INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DO DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS
LIGAS Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn PARA FINS ELETRO-ELETRÔNICOS**

LUIS CARLOS ELIAS DA SILVA

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

**Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**SÃO PAULO
2006**

*À minha querida mãe, Maria Luiza,
Que se encontra na presença do Senhor Jesus
Ao meu pai Alcides Elias,
À minha querida esposa Elisabeth,
À minha, filha Sophia, pois para mim são
“As pessoas mais importantes do mundo”.
OBRIGADO!*

Agradecimentos

À Célia e Luiz, Paulo e Marlene, Aírton, Aldo e Wânia pelos longos anos e bons exemplos. Obrigado!

À Maria Zilmar, Antonio, Davy, Priscila e Asaph pela força.

Ao amigo e orientador Dr. Waldemar Alfredo Monteiro pelo aceite do imenso desafio de “lapidar-me” e pelos longos anos de bons exemplos.

Ao Eng. Mário Henrique Luiz Sartorelli pelo entusiasmo e ajuda em questões metalográficas.

Ao Dr. Edval Gonçalves Araújo e a secretária Marlene de Fátima P. Marcelino pela preciosíssima ajuda em momento de dificuldade.

A Bel. Lea Sarita pela ajuda com microscopia.

Ao MSc Sérgio Luís de Jesus pelas valiosas discussões.

Aos técnicos Leandro e Jovânio do Departamento de Mecânica da Escola Politécnica da USP, e ao técnico Eliseu Evangelista de Oliveira pela ajuda com medidas de dureza Vickers.

Ao Dr. Francisco Ambrozio Filho, a Dra. Vicene Alonso Rodriguez, a Dra. Rejane Aparecida Nogueira, ao Dr. Arnaldo Homobono Paes de Andrade, ao Dr. José Roberto Martinelli e ao Dr. Américo de Almeida Filho pelas valiosas sugestões.

Ao amigo técnico Hélio Leôncio, ao Dr. Maurício David Martins das Neves, ao Dr. Oscar Olímpio Araújo Filho, a Dra. Hamilta de Oliveira e a Bel. Odília Cordeiro de Souza pelo incentivo.

Aos colegas do Laboratório de Metalurgia do Pó, MSc João Franklin Liberatti, MSc Emannuel Pacheco Rocha Lima e técnico Luiz Gustavo Crispim pela força.

À minha professora de inglês Elide Mastena, pela valiosa ajuda.

Ao MSc Gilbert e técnico Geraldo Prado, ambos da FAENQUIL, pela fusão das ligas.

A UNICAMP e IFUSP pelas fusões realizadas em seus laboratórios.

Ao Wladimir Camargo da Brassinter pela ajuda com as medidas de condutividade elétrica.

Ao técnico Olandir Vercino Corrêa e Dra. Elisabete Jorge Pessine pelo incentivo.

A todos meu eterno reconhecimento.

Para inventar invenções, e trabalhar em ouro, em prata, e em **cobre**,
Bíblia Sagrada - Êxodo 31 : 4

Era este filho duma mulher viúva, da tribo de Naftalí, e fora seu pai um homem de Tiro que trabalhava em **cobre**; e era cheio de sabedoria, e de entendimento, e de ciência para fazer toda a obra de **cobre**. Este veio ao rei Salomão, e fez toda a sua obra.

Bíblia Sagrada - I Reis 7 : 14

Holocaustos e as ofertas com a gordura dos sacrifícios pacíficos, **porque o altar de cobre** que estava diante da face do Senhor era muito pequeno para nele caberem os holocaustos, e as ofertas, e a gordura dos sacrifícios pacíficos.

Bíblia Sagrada - I Reis 8 : 64

Semelhantemente os potes, e as pás, e os garfos e todos os seus vasos, fez Hurão Abiú ao rei Salomão, para a casa do Senhor, **de cobre purificado**.

II Crônicas 4 : 16

ESTUDOS DO DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS Cu-Ni-Pt E Cu-Ni-Sn PARA FINS ELETRO-ELETRÔNICOS

