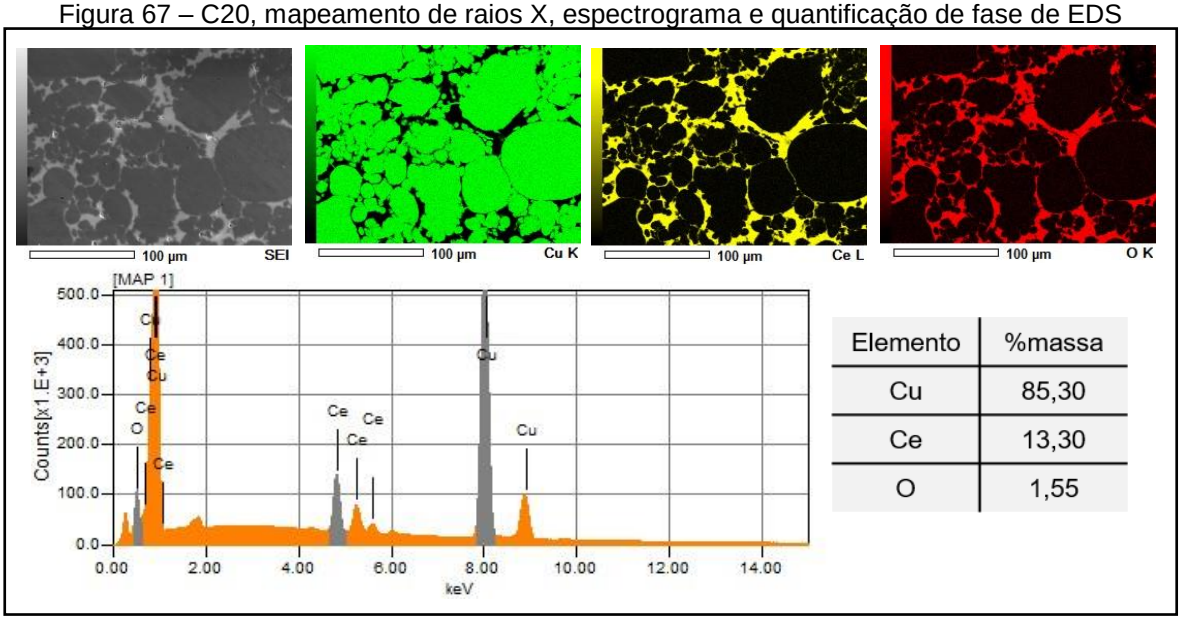
Figura 66 – C8, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



Elemento	%massa
Cu	93,13
Ce	6,58
O	0,28

Fonte: autor da dissertação.

Figura 67 – C20, mapeamento de raios X, espectrograma e quantificação de fase de EDS



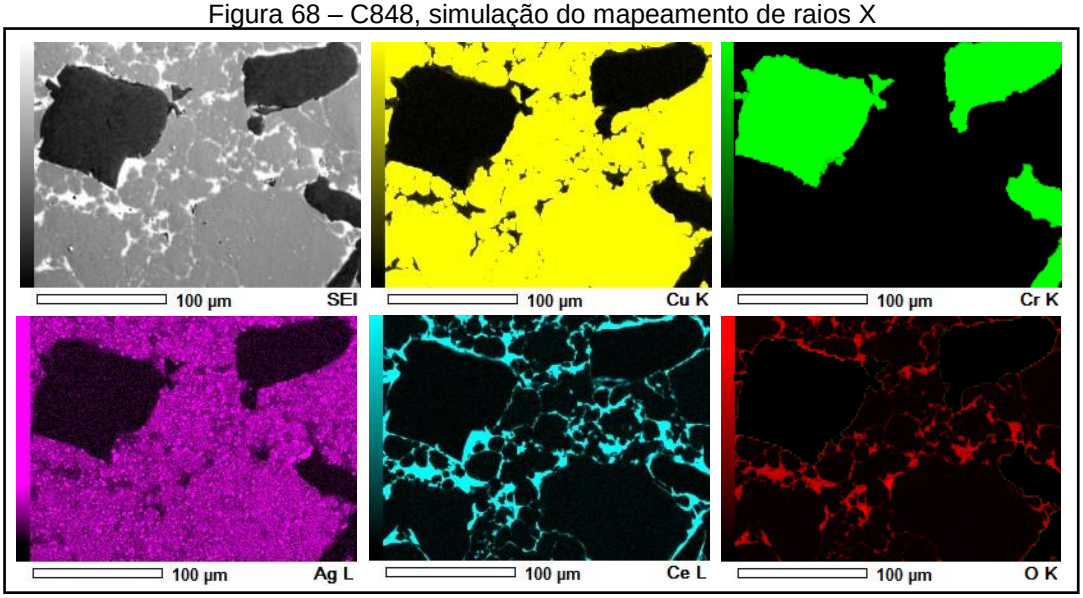
Fonte: autor da dissertação.

Para as amostras C848 e C488 (Figura 64 e Figura 65) novamente há a indicação de oxigênio na região de cromo, porém, assim como nas amostras de alumina, não há indicação de fase de óxido de cromo na análise de DRX (Figura 70, a e b) e, portanto, acredita-se que não há o elemento oxigênio nas regiões destacadas (círculos) das imagens de oxigênio (em vermelho).

Ainda para as amostras C848 e C488 (Figura 64 e Figura 65), na região contendo céria há também a indicação do elemento cromo e, considerando as demais análises realizadas nestes compósitos, parece improvável que exista cromo nestas regiões dispersas nos contornos. Como as energias $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ do cromo estão entre as energias $L_{\beta 1}$ e $L_{\beta 2}$ do cério e os valores entre elas são bem próximos (destacado no espectrograma da Figura 64 e Figura 65), o software deve ter tido dificuldade para distingui-los (BEARDEN, 1967). Assim, acredita-se que há o elemento cromo apenas nas regiões indicadas pelas setas das imagens de cromo (em verde).

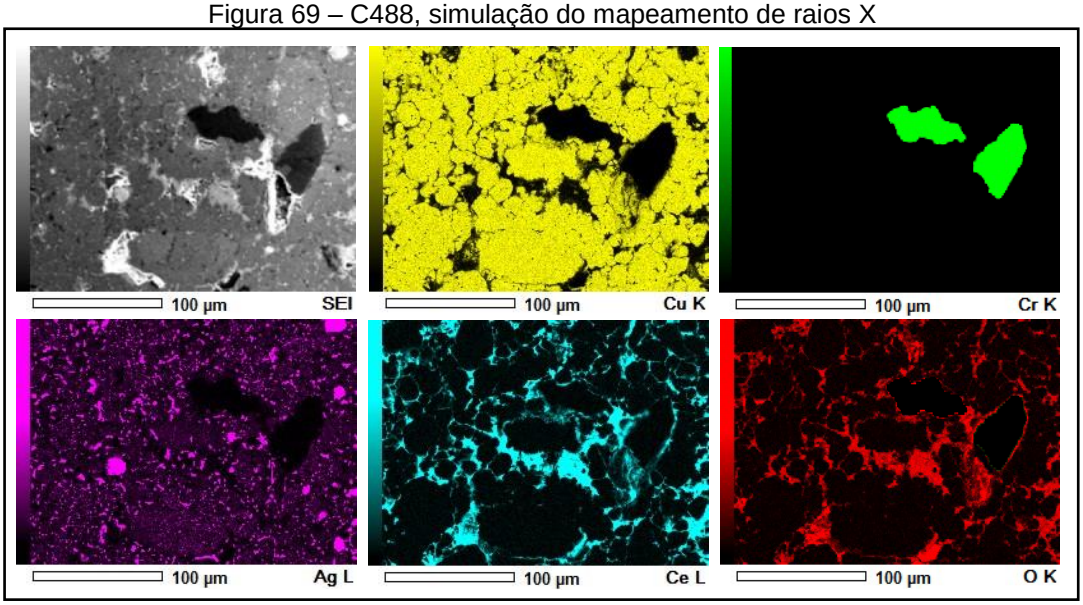
Também foram realizados mapeamentos de raios X utilizando tempo de contagem maior para as amostras de céria e, novamente, as imagens com a indicação dos elementos foram as mesmas. Na Figura 68 e Figura 69 é apresentado uma simulação do mapeamento de raios X das amostras C848 e C488, respectivamente, incorporando as considerações feitas sobre o mapeamento real.

Figura 68 – C848, simulação do mapeamento de raios X



Fonte: autor da dissertação.

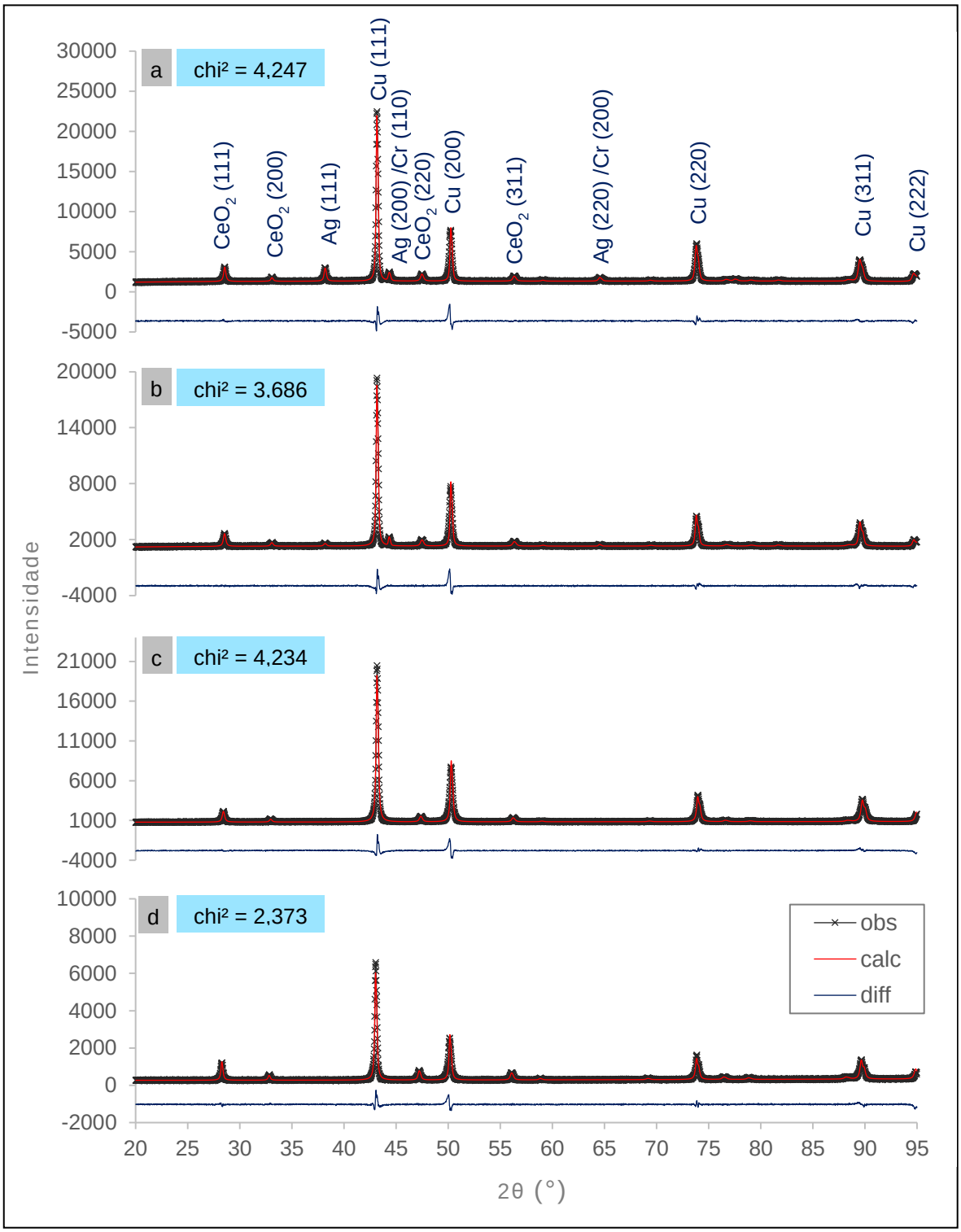
Figura 69 – C488, simulação do mapeamento de raios X



Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 70 é apresentado o difratograma de raios X (“obs”), a curva ajustada oriunda do refinamento pelo método de Rietveld (“calc”), a diferença entre as curvas (“diff”), o valor de chi² e as identificações de fase e plano de cada pico dos compósitos reforçados com alumina. Foram identificadas as fases de cobre, prata, cromo e céria, não foi observada a fase de óxido de cobre (Cu_2O) comum para esses compósitos.