Luis Carlos Elias da Silva

RESUMO

O Cu e suas ligas têm diferentes aplicações na sociedade moderna devido as excelentes propriedades elétricas, condutividade térmica, resistência à corrosão dentre outras propriedades. Estas aplicações podem ser em válvulas, tubulações, painéis para absorção de energia solar, radiadores para automóveis, condutores de corrente e eletrônico, elementos de termostatos e partes estruturais de reatores nucleares, como, por exemplo, bobinas para campo toroidal para um reator de fusão nuclear. Dentre as ligas utilizadas em reatores nucleares, podemos destacar Cu-Be, Cu-Sn e Cu-Pt. O Ni e o Co, freqüentemente são adicionados às ligas de Cu para que a solubilidade seja deslocada para temperaturas mais elevadas com relação aos sistemas binários de Cu-Sn e Cu-Pt. A adição de Ni-Pt ou Ni-Sn ao Cu em porcentagens iguais ou inferiores a 1,5 % aliado a tratamentos termomecânicos alteram as propriedades do Cu. Estudamos neste trabalho sete diferentes ligas: três ligas de Cu-Ni-Pt 1 (97,99 % Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt), 2 (99,33 % Cu - 0,23 % Ni - 0,43 % Pt) 3 (98,01 % Cu - 0,48 % Ni - 1,51 % Pt); três ligas de Cu-Ni-Sn 4 (98,31% Cu - 1,12 % Ni - 0,58 % Sn), 5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn), 6 (98,39% Cu – 0,46 % Ni – 1,16 % Sn) e Cu eletrolítico 0 (0,0058 % Pb - 0,0007 % Fe - 0,0036 % Ni - 0,0024 % Ag). As referidas ligas foram desenvolvidas a partir de um forno a arco voltaico e passaram por tratamentos termomecânicos pré-determinados. As microestruturas foram analisadas diretamente por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura / EDS e indiretamente por medidas de dureza Vickers e condutividade elétrica. O objetivo deste trabalho, portanto, foi observar e constatar os efeitos da mudança da microestrutura em relação às propriedades dureza e condutividade elétrica.

Palavras chave: Ligas de Cu, tratamento termomecânico, condutividade elétrica, dureza.

STUDIES OF THE DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF THE Cu-Ni-Pt AND Cu-Ni-Sn ALLOYS FOR ELETRO-ELECTRONIC USES

Luis Carlos Elias da Silva

ABSTRACT

The Cu and its alloys have different applications in the owed modern society the excellent electric properties, thermal conductivity, resistance to the corrosion and other properties. These applications can be in valves, pipes, pots for absorption of solar energy, radiators for automobiles, current driver, electronic driver, thermostats elements and structural parts of nuclear reactors, as, for example, reels for field toroidal for a reactor of nuclear coalition.

The alloys used in nuclear reactors, we can highlight Cu-Be, Cu-Sn and Cu-Pt. Ni and Co frequently are added to the Cu alloys so that the solubility is moved for temperatures more elevated with relationship to the binary systems of Cu-Sn and Cu-Pt. The addition of Ni-Pt or Ni-Sn to the Cu in the same or inferior percentages to 1,5% plus thermomechanical treatments changes the properties of the copper.

We studied the electric conductivity and hardness Vickers of the Cu-Ni-Pt and Cu-Ni-Sn and compared with the electrolytic Cu.

In the proposed flowcharts, breaking of the obtaining of the ingot, we proceeded with thermo mechanical treatments.

Words key: copper alloys, thermomechanical treatments, electrical conductivity, hardness tests.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Histórico.....	1
1.2 Reservas mundiais de cobre.....	3
1.3 Características do cobre.....	4
1.4 Nomenclatura do cobre e suas ligas.....	5
1.5 A microestrutura dos materiais.....	6
1.5.1 Estrutura cristalina.....	6
1.5.2 Reticulados de Bravais	6
1.5.3 Imperfeições cristalinas	9
1.5.3.1 Imperfeições lineares (discordâncias).....	9
1.5.3.2 Imperfeições bidimensionais.....	11
1.5.3.2.1 Contornos de grão.....	12
1.5.3.2.2 Contornos de subgrão.....	12
1.5.3.2.3 Contornos de macla.....	13
1.5.3.3 Imperfeição de empilhamento.....	13
1.5.3.4 Interfaces entre fases diferentes.....	14
1.5.3.5 Imperfeição pontual.....	14
1.5.3.6 Imperfeição intersticial.....	15
1.5.3.7 Imperfeição substitucional.....	15
1.6 Diagramas de fase.....	15
1.7 Fenômenos de precipitação.....	17
1.8 Processos de endurecimento.....	18
1.8.1 Endurecimento por precipitação.....	19
1.8.2 Endurecimento por solução sólida.....	19
1.8.3 Endurecimento por encruamento.....	19
2 - OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo geral.....	21
2.2 Objetivo específico.....	21
3 - PROPRIEDADES DO COBRE, NÍQUEL E PLATINA E ESTANHO.....	22
3.2 Tratamentos térmicos.....	26
3.2.1 Recristalização.....	26
3.2.2 Tratamento térmico de recozimento.....	27
3.2.3 Tratamento térmico de envelhecimento.....	29
3.3 Conformação mecânica.....	29
3.3.1 Conformação mecânica por laminação.....	31
3.3.2 Deformação do cobre.....	31
3.3.3 Deformações plásticas no cobre, níquel, platina e estanho.....	31
3.3.4 Texturas de deformação.....	32
3.3.5 Corrosão por deformação.....	32

4 - CARACTERIZAÇÃO.....	33
4.1 Metalografia: metalografia.....	33
4.1.1 Método convencional.....	33
4.1.2 Método com equipamentos de eletro-polimento e eletro-ataque.....	34
4.2 Técnicas de análise microestrutural: Principais tipos de microscopia.....	34
4.2.1 Microscopia óptica (MO).....	35
4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV / EDS).....	36
4.3 Dureza Vickers (HV).....	37
4.4 Condutividade elétrica.....	38
4.4.1 Definições de corrente elétrica	39
4.4.2 Metais como condutores elétricos.....	39
4.4.3 Condutividade elétrica e resistência mecânica para elementos de liga.....	41
5 - METODOLOGIA.....	44
5.1 Obtenção dos lingotes (A).....	44
5.2 Tratamentos termomecânicos: fluxograma.....	45
5.1.2 Tratamentos térmicos.....	46
5.1.3 Tratamento térmico inicial (B).....	46
5.1.4 Tratamento térmico intermediário (D).....	47
5.1.5 Tratamento térmico final (F) e (G).....	47
5.1.6 Conformação mecânica – laminação a frio (C) e (E).....	47
5.2 Caracterização.....	47
6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
6.1 Desenvolvimento das ligas.....	49
6.2 Composição química dos lingotes.....	50
6.3 Metalografia.....	51
6.4 Dureza Vickers e condutividade elétrica.....	52
6.4.1 Cu eletrolítico.....	52
6.4.2 Ligas Cu - Ni – Pt.....	54
6.4.2.1 Liga 1.....	54
6.4.2.2 Liga 2.....	55
6.4.2.3 Liga 3.....	56
6.4.2.4 Dureza Vickers das amostras 1, 2 e 3.....	57
6.4.2.5 Condutividade elétrica das amostras 1, 2 e 3.....	59
6.4.3 Ligas Cu - Ni - Sn.....	60
6.4.3.1 Liga 4.....	60
6.4.3.2 Liga 5.....	62
6.4.3.3 Liga 6.....	62
6.4.3.4 Dureza Vickers das amostras 4, 5 e 6.....	63
6.4.3.5 Condutividade elétrica das amostras 4, 5 e 6.....	64

6.5 Preparo das amostras para MO e MEV / EDS.....	65
6.6 Microscopia eletrônica de varredura./ EDS.....	65
6.7 Microscopia óptica (MO).....	71
6.7.1 Amostra 0.....	71
6.7.2 Amostra 1.....	72
6.7.3 Amostra 2.....	73
6.7.4 Amostra 3.....	74
6.7.5 Amostra 4.....	74
6.7.6 Amostra 5.....	75
6.7.7 Amostra 6.....	76
7 - CONCLUSÕES.....	78
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
TRABALHOS PUBLICADOS.....	83

1 - INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

O cobre foi descoberto em tempos muito remotos. Provavelmente em cavernas e fornos rústicos onde alguns minérios eram reduzidos por causa das chamas.

Sua utilização passou a ser bem ampla variando-se desde utensílios domésticos até armas de guerras. Alguns datam o seu aparecimento entre 5000 a 4000 a.C. ^[1].

No antigo Egito, o cobre era utilizado como instrumento para várias finalidades. Estes indícios foram encontrados em túmulos datados de aproximadamente 5.000 a.C.

Entre os sumerianos, por volta de 3000 a.C., utensílios de bronze eram produzidos por intermédio da mistura de estanho e minério de cobre. Esta é uma das primeiras ligas que se tem conhecimento na história da humanidade.

As ligas de Cu-Ni foram produzidas primeiramente na província chinesa de Yunann, há dois mil anos antes da descoberta do Ni como metal puro.

Na antiga Palestina, encontra-se o cobre e suas ligas em colunas de construções, utensílios domésticos, armas, moeda de troca, "cobrindo" outros materiais, polidos para tornar bonito ambientes e templos religiosos e como materiais estruturais para edificação de várias de suas partes.

Na Europa era conhecido como "cuprum" devido à origem ser na ilha de Chipre, no mar mediterrâneo ^[2].

É considerado mineral de cobre o metal que contenha 99,3% ou mais do elemento cobre, incluindo o teor de prata que é muito encontrado associado ao cobre.

Os minerais de cobre são extraídos da natureza. Podemos verificar na tabela 1, os principais minerais de cobre existentes na natureza.

Tabela 1 - Principais minerais de Cu.

Mineral	Composição	% Cu
Cu Nativo	Cu	100
Cuprita	Cu_2O	88,8
Tenorita	CuO	79,8
Calcosita	Cu_2S	79,8
Covelita	CuS	66,4
Bornita	Cu_5FeS_4	63,3
Atacamita	$\text{CuCl}_2\text{Cu}(\text{OH})_2$	59,4
Malaquita	$\text{CuCo}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	57,3
Brocantita	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	56,2
Azunita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	55,1
Antlerita	$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	54,0
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,0
Calcopirita	CuFeS_2	34,5

A primeira pilha elétrica foi feita em 1799 por Alessandro Volta que utilizou o cobre como condutor elétrico ^[3, 42].