Figura 70 – Difratograma de raios X com refinamento Rietveld dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção normal

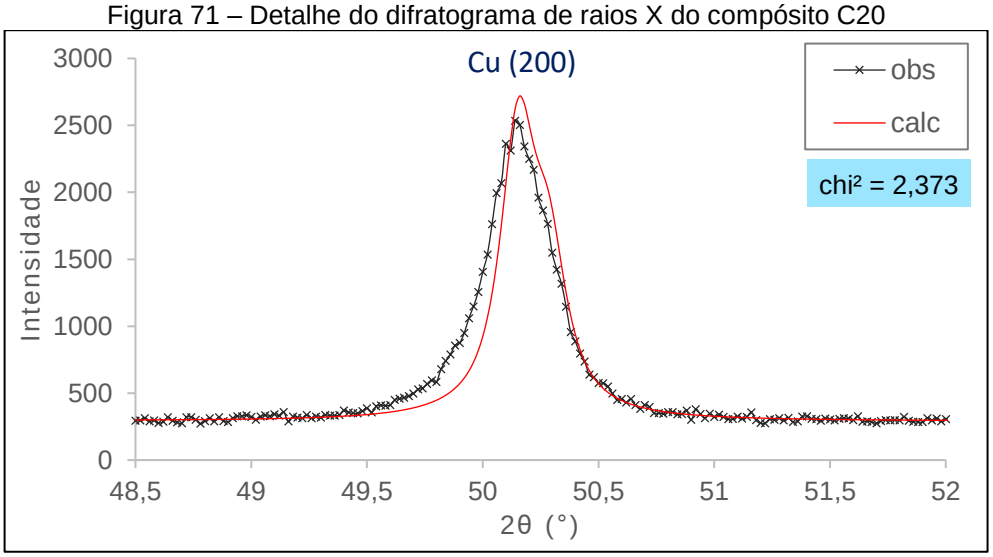


Fonte: autor da dissertação.

Novamente, assim como ocorreu nos compósitos reforçados com alumina, há um deslocamento para posições 2θ menores de todos os picos de

cobre nos compósitos C848 e C488 (Figura 70, a e b) e um deslocamento do pico 200 em todos os compósitos (apresentado em detalhe na Figura 71).

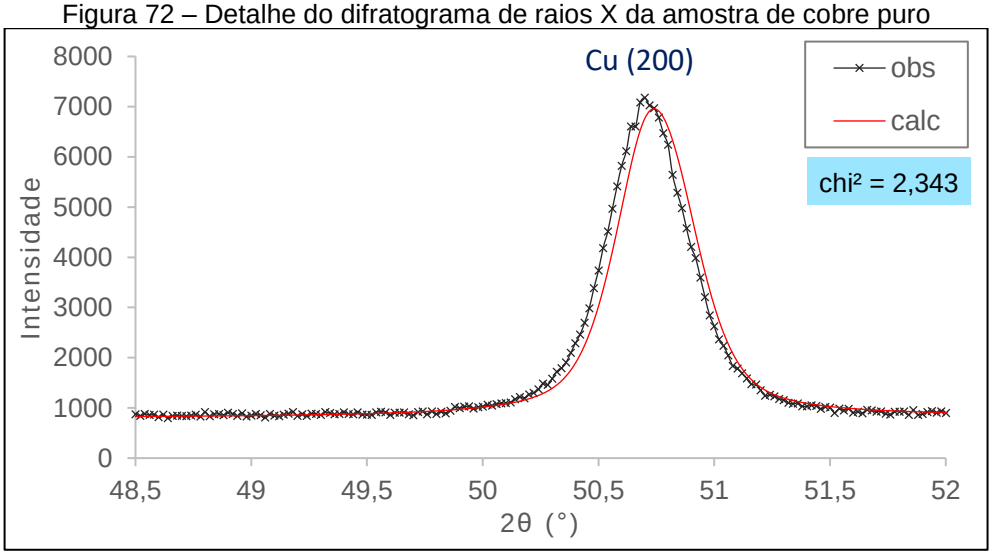
Figura 71 – Detalhe do difratograma de raios X do compósito C20



Deslocamento do pico 200, para posições 2θ menores da fase de cobre de uma amostra do compósito C20, o mesmo ocorre em todas as composições.
Fonte: autor da dissertação.

O mesmo ocorre na amostra de cobre puro (processada sob as mesmas condições), conforme pode ser visto na Figura 72. Esse tipo de deslocamento do pico 200 ocorre nos materiais CFC (caso do cobre) devido ao aumento da probabilidade de falha de empilhamento intrínseca (MITTEMEIJER e SCARDI, 2004).

Figura 72 – Detalhe do difratograma de raios X da amostra de cobre puro



Pico 200 da amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições das amostras dos compósitos, não há deslocamento do pico.
Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 21 é apresentada a quantificação de fases, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito resultantes do refinamento de cada compósito reforçado com céria. Todos apresentaram valores adequados de quantificações de fase, bem próximos das porcentagens nominais.

Tabela 21 – Quantificação de fases, parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito dos compósitos C848, C488, C8 e C20

	Fase	%	a (Å)	p (nm)
C848	cobre	79,91 ± 0,05	3,62924 ± 0,00009	110,17
	cromo	8,4 ± 0,2	2,8880 ± 0,0003	119,64
	prata	4,25 ± 0,08	4,0811 ± 0,0003	59,78
	céria	7,5 ± 0,1	5,4154 ± 0,0004	49,57
C488	cobre	83,62 ± 0,05	3,62870 ± 0,00003	71,68
	cromo	3,8 ± 0,2	2,8852 ± 0,0003	223,10
	prata	6,5 ± 0,8	4,089 ± 0,002	68,40
	céria	6,0 ± 0,1	5,4116 ± 0,0004	43,68
C8	cobre	91,90 ± 0,05	3,61825 ± 0,00009	60,98
	céria	8,1 ± 0,2	5,4135 ± 0,0004	40,05
C20	cobre	82,75 ± 0,06	3,6182 ± 0,0001	72,56
	céria	17,2 ± 0,2	5,4149 ± 0,0003	49,02

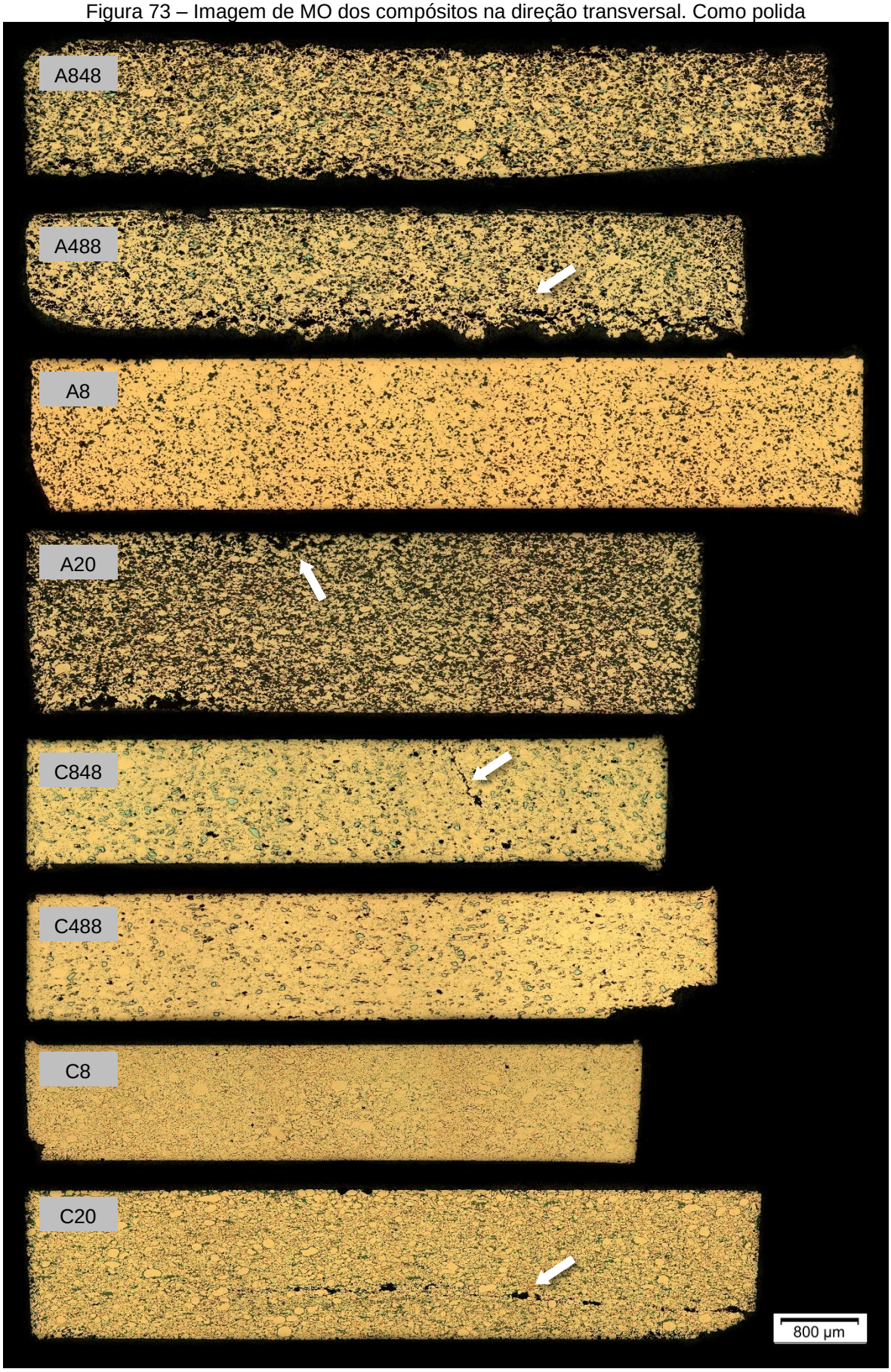
Fonte: autor da dissertação.

4.4.3 Direção transversal

Na Figura 73 são apresentadas as imagens de MO da microestrutura dos compósitos na direção transversal.

Os compósitos apresentaram homogeneidade na distribuição das fases e na microestrutura ao longo da altura e diâmetro com microestrutura similar à da direção normal. A ausência de segregações pode indicar que o processo de mistura foi eficiente, mistura utilizando moinho cilíndrico assegurou distribuição uniforme das partículas em trabalhos de VENKATESWARAN et al. (2007) e ASM International (1998). Dentre as amostras de alumina houve variação máxima na altura de 0,5 mm e dentre as de céria de 0,2 mm.

Figura 73 – Imagem de MO dos compósitos na direção transversal. Como polida



Fonte: autor da dissertação.

Algumas amostras apresentaram trincas internas (indicadas pelas setas na Figura 73) na direção horizontal (perpendicular à direção de compactação), esse tipo de trinca pode ocorrer durante o início da compactação e na retirada do compactado da matriz. Conforme a pressão é liberada do punção superior para a amostra ela expande elástica e uniaxialmente pois tende a retornar à sua situação original, devido à rigidez da amostra ou ao atrito da parede da matriz, essa expansão não ocorre nas bordas, gerando as trincas. Na retirada, a parte superior é liberada das forças de compressão da parede da matriz e sofre expansão lateralmente enquanto a parte inferior ainda está dentro da matriz, nesta fase transitória ocorrem tensões de cisalhamento gerando as trincas (HÖGANÄS, 2013; RICHERSON, 2005; BALAKRISHNA et al., 1996).