Em 1810, apareceram os primeiros processos de deposição de cobre a partir de eletrólitos ácidos.

Em 1831 Henry Bessemer utilizou processos de deposição de cobre para recobrir insetos e plantas.

Na universidade de São Petersburgo, em 1840, foi feito trabalho de recuperação de objetos antigos requerendo-se, assim, a primeira patente para trabalhos de eletrodeposição.

A ação química para produção de circuitos impressos para a indústria eletrônica, foi largamente intensificada com o desenvolvimento da própria indústria eletrônica.

Em 1964 descobriu-se a deposição aderente proporcionando o aparecimento da eletrodeposição em materiais plásticos como P.V.C.

Em 1966 com a crise do Ni nos Estados Unidos, foi utilizada a eletrodeposição de uma liga de Cu-Ni chamada de bronze para proteção contra corrosão e tornar objetos com boa aparência.

Somente após o século XIX houve avanço mais significativo na produção de cobre com ligas de várias concentrações.

Após todos esses avanços descritos aqui, hoje temos o cobre sendo utilizado em diversas concentrações e diversas ligas que permitem seu uso em muitas áreas.

A partir de diversos modelos teóricos dos átomos, arranjos moleculares, e arranjos das redes cristalinas consegue-se projetar diversos tipos de ligas de cobre com diversas propriedades diferentes.

Ligas com alta resistência mecânica e alta condutividade elétrica são extremamente necessárias para utilização em condutores elétricos, conectores, condutores de calor e contatos de deslizamento. As ligas de Cu-Ni-(Sn, Pt, Cr, Nb, Be) são utilizadas para este fim. Estas ligas são endurecidas por encruamento ou por solução sólida ^[43].

As ligas Cu-Ni-(Sn, Pt, Cr, Nb e Be) são obtidas em função de endurecimento por precipitação, endurecimento por encruamento ou endurecimento por dispersão ^[29]. Portanto, para esta classe de ligas, não se torna interessante sua produção por solução sólida, daí a importância em obter-se a precipitação dos elementos de liga presentes. Observa-se na tabela 8 algumas ligas comerciais e o tipo de endurecimento juntamente com sua resistência mecânica.

1.2 Reservas mundiais de Cu

As reservas brasileiras de Cu chegam a 1,9 % das reservas mundiais. Pode-se observar na tabela 2 as principais reservas mundiais.

O fato de o Brasil ter boas reservas leva-se a pesquisas mais intensas na área de ciência e tecnologia em relação às suas aplicações.

Tabela 2 - Países com as maiores reservas mundiais de Cu.

País	Reservas mundiais em %
Chile	26,9
Estados Unidos	14,8
Polônia	5,9
Zâmbia	5,6
Zaire	4,9
Rússia	4,9
Brasil	1,9

Fonte – BNDES, 1996

Cerca de 90% do consumo do Cu no Brasil está ligado a fios, cabos e laminados e logo em seguida a indústria de eletroeletrônicos.

1.3 Características do Cu

O Cu é um metal mole, maleável, dúctil, tenaz com alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, boa resistência mecânica, boa trabalhabilidade e boa resistência à corrosão atmosférica, boa resistência a corrosão da água do mar e boa resistência a corrosão de reagentes químicos [4]. Por esses motivos, o cobre tem sido cada vez mais utilizado em escala industrial e, principalmente, na indústria de eletroeletrônicos.

Apesar de todas estas propriedades, quando se deseja destacar mais uma propriedade ou conjunto de propriedades em relação a outras, adicionam-se elementos de liga.

Do ponto de vista metalúrgico, a definição de liga metálica é quando se tem mais que 1 % de um ou mais elementos. Portanto, denomina-se matriz o elemento com maior quantidade na liga.

Do ponto de vista comercial, a matriz com pequenas quantidades de ligas são divididas basicamente em ligas com alta condutividade elétrica, ligas com alta condutividade térmica e ligas com alta resistência mecânica [29-43].

Sendo assim, têm-se ligas avançadas de cobre para várias finalidades [5]. Na tabela 3 observa-se os elementos que podem ser ligados ao cobre bem como suas propriedades.

Tabela 3 - Propriedades em função dos elementos.

Propriedades	Elementos
Fluidez do metal	P
Boa resistência a corrosão	Si, Sn, Ni, As, Al, P, Fe e Mn
Boa maleabilidade	Zn, Pb, Te e S
Boa resistência mecânica a altas temperaturas e resistência a corrosão	Ni
Efeitos de cores	Zn, Sn e Ni
Boa resistência elétrica	C, Al, Sn e Si
Boa resistência a tração	P, Cr, Al, Si, Zr, Zn, Sn, Ni, Fe e Mn
Boa deformação	Sn e Si
Refino de grão	Fe, Mn e Ni

Cerca de dois terços da produção mundial de Cu [6] é utilizado de maneira pura, ou seja, sem elementos de liga. Este fato atesta a grande importância da obtenção de cobre com a menor quantidade possível de impurezas.

1.4 Nomenclatura do Cu e suas ligas

Para designação do Cu e suas ligas, a norma NBR-7554/82 originária da UNS-ASTM é a mais utilizada.

A letra C é seguida de cinco algarismos, sendo que os dois primeiros indicam a classe do material e as outras, classes particulares.

Na tabela 4, vemos exemplos de classificação das ligas de Cu dúcteis.

O Cu para aplicação como condutores elétricos está geralmente classificado em três categorias:

- Cu de alta condutividade elétrica.
- ligas com alto teor de Cu.
- bronze elétrico.

Tabela 4 – Classificação das ligas de Cu dúcteis.

Identificação	Classificação
C2XXX	Cu-Zn (Latões)
C3XXX	Cu-Zn-Pb (Latões com chumbo)
C4XXX	Cu-Zn-Sn (Latões com estanho)
C5XXX	Cu-Sn ou Cu-Sn-Pb (Bronzes)
C6XXX	Cu-Al ou Cu-Si ou Cu-Zn especiais
C7XXX	Cu-Ni ou Cu-Ni-Zn (Alpacas)
C80XXX	Cu
C81100	elevado teor de Cu
C81XXX	elevado teor de Cu
C84XXX	Cu-Sn-Zn (bronzes especiais com Zn igual ou superior ao Cu)
C90XXX e C91XXX	Cu-Sn-Zn (Bronze especiais com Zn igual ou menor ao Sn)
C947XX e C949XX	Cu-Sn-Ni (com outros elementos)

A prata tem uma excelente condutividade elétrica, porém um alto custo. Ao contrário da prata, o cobre combina condutividade elétrica com preço de mercado.

A maioria dos condutores utilizados em redes elétricas de grande porte são fabricados em cobre eletrolítico tratados termicamente, a fim de atingir uma condutividade elétrica e uma resistência elétrica satisfatória. Aliam-se assim, vantagens específicas para utilidades específicas.

Nas ligas Cu-Ni-Sn, têm-se duas famílias de ligas comerciais ^[8]. A primeira foi desenvolvida na década de 60 e aplicada em telecomunicações. Estas são a ligas C72500 que tem como propriedades resistência moderada e boa conformabilidade. A segunda é uma série que abrange as ligas C72700 e

C72900. A liga C 72900 com o devido tratamento térmico, alcança alta resistência ao esforço de relaxação.

1.5 A microestrutura dos materiais

As microestruturas dos materiais são de suma importância para prever suas propriedades.

Muitos cálculos teóricos foram feitos para se determinar as propriedades dos materiais, porém, essas propriedades não condiziam com seus valores práticos.

No final do século XIX e início do século XX as previsões teóricas puderam ser confirmadas empiricamente. Analisaram-se as estruturas cristalinas, contornos de grãos, fases e interfaces.

1.5.1 Estrutura cristalina

É o arranjo dos átomos com determinada periodicidade, levando a estruturas de maior magnitude denominadas redes cristalinas. Estas redes cristalinas dependem da composição química das ligas metálicas e dos processamentos termomecânicos tais como conformação mecânica, tratamentos térmicos, solidificação que são realizadas de acordo com as várias propriedades inerentes ao tipo de metal.

Os tipos de átomos e os arranjos cristalinos determinam várias propriedades do material. Quando este cristal ou rede cristalina está sem periodicidade denomina-se defeito ou imperfeição cristalina.

Os cristais metálicos, por sua vez, se cristalizam, em sua maior parte, com estruturas simples. Na tabela 5 temos as estruturas de alguns metais^[23].

1.5.2 Reticulados de Bravais

O alemão Frankenheim (1801-1869) publicou em 1835 o primeiro trabalho sistemático descrevendo e enumerando os reticulados espaciais^[2, 23].

O francês Bravais (1811-1863) realizou o trabalho definitivo sobre reticulados cristalinos. Um modelo que ficou conhecido como "reticulados de Bravais", explicando-se assim os diversos arranjos cristalinos. Bravais descreveu que os pontos dos reticulados básicos estão arranjos de 14 maneiras diferentes, envolvendo 7 sistemas diferentes. Tem-se, desta maneira, os 5 tipos

primitivos: corpo centrado (CC), faces centradas (FC), romboédricas e bases centradas (BC). Na figura 1 observa-se os principais reticulados cristalinos.