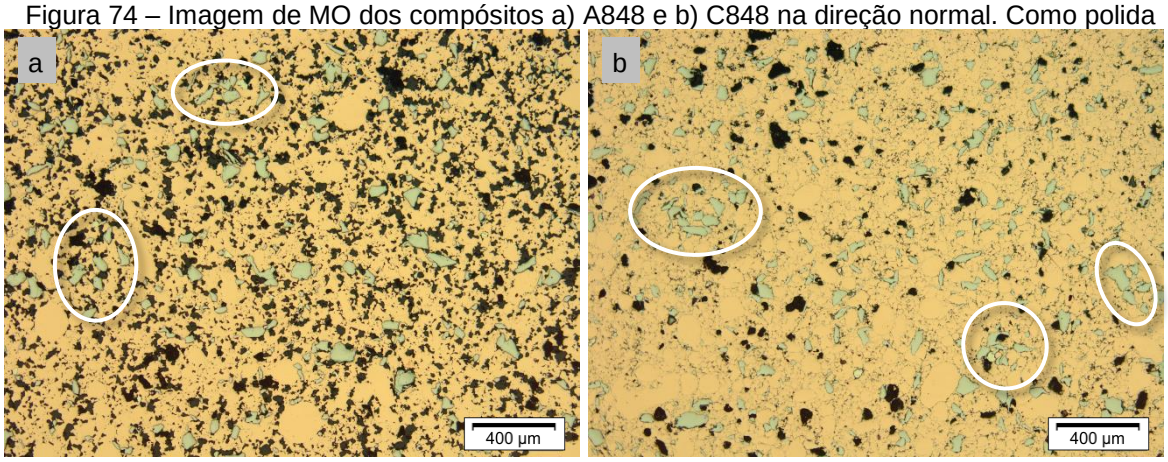
4.4.4 Fase de cromo

Na Figura 74 são apresentadas as imagens de MO com menores aumentos dos compósitos a) A848, b) A488, c) C848 e d) C488 na direção normal.

Aparentemente, as fases de cromo (em cinza) permaneceram com a mesma ordem de grandeza das partículas do pó de cromo, formando na microestrutura regiões de até ~100 µm de diâmetro. Isso faz sentido uma vez que não houve difusão significativa do cromo na matriz de cobre, conforme pode ser observado nos resultados de mapeamento de raios X (Figura 55, Figura 56, Figura 64 e Figura 65).

Além disso, a distribuição destas partículas na matriz de cobre não ficou completamente uniforme. Como pode ser observado nas micrografias da Figura 74 (círculos), há regiões onde as partículas ficaram mais próximas, gerando diferenças na concentração de cromo ao longo da microestrutura. Conforme apresentado anteriormente (Figura 49), para o tempo e temperatura utilizados, a homogeneização do cromo no cobre ocorreu apenas para algumas partículas menores que cerca de ~ 25 µm (que no pó representava apenas 10%). Uma distribuição mais uniforme das partículas na matriz poderia ser alcançada se as partículas do pó de cromo fossem ainda menores do que o peneiramento (capítulo 4.1.2) propiciou, pois, grau de homogeneização é maior para partículas de diâmetro menor sob um mesmo tempo de homogeneização.

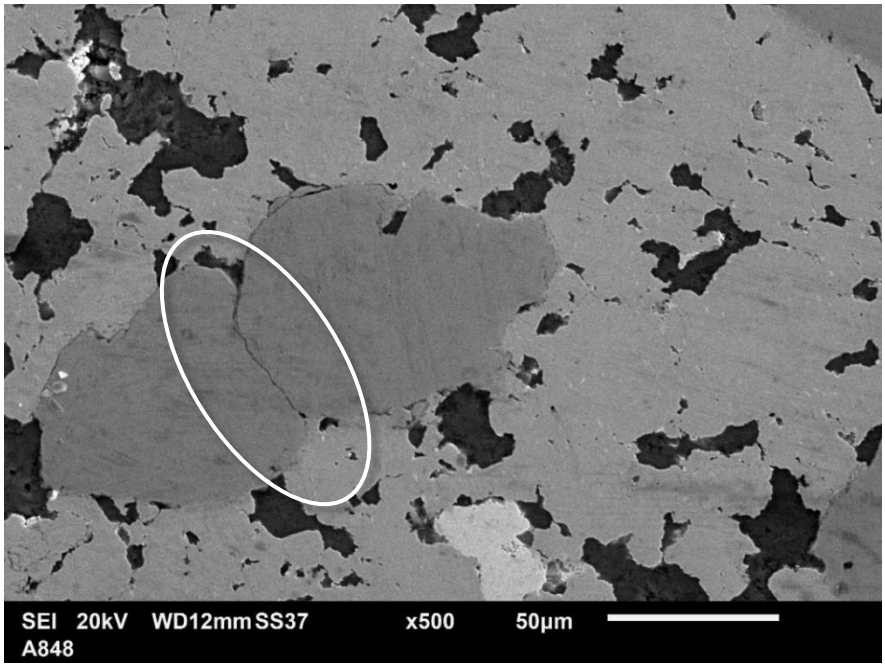
Figura 74 – Imagem de MO dos compósitos a) A848 e b) C848 na direção normal. Como polida



Fases de cromo (em cinza) com a mesma ordem de grandeza das partículas do pó de cromo. Em destaque, regiões onde as partículas ficaram aglomeradas (círculos), o mesmo ocorre nas regiões de cromo dos compósitos A488 e C488.
Fonte: autor da dissertação.

A densificação das amostras se deu principalmente devido à boa compactação das partículas e à boa coalescência da matriz. Na Figura 75 são apresentadas duas partículas de cromo em contato e é possível observar que estão densificadas apenas devido ao processo mecânico da compactação, pois, não há indicação do processo de coalescência, tampouco de empescoçamento entre as partículas.

Figura 75 – A848, imagem de MEV na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono

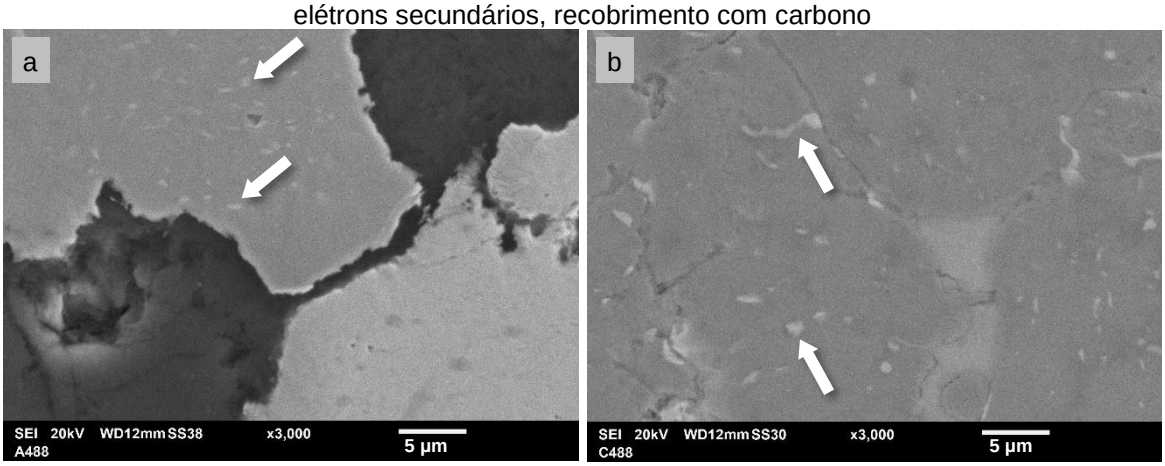


Duas partículas de cromo densificadas apenas devido ao processo de compactação, não há indicação do processo de coalescência, tampouco de empescoçamento entre as partículas.
Fonte: autor da dissertação.

4.4.5 Fase de prata

A fim de analisar a fase de prata, na Figura 76 é apresentado novamente as imagens de MEV dos compósitos A488 e C488.

Figura 76 – Imagem de MEV dos compósitos a) A488 e b) C488 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono



Em destaque, precipitados de prata (setas) da ordem de 1 µm homogeneamente dispersos na matriz de cobre.
Fonte: autor da dissertação.

A prata formou algumas regiões de aproximadamente 20 µm mas em sua maioria está dispersa no cobre com regiões da ordem de 1 µm (indicadas pelas setas), muito menor do que o diâmetro médio da partícula do pó. Conforme apresentado anteriormente (Figura 42, c), o diâmetro médio de partícula do pó de prata era de 25,39 µm e apenas 10% das partículas tinham diâmetro médio menor do que 5,77 µm.

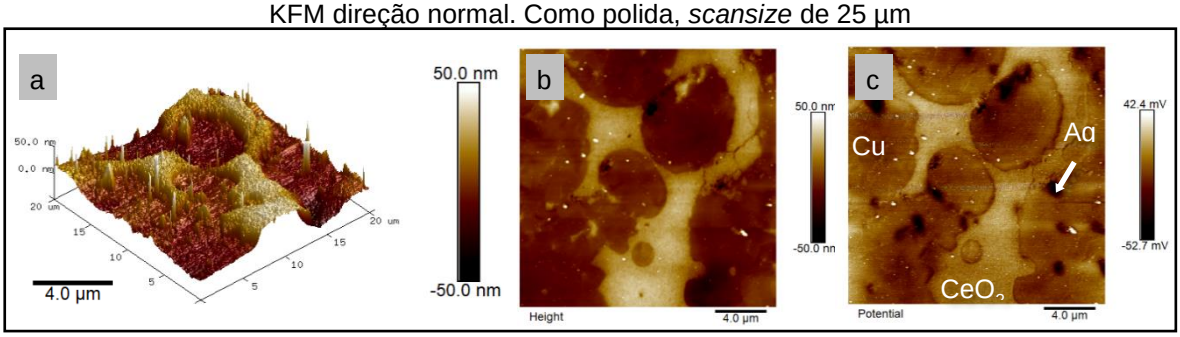
Segundo o diagrama de fase Cu-Ag (Figura 3), o limite de solubilidade da prata no cobre é cerca de 8%massa à 779°C. As microestruturas observadas para as amostras com 4% e 8% de Ag (A848, C848, A488 e C488) sugerem que a prata, em sua maioria, se solubilizou no cobre e precipitou durante o resfriamento lento. Segundo ZHAO et al. (2016), trabalhos anteriores observaram que o fenômeno da precipitação não depende apenas da porcentagem de prata na liga, mas também na porcentagem de terceiros elementos e que, ligas Cu-24%Ag, apresentaram precipitados dispersos no interior dos grãos (conforme os observados na Figura 76). BERA et al (2012) também observaram em liga Cu-4,5%Cr-3%Ag formação de fase de prata em matriz de cobre muito similar a essa.

Além da microestrutura característica de formação de solução sólida e precipitação, houve alteração do parâmetro de rede do cobre e da prata também característico de formação de solução sólida: aumento do parâmetro de rede do cobre e diminuição do parâmetro de rede da prata. Os parâmetros de rede do cobre e da prata eram, respectivamente, no pó 3,62 Å e 4,09 Å (Tabela 15) e foram para 3,63 Å e 4,08 Å nas amostras sinterizadas dos compósitos A848, A488, C848 e C488 (Tabela 20 e Tabela 21). Nas amostras sinterizadas dos compósitos sem adição de prata (A8, A20, C8 e C20) o parâmetro de rede do cobre permaneceu o mesmo (3,62 Å).

Na Figura 77 são apresentadas as imagens de AFM e KFM de uma amostra do compósito C488 na direção normal, a região foi selecionada com o auxílio do microscópio óptico onde era possível identificar cada fase. Na Figura 77, a e b, o contraste é dado em função da variação de altura na superfície da amostra (região clara está acima, região escura está abaixo) e na Figura 77, c o contraste é dado em função do potencial elétrico do material.

Na Figura 77, c é possível visualizar partículas muito pequenas (mais escuras) menores do que 2 µm que acredita-se ser partículas de prata (devido à diferença de contraste de potencial elétrico), é possível observar que a prata está no interior do grão de cobre efetivamente como um precipitado.

Figura 77 – C488, imagem de a) AFM em 3D na direção normal b) AFM na direção normal e c) KFM direção normal. Como polida, *scansize* de 25 µm

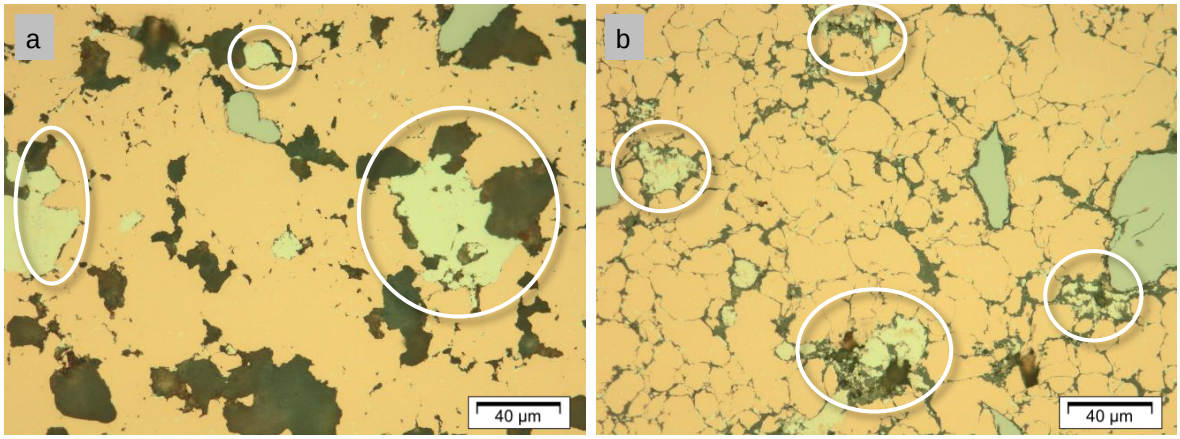


Em destaque, precipitados de prata (seta) no interior do grão de cobre.
Fonte: autor da dissertação.

Conforme apresentado anteriormente (Figura 50), para o tempo e temperatura utilizados, o cálculo do grau de homogeneização da prata no cobre indica que a homogeneização ocorreu para quase todas as partículas de prata, o que fez com que a prata ficasse tão uniformemente distribuída na matriz de cobre.

É interessante observar também que, as regiões maiores de prata, da ordem de 20 µm, estão cercadas por alumina/céria (círculos da Figura 78), provavelmente essa região é oriunda de uma partícula prata que não conseguiu se difundir completamente no cobre.

Figura 78 – Imagem de MO dos compósitos a) A488 e b) C488 na direção normal. Como polida



Em destaque, regiões maiores de prata, da ordem de 20 µm, cercadas por alumina/céria (círculos), o mesmo ocorre nas regiões de prata dos compósitos A848 e C848.
Fonte: autor da dissertação.

4.5 Propriedades

4.5.1 Condutividade elétrica

Na Tabela 22 são apresentados os valores de condutividade elétrica de cada compósito e da amostra padrão de cobre (processada sob as mesmas condições).

Considerando os desvios padrões, os compósitos que apresentaram maiores valores de condutividade foram os de cobre com 8% de material cerâmico (A8 e C8) com valores muito próximos entre si, 40 ± 4 %IACS e 38 ± 5 % IACS, respectivamente.

As amostras dos compósitos que contêm mais prata do que cromo (A488 e C488) apresentaram condutividade elétrica um pouco maior do que as dos compósitos que contêm mais cromo do que prata (A848 e C848). No entanto, as fases de cromo e prata parecem não influenciar muito na condutividade elétrica, pois, os compósitos A8 e C8 apresentaram valores semelhantes.

Já os compósitos com maior concentração de material cerâmico (A20 e C20) apresentaram condutividade elétrica bem inferior, 20,3 ± 0,5 %IACS e 15 ± 3 %IACS, respectivamente.

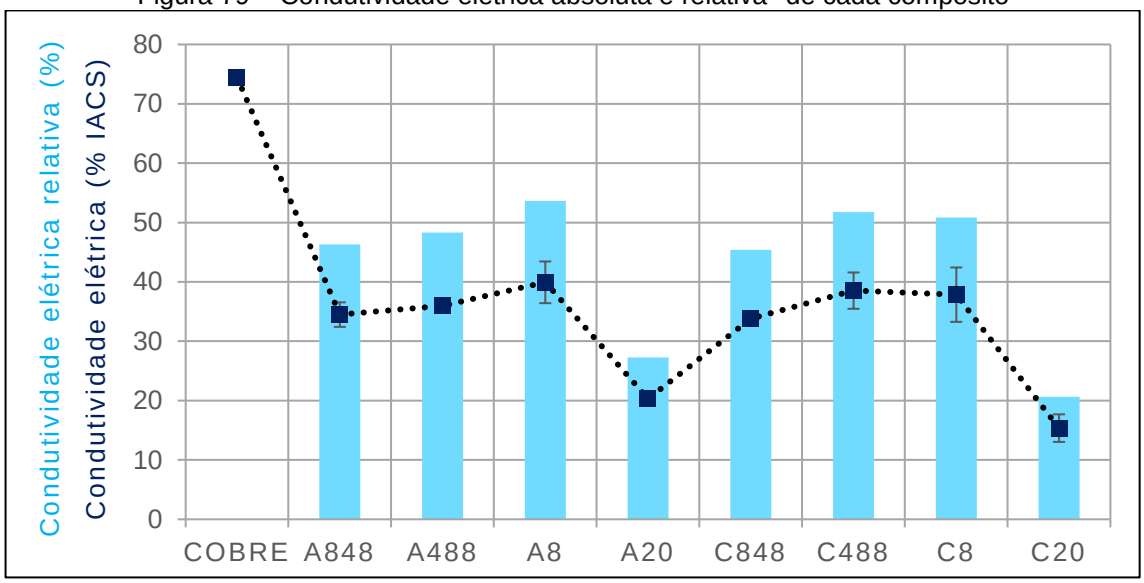
Tabela 22 – Condutividade elétrica absoluta e relativa de cada compósito

	Condutividade (%IACS)	Condutividade relativa (%)[1]
COBRE	74	–
A848	34 ± 2	46
A488	36 ± 1	48
A8	40 ± 4	54
A20	20,3 ± 0,5	27
C848	33,8 ± 0,5	45
C488	39 ± 3	52
C8	38 ± 5	51
C20	15 ± 3	21

[1]Em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.
Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 79 são apresentados os gráficos da condutividade elétrica absoluta e relativa dos compósitos.

Figura 79 – Condutividade elétrica absoluta e relativa[1] de cada compósito



[1]Em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.
Fonte: autor da dissertação.

A amostra de cobre puro teve condutividade de 74 %IACS, valor um pouco abaixo do esperado. Foi realizado também a medida de condutividade elétrica em amostra de cobre puro fundido (com mesmo equipamento e parâmetros das amostras de cobre e dos compósitos) e foi obtida condutividade de 99 %IACS. Isso sugere que há uma perda de condutividade elétrica de cerca de 25% que é intrínseca do processamento.

Apesar disso, os valores estão adequados e de acordo com os encontrados em trabalhos anteriores com compósitos à base de cobre (RAJKOVIC et al., 2010; BERA et al., 2012; LU et al., 2015).

4.5.2 Dureza

Na Tabela 23 são apresentados os valores de dureza Vickers de cada compósito e da amostra padrão de cobre (processada sob as mesmas condições). Comparando a segunda coluna da Tabela 23 ("Diagonal da indentação") com as imagens de MO apresentadas anteriormente, é possível observar que as indentações, e portanto as medidas de dureza, contemplaram matriz e reforço concomitantemente.

Tabela 23 – Dureza Vickers absoluta e relativa de cada compósito

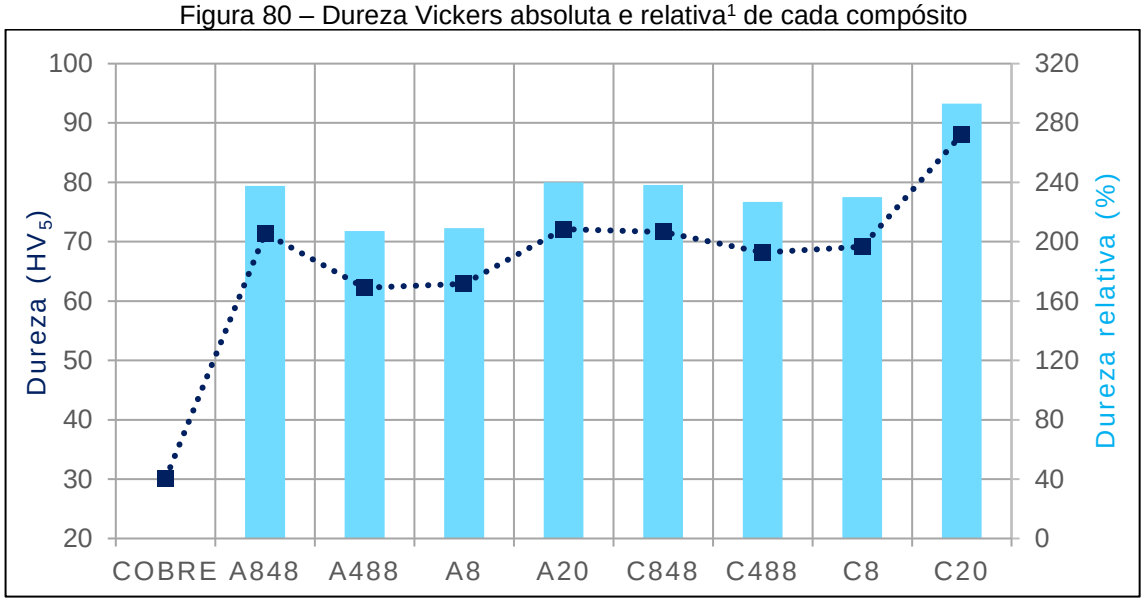
	Diagonal da indentação (µm)	Dureza (HV_5)	Dureza (MPa)	Dureza relativa (%)[1]
COBRE	431	30	295	–
A848	361 ± 4	71 ± 1	700 ± 14	238
A488	386 ± 5	62 ± 2	611 ± 16	207
A8	385 ± 8	63 ± 3	617 ± 26	209
A20	359 ± 4	72 ± 1	707 ± 13	240
C848	360 ± 5	72 ± 2	702 ± 21	238
C488	370 ± 12	68 ± 4	669 ± 43	227
C8	365 ± 8	69 ± 2	678 ± 24	230
C20	325 ± 8	88 ± 4	864 ± 42	293

[1]Em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.
[2]Em HV_3.
Fonte: autor da dissertação.

O acréscimo da fase cerâmica aumentou em mais de 2x a dureza do cobre, pois, a alumina e a céria são inerentemente mais duras. Aumentando a porcentagem do reforço cerâmico de 8% (A8 e C8) para 20% (A20 e C10) a dureza aumenta de 63 HV para 72 HV no caso da alumina e, de 69 HV para 88 HV no caso da céria. O aumento da dureza com o aumento da porcentagem de cerâmico é um indicativo de boa adesão física entre as fases metal-cerâmico (DAOUSHB et al., 2009; PANDA et al., 2014).

Na Figura 80 são apresentados os gráficos da dureza Vickers absoluta e relativa dos compósitos.