Em 1934, pesquisadores formularam teorias que mostravam que imperfeições cristalinas poderiam existir em arranjos cristalinos, alterando suas propriedades, sendo assim, as redes cristalinas não eram perfeitas. Quando este cristal ou rede cristalina está “mal arranjado”, passou a denominar-se imperfeições cristalinas.

Figura 1 – Reticulados de Bravais.

Somente 20 anos depois foi confirmado experimentalmente a imperfeição cristalina. Com esta nova visão, tornou-se mais eficiente a utilização desses materiais.

O conhecimento da estrutura dos materiais de maneira microscópica, ou seja, micro estruturalmente, passou a ser mais eficiente a partir do momento em que a tecnologia se desenvolveu a ponto de termos sofisticados equipamentos para este fim.

Portanto, estrutura cristalina é o arranjo dos átomos com certa periodicidade, levando a estruturas de maior magnitude denominadas redes cristalinas. Estas redes cristalinas dependem da composição química das ligas metálicas e dos processamentos termomecânicos tais como solidificação,

conformação mecânica e tratamentos térmicos, que são realizadas de acordo com as propriedades e necessidades tecnológicas e comerciais.

Os tipos de átomos e os arranjos cristalinos, como já foi dito, determinam várias propriedades do material.

Os cristais metálicos, por sua vez, se cristalizam, em sua maior parte, em estruturas simples. Na tabela 5 temos as estruturas de alguns metais.

Tabela 5 – Exemplos de algumas estruturas metálicas.
CFC – Cúbico de Face Centrada.

Estrutura	Metal
CFC	Cu, Ni, Pt , Ag, Al, Au, Ca, Pb, Pd, Rh, Sr
Tetragonal	Sn

Temos em negrito os elementos que fazem parte das ligas estudadas nesta dissertação.

Todos os metais têm propriedades mecânicas e elétricas que existem também em função de suas ligações químicas entre os átomos e moléculas que os constituem.

Esses valores também podem ser calculados teoricamente. Porém, existe uma discrepância entre os valores teóricos e práticos. Estas discrepâncias existem em função dos defeitos cristalinos.

A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída de fases e de imperfeições cristalinas, tais como, defeitos de empilhamento, contornos de grãos, contornos de macla, contornos de subgrãos, discordâncias, puntiformes e interfaces.

Podem-se obter ligas em condições especiais totalmente amorfas ou parcialmente cristalinas.

Uma caracterização microestrutural completa envolve a determinação da composição química, distribuição das fases da estrutura cristalina, densidade, tamanho e forma.

A determinação da orientação preferencial das fases como textura e micro textura e a diferença de orientação entre elas, que é chamada de mesotextura, também tem estreita relação com o comportamento dos materiais metálicos.

A determinação da estrutura cristalina normalmente envolve a utilização de técnicas de difração de raios x, elétrons ou nêutrons.

A composição química das fases e micro-regiões pode ser estudada com diversas técnicas sendo as mais utilizadas as técnicas de análise por raios x por comprimentos de onda ou por dispersão de energia, espectroscopia de elétrons Auger e microsonda iônica utilizando espectroscopia de massas.

A quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e imperfeições cristalinas são estudadas com o auxílio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de microscopia de campo iônico (MCI).

A microestrutura dos materiais normalmente apresenta imperfeições e constituintes dentro de uma ampla faixa de dimensões.

Têm-se também as técnicas indiretas tais como dureza e resistividade elétrica. Estas técnicas indiretas são medidas de propriedades dos materiais sensíveis às modificações microestruturais dos mesmos e são mais precisas quando aliadas as técnicas mais diretas.

Naturalmente, existem imperfeições cristalinas em forma de lacunas e átomos intersticiais nos materiais metálicos. Estas imperfeições, também podem ser criadas por deformação plástica ^[19].

Uma alta concentração de lacunas também pode ser retida em um cristal por resfriamento. Existe um número de lacunas de equilíbrio que é função da temperatura e do material.

Os átomos de ligas desempenham um papel importante na deformação dos metais ocorrendo assim, o chamado endurecimento por solução sólida, envelhecimento dinâmico ou envelhecimento estático.

1.5.3 Imperfeições cristalinas

1.5.3.1 Imperfeições lineares (discordâncias)

As imperfeições lineares são as principais imperfeições que ocorrem em materiais metálicos. Estas imperfeições também são chamadas pela comunidade científica de discordâncias.

Tais defeitos são criados durante a solidificação, em processos de deformação plástica ou por condensação em sólidos cristalinos.

As discordâncias são consideradas imperfeições de linha no cristal, pois causam uma distorção da rede cristalina centrada em torno de uma linha ou plano de átomos. Tais distorções geram tensões na região deformada do cristal em torno da imperfeição.