Figura 80 – Dureza Vickers absoluta e relativa[1] de cada compósito



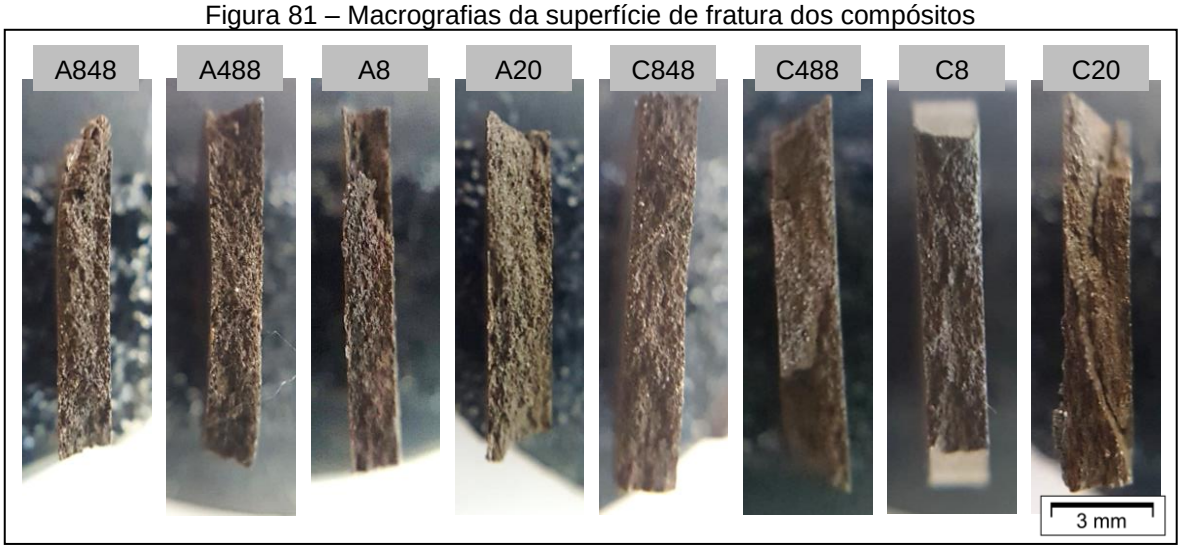
[1]Em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.
Fonte: autor da dissertação.

Parte de o motivo da dureza não ser tão alta pode ser devido ao tempo de sinterização/homogeneização (RAJKOVIC et al., 2008). Por exemplo, RAJKOVIC et al., 2010 observaram que, após submeter as amostras do compósito Cu-4%Al_2O_3 à altas temperaturas (800°C por 5h), a dureza diminuia de 1050 MPa para 410 MPa.

4.5.3 Fractografia

Na Figura 81 são apresentadas as macrografias da superfície de fratura de amostras dos compósitos.

Figura 81 – Macrografias da superfície de fratura dos compósitos



Fonte: autor da dissertação.

A seguir são apresentadas as fractografias de amostras dos compósitos reforçados com alumina (Figura 82) e com céria (Figura 83).

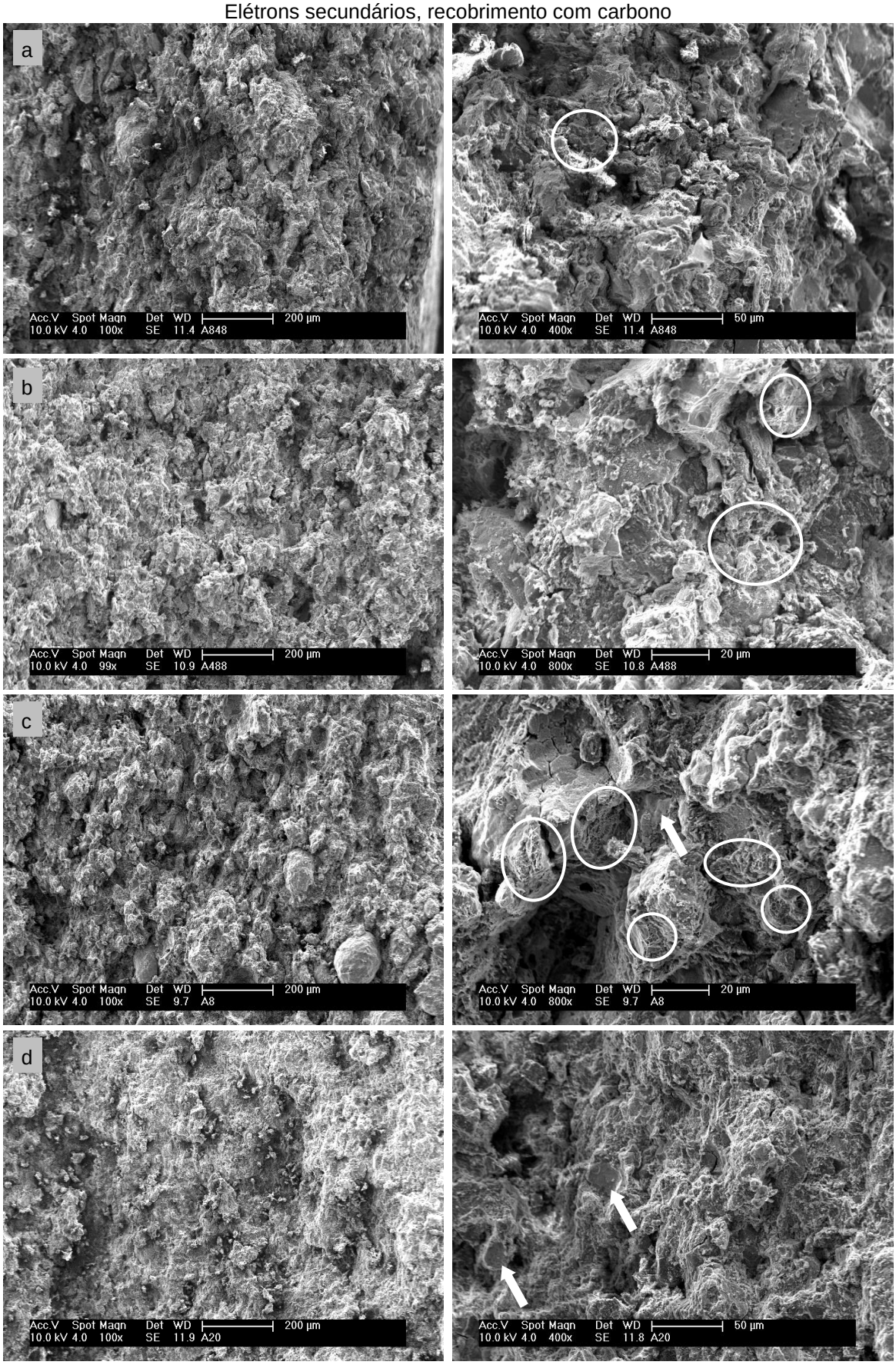
Para todos os compósitos observa-se fratura mista. As regiões de fratura frágil (indicadas pelas setas) sugerem boa adesão na interface matriz-reforço, conforme comentado anteriormente (capítulo 2.3.5).

É possível observar a formação de *dimples* (indicados pelos círculos) com maior intensidade e frequência na fractografia dos compósitos A8 e C8 do que na dos compósitos A848, A488, C848 e C488. Isso pode indicar que os compósitos A8 e C8, com matriz de cobre puro, são mais dúcteis do que os compósitos com matriz de solução sólida Cu-Ag e precipitados de prata.

Observa-se também que a fractografia do compósito A20 (Figura 82, d) se difere dos demais compósitos. Conforme mostrado anteriormente (Tabela 17) a amostra A20 tem 36%volume de alumina e, para altos valores de fração volumétrica como este e quando há continuidade na fase cerâmica, a propagação da fratura ocorre contornando a região da cerâmica.

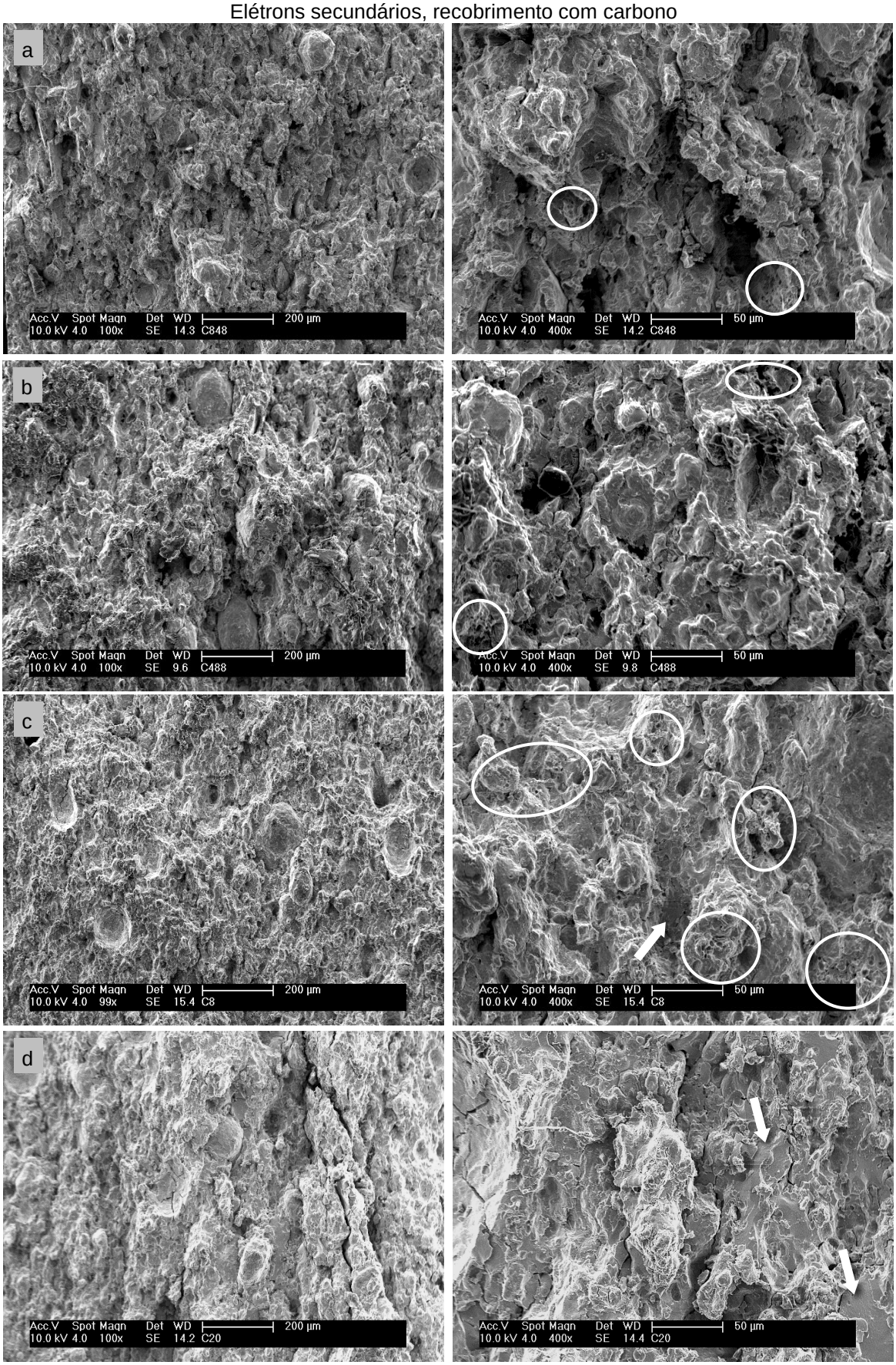
Na fractografia do compósito C20 não se observa a presença de *dimples* (pelo menos para este aumento) e a fratura é predominantemente frágil. Conforme pode ser observado na macrografia (Figura 81), há nesta amostra uma trinca vertical de uma borda à outra e é possível que esta trinca já existisse parcialmente antes da fratura, originada durante o processamento (conforme já foi abordado anteriormente no capítulo 4.4.3).

Figura 82 – Fractografias dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção transversal. Elétrons secundários, recobrimento com carbono



Em destaque, regiões de fratura frágil (setas) e de fratura dúctil – dimples (círculos).
Fonte: autor da dissertação.

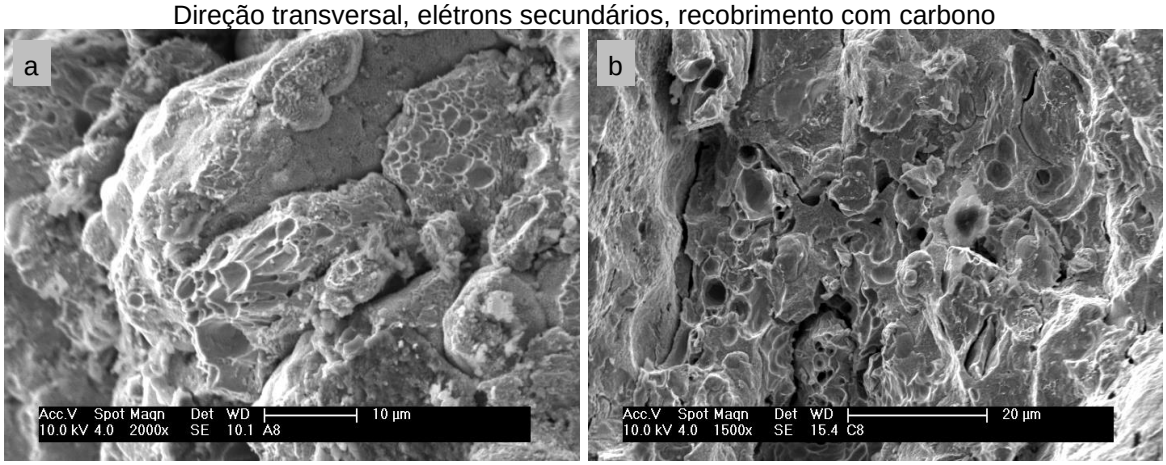
Figura 83 – Fractografias dos compósitos a) C848, b) C488, c) C8 e d) C20 na direção transversal. Elétrons secundários, recobrimento com carbono



Em destaque, regiões de fratura frágil (setas) e de fratura dúctil – dimples (círculos).
Fonte: autor da dissertação.

Na Figura 84 são apresentadas fractografias dos compósitos A8 e C8 com maiores aumentos permitindo melhor visualização das regiões de fratura dúctil citadas anteriormente.

Figura 84 – Fractografias dos compósitos a) A8 e b) C8 com maiores aumentos. Direção transversal, elétrons secundários, recobrimento com carbono

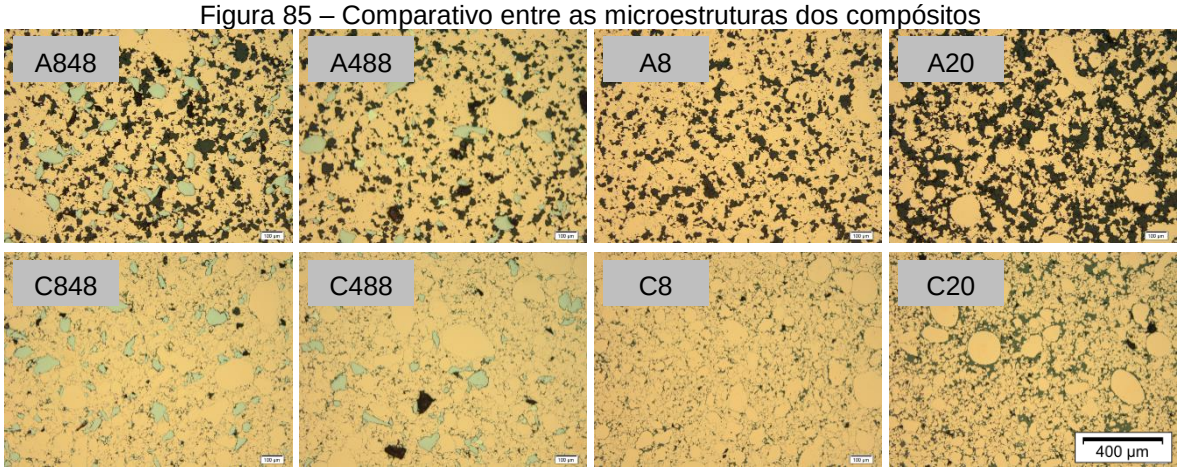


Fonte: autor da dissertação.

4.6 Comparativo entre os compósitos

Na Figura 85 são apresentadas as imagens de MO de todos os compósitos possibilitando uma visão geral e comparativa de suas microestruturas.

Figura 85 – Comparativo entre as microestruturas dos compósitos



Fonte: autor da dissertação.

Na Tabela 24 é apresentado o tamanho médio de cristalito do pó de cobre, cromo, prata e céria, da amostra de cobre puro e de amostras de cada compósito. Conforme apresentado anteriormente, não foi possível visualizar os picos de alumina nos difratogramas dos compósitos, logo, não foi possível calcular o tamanho médio de cristalito desta fase.

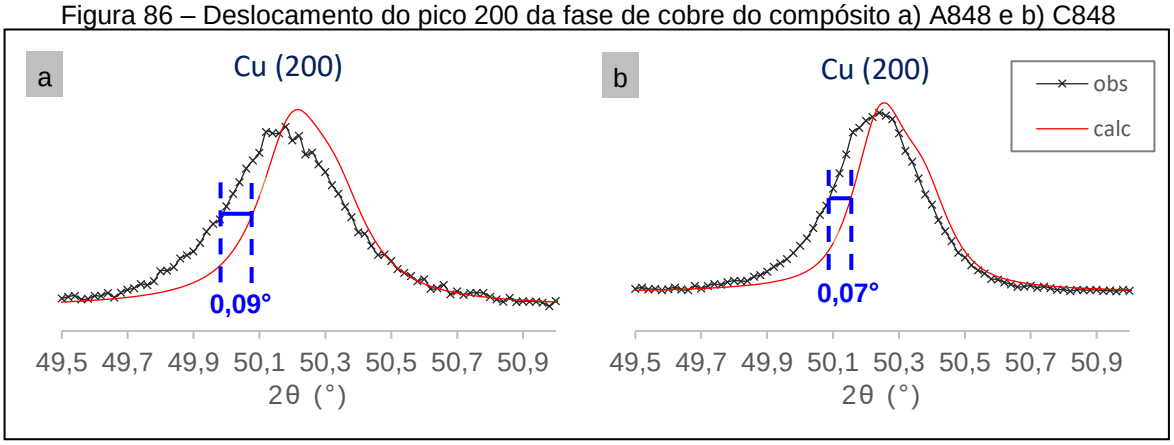
Tabela 24 – Tamanho médio de cristalito das fases presentes nos compósitos

	Tamanho médio de cristalito (nm)				
	Cobre	Cromo	Prata	Alumina[1]	Céria
Pó	93,14	86,85	90,72	–	28,91
COBRE	82,77	–	–	–	–
A848	47,64	120,47	21,89	–	–
A488	84,68	84,36	62,62	–	–
A8	99,52	–	–	–	–
A20	74,52	–	–	–	–
C848	110,17	119,64	59,78	–	49,57
C488	71,68	223,10	68,40	–	43,68
C8	60,98	–	–	–	40,05
C20	72,56	–	–	–	49,02

[1]Não foi possível calcular o tamanho de cristalito para a fase de alumina.
Fonte: autor da dissertação.

Os compósitos A848 e C848 apresentaram respectivamente para a fase de cobre, o menor e o maior tamanho médio de cristalito. Ao comparar o deslocamento do pico 200 da fase de cobre de cada um (Figura 86), é possível observar que o compósito A848 (Figura 86, a) tem um deslocamento maior e, segundo MITTEMEIJER e SCARDI (2004), quanto maior for o alargamento e o deslocamento (para posições de ângulos menores) do pico 200 da estrutura CFC, maior a probabilidade de falha de empilhamento. Logo, é possível que, devido a formação destes defeitos, as amostras, em sua maioria, apresentaram tamanho de cristalito menor do que o pó de cobre e que, quanto maior a probabilidade de falha de empilhamento, menor o tamanho de cristalito.

Figura 86 – Deslocamento do pico 200 da fase de cobre do compósito a) A848 e b) C848

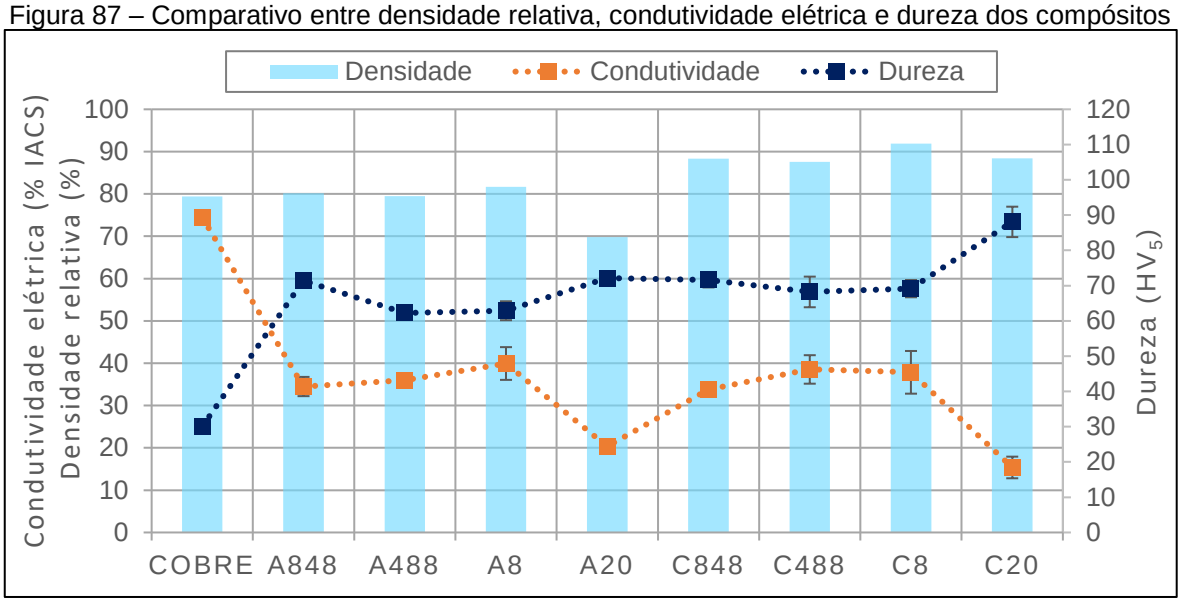


O deslocamento foi medido em relação à meia altura de cada pico “obs”.
Fonte: autor da dissertação.

Os compósitos apresentaram para fase de cromo tamanho médio de cristalito maior ou da mesma ordem de grandeza do pó de cromo, como este elemento não interagiu com os demais elementos de liga da matriz é coerente que o cristalito crescesse. Para a fase de prata o tamanho médio de cristalito foi menor nas amostras com menor teor de prata (A848 e C848) e menor do que do pó de prata, devido à formação de solução sólida com o cobre. Para a fase de céria os compósitos apresentaram valores de tamanho médio de cristalito muito próximos entre si, cerca de 45 nm.

Na Figura 87 são apresentados conjuntamente os gráficos densidade relativa, condutividade elétrica e dureza dos compósitos.

Figura 87 – Comparativo entre densidade relativa, condutividade elétrica e dureza dos compósitos



Fonte: autor da dissertação.

As amostras dos compósitos de céria foram as que atingiram maiores valores de densidade relativa, provavelmente devido ao arranjo das nanopartículas de céria nos contornos dos grãos de cobre (conforme mostrado nas imagens de MO). PANDA et al. (2014) também observaram diminuição na densidade com o aumento da porcentagem de material cerâmico.

A densidade relativa da amostra de cobre puro (79%) é muito próxima da condutividade elétrica relativa (74%), o que reflete novamente que o processamento das amostras por metalurgia do pó convencional não permitiu atingir as propriedades otimizadas dos compósitos. No entanto, BERA et al. (2012),

que obtiveram densidade relativa de 96% no compósito Cu-4,5%Cr-3Ag-5%Al_2O_3 obtiveram condutividade elétrica similar (40 %IACS) às obtidas neste trabalho.

O acréscimo de material cerâmico aumentou mais de 2x a dureza do cobre puro, chegando a 2,9x no caso do compósito C20. No entanto, as propriedades dureza e condutividade elétrica são inversamente proporcionais. As análises de dureza e fractografia indicaram que os compósitos A8 e C8 têm a mesma resistência mecânica que os demais compósitos, porém, têm maior ductilidade devido a suas matrizes de cobre puro.

Os compósitos que apresentaram melhor equilíbrio entre as propriedades de condutividade e dureza foram A488, A8, C488 e C8, tendo os dois de cada material cerâmico comportamento muito similares entre si. Os compósitos A8 e C8 por terem condutividade elétrica um pouco maior, dois elementos de liga a menos (cromo e prata) e maior ductilidade para uma mesma resistência mecânica se mostraram mais promissores, do ponto de vista econômico, de produção e de propriedades.