Existem forças que interagem entre si e com outros átomos da rede cristalina, quando surgem defeitos cristalinos nos metais.

Quando os átomos estão deslocados (ou deformados), ocorrem deformações elásticas dentro dos cristais deixando um campo de tensão ao redor da discordância. Estes campos de tensão influenciam nas propriedades dos materiais e influenciam grandemente no momento de serem rearranjados por meio de um tratamento térmico ou tratamento mecânico.

Temos também a tensão de uma linha que é definida como a energia da linha por unidade de comprimento.

São três os tipos principais de discordâncias, discordâncias em cunha, discordâncias em hélice e discordâncias mistas.

A discordância em cunha é formada num sólido cristalino pela inserção de uma porção extra de um plano de átomos no cristal. A distância gerada pelo deslocamento do plano de átomos da discordância é denominada de vetor de Burgers. Neste caso o vetor é perpendicular à linha de discordância.

As discordâncias em cunha têm uma região de compressão onde está o “plano extra” e em torno desta, uma região que apresenta esforço de tensão.

A discordância em hélice pode ser formada, em um sólido cristalino, pela aplicação de tensões de cisalhamento em regiões que foram separadas em um plano de corte demonstrado na figura 2. Estas tensões distorcem o cristal na forma de um parafuso, originando-se assim sua nomenclatura.

Neste caso, o vetor de Burgers da discordância em parafuso é paralelo a linha de deslocamento e as tensões geradas estão em torno da discordância.

Figura 2 – representação esquemática de defeitos no reticulado cristalino do tipo discordâncias em cunha e em parafuso.

A discordância mista ocorre com a formação de discordâncias que têm componentes das discordâncias em cunha e em hélice e, por isso, são chamadas discordâncias mistas demonstrado na figura 3.

Figura 3 – Representação de uma discordância mista.

1.5.3.2 Imperfeições bidimensionais

As imperfeições bidimensionais mais comuns são contorno de grão, contorno de subgrão, contorno de macla, imperfeição de empilhamento e interface entre fase diferente.

1.5.3.2.1 Contorno de grão

Os contornos de grão são imperfeições encontradas em materiais policristalinos que separam os cristais (em forma de pequenos grãos) de diferentes orientações. Em metais, os grãos são formados durante a solidificação. Se tais cristais se formarem devido a diferentes nucleações simultaneamente e encontrarem uns aos outros aparecem os contornos. As formas dos contornos de grão são, então, determinadas pelos encontros dos cristais em crescimento aonde tentam se acomodar com o mínimo de energia possível.

Existem “ferramentas” para se analisar os contornos de grãos. Uma delas é a microscopia óptica. Faz-se um ataque com um agente químico e a fronteira (ou zona de transição) se destacará por ser atacada com maior facilidade em relação aos locais onde estão mais bem arranjados. Nestas fronteiras, a reflexão da luz ocorre com maior dificuldade. Assim, podemos analisar a morfologia dos grãos adjacentes por meio da reflexão da luz do microscópio.

Nesses encontros entre grãos, alguns átomos que estão na região mais externa dos cristais sofrem compressão, aumentando a energia na região dos contornos. Essa maior energia dos átomos é importante na nucleação de novas fases durante as transformações polimórficas. As regiões de contorno de grão têm menor empacotamento atômico, o que favorece os processos de difusão de átomos nestas regiões. Essas duas características dos contornos de grão são favoráveis a novas nucleações e crescimento de segundas fases (precipitados) nestas regiões. Vemos na figura 4 os contornos de grão que aparecem como alto ângulo.

1.5.3.2.2 Contornos de subgrão

Um monocristal ou um grão em um agregado pode estar dividido em subgrãos que têm entre si pequenas diferenças de orientação. A fronteira que os separa é denominada de contorno de pequeno ângulo, como demonstrado na figura 4. Estes tipos de arranjos minimizam a energia dos seus campos de tensão.

Figura 4 - Diagrama esquemático mostrando contorno de grão de alto ângulo, de baixo ângulo e posições de átomos vizinhos.

1.5.3.2.3 Contornos de macla

Os contornos de macla são imperfeições bidimensionais que separam duas regiões do cristal ou do grão. Estes contornos de macla podem ser devido ao recozimento ou a deformação plástica. Os contornos de baixo ângulo (ou de pequeno ângulo) são aqueles encontrados em arranjos de discordâncias em cunha paralelas.

1.5.3.3 Imperfeição de empilhamento

Uma determinada estrutura cristalina pode ser obtida por meio de empilhamento de planos arranjados em uma seqüência regular. Pode haver uma alteração dessas seqüências regulares por meio de deformação plástica causando, assim, defeitos de empilhamento.