5 CONCLUSÕES

Os compósitos à base de cobre e ligas de Cu-Cr-Ag reforçados com alumina e céria foram processados por metalurgia do pó e tiveram suas microestruturas e propriedades estudadas, as conclusões são as seguintes:

- Os pós de cobre, prata, alumina e céria tinham morfologia, composição e tamanhos de partículas adequados para o processamento das amostras. O pó de cromo continha algumas impurezas e o peneiramento não diminuiu suficientemente o tamanho de partícula.
- Os compósitos processados por metalurgia do pó convencional (mistura, compactação e sinterização) apresentaram superfície livre de oxidação e densidade relativa entre 70% e 92%, sendo os maiores valores obtidos para os compósitos reforçados com céria.
- Foi observada microestrutura com boa densificação da matriz, baixa porosidade e boa adesão entre as fases. A fase de cromo permaneceu com a mesma ordem de grandeza das partículas do pó de cromo (até ~100 µm de diâmetro) formando na microestrutura algumas regiões aglomeradas. A prata se solubilizou no cobre e formou precipitados (~1 µm) que ficaram homogeneamente dispersos na matriz. A fase de alumina formou regiões aglomeradas e a fase de céria ficou finamente dispersa nos contornos de grão do cobre. As microanálises EDS não indicaram nenhum elemento além dos esperados. Os difratogramas não indicaram a formação outras fases além das esperadas e indicaram, para todos os compósitos, presença de defeito de falha de empilhamento na matriz de cobre, o que pode ter causado uma diminuição no tamanho de cristalito.
- Os valores de condutividade elétrica obtidos estão entre 15 e 40 %IACS, porém chegam a 21% e 54% em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.
- Os valores de dureza Vickers estão entre 62 e 88 HV_5 (611 e 864 MPa), que representam 207% e 293% da dureza da amostra de cobre puro.
- Os compósitos apresentaram fratura mista (dúctil e frágil), as fractografias também indicaram que os compósitos A8 e C8 têm maior ductilidade do que os demais.

- Os estudos sugeriram que, do ponto de vista econômico, de produção e de propriedades, os compósitos A8 e C8 são os mais promissores. Eles apresentaram respectivamente condutividade elétrica de 40 e 38 %IACS e dureza de 63 e 69 HV_5.

6 TRABALHOS FUTUROS

Propõe-se para trabalhos futuros com compósitos à base de cobre:

- Estudar estes tipos de compósitos com outra (s) técnica (s) de processamento que ofereçam o mesmo custo-benefício (ou melhor) que a metalurgia do pó, porém, que permitam atingir maiores valores de densidade e condutividade elétrica.
- Estudar outras composições variando a fração mássica dos reforços cerâmicos e utilizando como matriz apenas o cobre.
- Complementar o estudo das propriedades mecânicas utilizando ensaios de tração e fadiga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHBY, M. F; JONES, D. R. H. ***Engineering Materials 2: An Introduction to Microstructures, Processing and Design***. 4ª edição. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2013.

ASHBY, M.; SHERCLIFF, H.; CEBON D. ***Materials Engineering, Science, Processing and Design***. 1.ed. Butterworth-Heinemann, 2007.

ASM International. ***ASM Metals HandBook – Volume 07 – Powder Metal Technologies and Applications***. 1998.

ASM International. ***Specialty Handbook – Copper and Copper Alloys***. Edited by J. R. Davis. 2001a.

ASM International. ***ASM Metals HandBook – Volume 21 – Composites***. 2001b.

ASM International. ***ASM Alloy Phase Diagram Database – Cu-Cr*** (n°. 104079). 2011.

ASM International. ***ASM Metals HandBook – Volume 03 – Alloy Phase Diagrams***. 2016.

ATKINSON, A.; BARNETT, S.; GORTE, R. J.; IRVINE, J. T. S.; MCEVOY, A. J.; MOGENSEN, M.; SINGHAL, S. C.; VOHS, J. Advanced anodes for high-temperature fuel cells. ***Nature Materials***, Volume 3, Issue 1, January 2004, pages 17-27.

BAINS, P. S.; SIDHU, S. S.; PAYAL, H. S. Fabrication and Machining of Metal Matrix Composites: A Review. ***Materials and Manufacturing Processes***, 31: 553–573, 2016.

BALAKRISHNA, P.; CHAKRABORTHY, K. P.; SINGH, A. End-capping ans other defects in pressed ceramic compacts. ***Indian Journal of Engineering & Materials Sciences***, vol. 3, october 1996, pp. 196-200.

BALOGH, L.; UNGA´R, T.; ZHAO, Y.; ZHU, Y. T.; HORITA, Z.; XU, C.; LANGDON, T. G. Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper–zinc alloys. ***Acta Materialia*** 56 (2008) 809–820.

BAO, G.; XU, Y.; HUANG, L.; LU, X.; ZHANG, L.; FANG, Y.; MENG, L.; LIU, J. Strengthening Effect of Ag Precipitates in Cu–Ag Alloys: A Quantitative Approach. ***Mater. Res. Lett.,*** 2016 Vol. 4, No. 1, 37–42.

BEARDEN, J. A. X-Ray Wavelengths. ***Review of Modern Physics***: janeiro 1967.

BERA, S.; CHOWDHURY, S. G.; LOJKOWSKY, W.; MANNA, I. Synthesis of CuCr and CuCrAg alloys with extended solid solubility with nano-Al2O3 dispersion by mechanical alloying and consolidation by high pressure sintering. ***Materials Science & Engineering*** A 558 (2012) 298–308.

BERA, S.; ZÚBEROVA, Z.; HELLMIG, R. J.; ESTRIN, Y.; MANNA, I. Synthesis of copper alloys with extended solid solubility and nano Al2O3 dispersion by mechanical alloying and equal channel angular pressing. ***Philosophical Magazine*** Vol. 90, No. 11, 14 April 2010, 1465–1483.

BRUKER. Periodic Table of Elements and X-ray Energies. Disponível em: <https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf>. Acesso em: 17 mai. 2018.

CALLISTER, W. D. ***Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach with special contributions by David G. Rethwisch***. 3.ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2008.

CHANG, I.; ZHAO, Y. ***Advances in powder metallurgy: Properties, processing and applications***. 1.ed. Woodhead Publishing, 2013.

CHAWLA, N.; CHAWLA, K. K. ***Metal Matrix Composites***. New York: Springer, 2006.

CIMENTI, M.; HILL, J. M. Direct Utilization of Liquid Fuels in SOFC for Portable Applications: Challenges for the Selection of Alternative Anodes. ***Energies*** 2009, 2, 377-410; doi: 10.3390/en20200 377.

CLYNE, T. W.; WITHERS, P. J. ***An Introduction To Metal Matrix Composites***. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K.; MARCOS, K. N. P.; SANTOS, P. S. Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. ***Materials Research***, Vol. 10, No. 2, 183-189, 2007.

DAMMSCHRÖDER, A.; MAURELL-LOPEZ, S.; FRIEDRICH, B. Development of Process Slags for Cu-Cr Recycling Processes. ***Proceedings of EMC***, Pennsylvania: 2009, pp. 1–16.

DAOUSHB, W. M.; LIMA, B. K.; MOA, C. B.; NAMA, D. H.; HONGA, S. H. ***Materials Science and Engineering*** A 513–514 (2009) 247–253.

DASH, K.; RAY, B.C.; CHAIRA, D. Synthesis and characterization of copper–alumina metal matrix composite by conventional and spark plasma sintering. K. Dash et al. / ***Journal of Alloys and Compounds*** 516 (2012) 78– 84.

DINAHARANA, I.; SATHISKUMARB, R.; MURUGANB, N. Effect of ceramic particulate type on microstructure and properties of copper matrix composites synthesized by friction stir processing. ***J Mater Res Technol*** (2016); 5(4): 302–316.

EVANS, A.; SAN MARCHI, C.; MORTENSEN, A. ***Metal Matrix Composites in Industry: An Introduction and a Survey***. 1ª edição. New York: Springer, 2003.

FLECK , N. A. On the Cold Compaction of Powders. ***J. Mech. Phvs. Solids*** Vol. 43, No. 9, pp. 1409. 1431, 1995.

GEELS, K.; in collaboration with Daniel B. Fowler, Wolf-Ulrich Kopp, and Michael Rückert. ***Metallographic and materialographic specimen preparation, light microscopy, image analysis and hardness testing***. West Conshohocken: ASTM International, 2007.

GILMAN, J. J. ***Chemistry and physics of mechanical hardness***. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

GOTKHINDIKAR, N. N.; VANJARI, S.V.; NIGADE, D. B. Development of Copper-Chromium electrical contact materials by Powder Forging***. Int. J. of Adv. Res. In Sci. And Eng.***, no. 07, Special Issue no. 03, February 2018, 426-445.

GRUPO SETORIAL DE METALURGIA DO PÓ. Processo uniaxial. Disponível em <http://www.metalurgiadopo.com.br/Downloads/BannerProcesso-r03.jpg>. Acesso em: 26 jun. 2018.

HAILSTONE, R. K.; DIFRANCESCO, A. G.; LEONG, J. G.; ALLSTON, T. D.; REED, K. J. A Study of Lattice Expansion in CeO2 Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy. ***J. Phys. Chem***. C 2009, 113, 15155–15159.

HASHMI, M. S. J. ***Comprehensive Materials Finishing: Surface and Heat Treatment Processes – volume 2***. Oxford: Elsevier, 2017.

HIRSCHHORN, J. S.; ROLL, K. H. ***Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy***. New York: Springer Science+Business Media, 1970.

HÖGANÄS. Höganäs ***Handbook for Sintered Components – Production of Sintered Components***. 2013.

HO, L.; NISHIKAWA, H.; NATSUME, N.; TAKEMOTO, T.; MIYAKE, K.; FUJITA, M.; OTA, K. Effects of Trace Elements in Copper Fillers on the Electrical Properties of Conductive Adhesives. ***Journal of ELECTRONIC MATERIALS***, Vol. 39, No. 1, 2010.

HUSSAIN, Z; KIT, L. C. Properties and spot welding behaviour of copper–alumina composites through ball milling and mechanical alloying. ***Materials and Design*** 29 (2008) 1311–1315.

ISLAMGALIEV, R. K.; NESTEROV, K. M.; BOURGON, J.; CHAMPION, Y.; VALIEV, R. Z. Nanostructured Cu-Cr alloy with high strength and electrical conductivity. ***JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*** 115, 194301 (2014).

JAMAATI, R.; TOROGHINEJAD, M. R. Application of ARB process for manufacturing high-strength, finely dispersed and highly uniform Cu/Al2O3 composite. ***Materials Science and Engineering*** A 527 (2010) 7430–7435.

JIA, S. G.; ZHENG, M. S.; LIU, P.; REN, F. Z.; TIAN, B. H.; ZHOU, G. S.; LOU, H. F. Aging properties studies in a Cu–Ag–Cr Alloy. ***Materials Science and Engineering*** A 419 (2006) 8–11.

JOVANOVIC, M. T.; RAJKOVIC, V.; CVIJOVIĆ-ALAGIĆ, I. Copper Alloys With Improved Properties: Standard Ingot Metallurgy Vs. Powder Metallurgy. ***Metall. Mater. Eng.*** Vol 20 (3) 2014 p. 207-216.

KANG, SUK-JOONG L. ***Sintering: Densification,Grain Growth, and Microstructure***. 1ª edição. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

KIYOHARA, P. K.; SANTOS, H. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH3COO)2 Crystals. ***An. Acad. Bras. Ciênc***. 2000, vol.72, n.4, pp.471-495.

KOVARIK, L.; GENC, A.; WANG, C.; QIU, A.; PEDEN, C. H. F.; SZANYI, J.; KWAK, J. H. Tomography and High-Resolution Electron Microscopy Study of Surfaces and Porosity in a Plate-like γ-Al2O3. | ***J. Phys. Chem.*** C 2013, 117, 179−186.

KRÜGER, C.; MORTENSEN, A. In situ copper–alumina composites. ***Materials Science & Engineering A*** 585 (2013) 396–407.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. ***General Structure Analysis System (GSAS)***. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.

LEE, D.W.; HÁ, G.H.; KIM, B.K. Synthesis Of Cu-Al2O3 Nano Composite Powder. ***Scripta mater.*** 44 (2001) 2137–2140.

LIU, J. B.; ZHANG, L.; DONG A. P.; WANG L. T.; ZENG Y. W.; MENG L. Effects of Cr and Zr additions on the microstructure and properties of Cu–6 wt.% Ag alloys***. Materials Science and Engineering*** A 532 (2012) 331–338.

LIU, K; LUB, D.; ZHOU, H.; ATRENS, A.; CHEN, Z.; ZOU, J.; ZENG, S. Influence of Ag micro-alloying on the microstructure and properties of Cu–7Cr in situ composite. ***Journal of Alloys and Compounds*** 500 (2010) L22–L25.

LU, L; SHEN, Y.; CHEN, X; QIAN, L; LU, K. Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper. 23 October 2003; accepted 5 March 2004, Published online 18 March 2004; 10.1126/science.1092905.

LU, Z.; LUO, L.; CHEN, J.; HUANG, X.; CHENG, J.; WU, Y. Fabrication of W–Cu/CeO2 composites with excellent electric conductivity and high strength prepared from copper-coated tungsten and Ceria powders. ***Materials Science & Engineering*** A 626 (2015) 61–66.

MANGAM, V.; Bhattacharya, s.; DAS, K.; DAS, S. Friction and wear behavior of Cu–CeO2 nanocomposite coatings synthesized by pulsed electrodeposition. ***Surface & Coatings Technology*** 205 (2010a) 801–805.

MANGAM, V.; DAS, K.; DAS, S. Structure and properties of electrocodeposited Cu–CeO2 nanocomposite thin films. ***Materials Chemistry and Physics*** 120 (2010b) 631–635.

MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. ***Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials***. Berlin: Springer , 2004.

MIURA, H.; NISHIYAMA, N.; INOUE, A. Non-equilibrium copper-based crystalline alloy sheet having ultrahigh strength and good electrical conductivity. ***Journal of Alloys and Compounds*** 509S (2011) S361–S363 doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.137.

MOUSTAFA, S. F; ABDEL-HAMID, Z.; ABD-ELHAY, A. M. Copper matrix SiC and Al2O3 particulate composites by powder metallurgy technique. ***Materials Letters*** 53 (2002) 244–249.

MULA, S.; Sahani, P.; Pratihar, S. K.; MAL, S.; KOCH, C. C. Mechanical properties and electrical conductivity of Cu–Cr and Cu–Cr–4% SiC nanocomposites for thermo-electric applications. ***Materials Science and Engineering*** A 528 (2011) 4348–4356.

MUKHTAR, A.; ZHANG, D. L.. KONG, C.; MUNROE, P. Microstructure and Thermal Stability of Nanostructured Cu7.5vol.%Al2O3 Composite Powders Produced by High Energy Mechanical Milling. ***IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*** 4 2009.

NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais. Parte1: da Pré-história ao Início da Era Moderna. ***Revista Eletrônica de Materiais e Processos***, v.1, 1 (2006) 01-11 ISSN 1809-8797. Disponível em < https://aplicweb.feevale.br/site/files/documentos/pdf/32246.pdf> acesso em 07 de fevereiro de 2018.

NISHIDA, Y. ***Introduction to Metal Matrix Composites: Fabrication and Recycling***. Japan: Springer, 2013.

PANDA, S; DASH, K.; Ray, B.C. Processing and properties of Cu based micro- and nano-composites. ***Bull. Mater. Sci.***, Vol. 37, No. 2, April 2014, pp. 227–238.

PROSVIRYAKOV, A.S.; BAZLOV, A.I. Characterization of nanostructured Cu-Cr bulk composites prepared by high-energy mechanical alloying. ***Materials Chemistry e Physics*** 177 (2016) 1-7.

RAABE, D.; MIYAKE, K.; TAKAHARA, H. Processing, microstructure, and properties of ternary high-strength Cu–Cr–Ag in situ composites. ***Materials Science and Engineering*** A291 (2000) 186–197.

RAJKOVIC, V.; BOZIC, D.; JOVANOVIC, M. T. Properties of copper matrix reinforced with nano- and micro-sized Al2O3 particles. ***Journal of Alloys and Compounds*** 459 (2008) 177–184.

RAJKOVIC, V.; BOZIC, D.; JOVANOVIC, M. T. Effects of copper and Al2O3 particles on characteristics of Cu–Al2O3 composites. ***Materials and Design*** 31 (2010) 1962–1970.

RAJKOVIC, V.; BOZIC, D.; STASIC, J.; WANG, H.; JOVANOVIC, M. T. Processing, characterization and properties of copper-based composites strengthened by low amount of alumina particles. ***Powder Technology*** 268 (2014) 392–400.

RAMALINGAM, S.; MURALIDHARAN, V. S.; SUBRAMANIA, A. Electrodeposition and characterisation of Cu– CeO2 nanocomposite coatings. ***Surface Engineering*** 2013 VOL 29 NO 7 511-515.

RAMOS, M. I.; SUGUIHIRO, N. M.; BROCCHI, E. A.; NAVARRO, R.; SOLORZANO, I. G. Microstructure Investigation of Cu-Ni Base Al2O3

Nanocomposites: From Nanoparticles Synthesis to Consolidation. ***Metallurgical and Materials Transactions*** A · February 2017.

RICHERSON, D. W. ***Modern Ceramic Engineering: properties, processing and use in design***. 3° edição. Taylor and Francis: 2005

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Periodic Table of Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/periodic-table> acesso em 29 de janeiro de 2018.

SAALFELD, H. The Dehydration of Gibbsite and the Structure of a Tetragonal γ-Al2O3. ***Clay Minerals***; August 1958 v. 3; no. 19; p. 249-257.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard transition aluminas. Electron microscopy studies. ***Mat. Res.***, São Carlos , v. 3, n. 4, p. 104-114, Oct. 2000.

SHARMA, A.; BHATTACHARYA, S.; DAS, S.; DAS, K. Fabrication of Sn-Ag/CeO2Electro-Composite Solderby Pulse Electrodeposition. ***Metallurgical And Materials Transactions A***, vol. 44A, DECEMBER 2013-5587.

SHUHUA, L.; LIANG, F.; LEU, X.; ZHIKANG, F. Effect of Al Content on the Properties and Microstructure of Al2O3–Cu Composite Prepared by Internal Oxidation. ***Journal of Composite Materials***, Vol. 38, No. 17/2004.

SIGMA-ALDRICH. Product Information: alumina. Sigma Prod. Nos. A8753, A8878, A9003, A1772, A1647, A1522 CAS NUMBER: 1344-28-1, 1998. Disponível em <https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/a1522pis.pdf> acesso em 23 de fevereiro de 2018.

SURESH, K. R.; MAHENDRAN, S.; KRUPASHANKARA, M. S.; AVINASH, L. Influence of Powder Composition & Morphology on Green Density for Powder Metallurgy Processes. ***International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology***, Vol. 4, Issue 1, January 2015.

TAYLOR, J. L. ***Dicionário metalúrgico: inglês-português, português-inglês***. 2º edição. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2000.

TORRALBA, J. M.; CAMPOS, M. Toward high performance in powder metallurgy. ***Revista de Metalurgia***, vol. 50, nº 2 (Abr./Jun. 2014), pp.e017.

TRIANTOU, K. I.; PANTELIS, D. I.; GUIPONT, V.; JEANDIN, M. Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents. ***Wear*** 336-337 (2015) 96–107.

UPADHYAYA, G. S. ***Powder Metallurgy Technology***. 1ª edição. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2002.

VENKATESWARAN, K.; KAMARAJ, M.; PRASAD RAO K. Dry Sliding Wear of a Powder Metallurgy Copper-based Metal Matrix Composite Reinforced with Iron Aluminide Intermetallic Particles. ***Journal of COMPOSITE MATERIALS***, Vol. 41, No. 14/2007, p. 1713–1728. DOI: 10.1177/0021998306069888. 2007 SAGE Publication.

VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J.P. The Ag-Cr (Silver-Chromium) System. ***Bulletin of Alloy Phase Diagrams*** Vol. 11 No. 3 1990 263-265.

WAB. Operating Instructions of Shaker Mixer Turbula type T2C. 1995. Disponível em < https://www.ssllc.com/images/uploads/Turbula%20Type%20T2C%20Shaker%20Mixer%20-%20Operating%20Instructions.pdf> acesso em 25 de janeiro de 2018.

WANG, X.; LI, J.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Improvement of interfacial bonding and mechanical properties of Cu-Al2O3 composite by Cr-nanoparticle-induced interfacial modification. ***Journal of Alloys and Compounds*** 695 (2017) 2124-2130.

WATANABE, C.; MONZEN, R.; TAZAKI, K. Mechanical properties of Cu–Cr system alloys with and without Zr and Ag. ***J Mater Sci*** (2008) 43:813–819.

WEFERS, K.; MISRA, C. ***Oxides and Hydroxides of Aluminum***; ALCOA, Laboratories, Pennsilvania, USA, p.20, 1987.

WOLF, S. M. ***Properties and Applications of Dispersion-strengthened Metals***. JOURNAL OF METALS, 22-23, JUNE 1967.

XIANGDONG, F.; SAYLE, D.C.; ZHONG, L.W.; PARAS, M.S.; SANTORA, B.; SUTORIK, A.C.; SAYLE, T.X.T.; YI, Y.; YONG, D.; XUDONG, W.; YIE-SHEIN, HER. Converting Ceria Polyhedral Nanoparticles into Single-Crystal Nanospheres. ***SCIENCE*** Vol 312 Issue 5779 Pages 1504-1508 June 9 2006.

XU, S.; FU, H.; WANG, Y.; XIE, J. Effect of Ag addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Cr alloy. ***Materials Science & Engineering*** A 726 (2018) 208–214.

YAO, D.W.; SONG, L.N.; DONG, A.P.; WANG, L.T.; ZHANG, L.; MENG, L. The role of Ag precipitates in Cu–12 wt% Ag. ***Materials Science & Engineering*** A 558 (2012) 607–610.

YOUSIF, A. A.; MOUSTAFA, S. F.; EL-ZEKY, M. A.; EL-SABBAHY, F. N. Alumina particulate/Cu matrix composites prepared by powder metallurgy. ***Powder Metallurgy*** 2003 Vol. 46 No. 4 307-310.

ZAWRAH, M. F.; ZAYED, H. A.; ESSAWY, R. A.; NASSAR, A. H.; TAHA, M. A. Preparation by mechanical alloying, characterization and sintering of Cu–20 wt.%Al2O3 nanocomposites. ***Materials and Design*** 46 (2013) 485–490.

ZHAO, C.; ZUO, X.; WANG, E.; NIU, R.; HAN, K. Simultaneously increasing strength and electrical conductivity in nanostructured Cu–Ag composite. ***Materials Science & Engineering*** A 652 (2016) 296–304.

ZHANG, D.; BAI, F.; WANG, Y.; WANG, J.; WANG, W. Grain Refinement and Mechanical Properties of Cu–Cr–Zr Alloys with Different Nano-Sized TiCp Addition. ***Materials*** 2017, 10, 919; doi:10.3390/ma10080919.

ZHANG, L.; MENG, L. Microstructure and properties of Cu–Ag, Cu–Ag–Cr and Cu–Ag–Cr–RE alloys. ***Materials Science and Technology*** January 2003 Vol. 19, 75-79.

ZHANG, Q.; GAO, L. Synthesis of Nanocrystalline Aluminum Nitride by Nitridation ofd-Al2O3Nanoparticles in Flowing Ammonia. ***J. Am. Ceram. Soc.***, 89 [2] 415–421 (2006).

ZHOU, G.; DING, H.; ZHANG, Y.; HUI, D.; LIU, A. Fretting behavior of nano-Al2O3 reinforced coppermatrix composites prepared by coprecipitation. ***MJoM*** Vol 15 (3) 2009 p. 169-179.

ZUO, X.; HAN, K.; ZHAO, C.; NIU, R.; WANG, E. Microstructure and properties of nanostructured Cu28 wt%Ag microcomposite deformed after solidifying under a high magnetic field. ***Materials Science & Engineering*** A 619 (2014) 319–327.