Estas imperfeições também são importantes de se analisar. Assim, um material com baixa energia de empilhamento apresenta após deformação plástica maior densidade de discordâncias, distribuição mais uniforme de discordâncias e maior energia armazenada na deformação em relação a um material com alta energia de empilhamento e deformado nas mesmas condições.

1.5.3.4 Interfaces entre fases diferentes

A maior parte dos materiais apresenta mais de uma fase, sendo denominados de materiais polifásicos. Essas polifases apresentam diferentes composições e microestruturas. A fronteira entre essas fases é denominada interface. As fases diferentes aumentam o grau de desajuste entre as suas estruturas.

1.5.3.5 Imperfeição pontual

Os defeitos pontuais mais comuns são as vacâncias, que nada mais são que a falta de um átomo. Tais defeitos provocam um empacotamento imperfeito durante a cristalização original ou podem se originar das vibrações térmicas dos átomos em temperatura elevada. Conforme a temperatura se eleva, aumenta também a probabilidade dos átomos individuais se afastarem de suas posições de menor energia.

A figura 5 demonstra esquematicamente um defeito de vacância.

As vacâncias podem ser simples. Dois ou mais vacâncias podem se condensar para formarem vacância dupla.

Figura 5 – Imperfeição de ordem zero, vacância ou lacuna.

1.5.3.6 Imperfeição Intersticial

Se o fator de empacotamento de um material for relativamente baixo, um átomo extra pode se alojar em sua rede cristalina. Dependendo do tamanho desse átomo ocorrerá uma distorção no reticulado. Este defeito é conhecido como defeito intersticial. Na figura 6 temos um exemplo de como ocorre este tipo de defeito.

1.5.3.7 Imperfeição substitucional

Substituição ao acaso de um átomo por outro na rede cristalina. Pode-se observar este tipo de imperfeição na figura 6.

Figura 6 – Exemplo de imperfeição intersticial e substitucional.

1.6 Diagramas de fase

Devido a todas estas mudanças ocorridas na estrutura dos materiais, pode-se ressaltar que em elementos ligados ocorrem mudanças nas temperaturas para serem tratadas termicamente e também ao serem levadas ao ponto de fusão. Por isso têm-se os diagramas de fase.

Figura 7 - Diagrama de equilíbrio Cu-Ni-Pt ^[37].

Na figura 7, têm-se como exemplo o diagrama de fases das ligas Cu-Ni-Pt e na figura 8 temos um exemplo do diagrama de fases das ligas Cu-Ni-Sn.

Figura 8 - Diagrama de equilíbrio Cu-Ni-Pt ^[37].

1.7 Fenômenos de precipitação

O alemão Alfred Wilm observou pela primeira vez que determinados metais se endurecem com o tempo. Entre os anos de 1906-1909 fez experimentos com precipitação a partir de laminação a frio. Wilm pesquisou uma liga de alumínio com características de endurecimento por têmpera similar ao aço. Esta liga foi mais tarde conhecida como duralumínio, continha Al-4Cu-0,5Mg ^[42] ainda com pequenas quantidades de manganês.

Merica et al sugeriram que o endurecimento resultou da precipitação de segunda fase que surge quando a liga é envelhecida por um tempo suficiente, fazendo com que os precipitados ocorram na forma de uma fina dispersão submicroscópica.

Jeffries e Archer em seu artigo clássico de 1921, não somente consideraram o resultado de Merica et al com duralumínio, estudaram a dispersão de dureza na cementita em aço e no CuO₂ ^[42].

Ao adicionarmos elementos a um metal, em quantidades acima da solubilidade, ocorre o rearranjo desses elementos em determinados planos cristalinos, ocorrendo a precipitação.

Isto ocorre porque os átomos de soluto se agrupam em determinados planos cristalográficos da rede de um metal base que, dependendo do trabalho realizado, ocorre o aumento da resistência à deformação plástica dos cristais metálicos, elevando sua dureza.

Este fenômeno também acarreta a mudança de outras propriedades dependendo dos tamanhos e distribuição de partículas e precipitados, como por exemplo, condutividade elétrica. Estas partículas podem ou não apresentar a mesma estrutura cristalina da matriz.

Precipitados grandes em contornos de grão, podem dar origem a fragilidades, pois estes precipitados são mais duros que a matriz e, especialmente, no contorno de grãos onde há condições favoráveis à propagação de trincas. Por outro lado, uma precipitação fina e bem distribuída pode proporcionar um aumento da resistência mecânica ^[42].

Um precipitado é coerente quando está com a mesma orientação da rede cristalina e não coerente quando está em direção diferente a direção da rede cristalina. Estas partículas também influem na melhora das propriedades do material.

As ligas de cobre microligadas ao estanho e níquel, tratadas termicamente e mecanicamente (conformadas a frio), podem apresentar estruturas bem refinadas originando grãos refinados e conseqüentemente boa resistência mecânica e, dentre outras propriedades, altera a condutividade elétrica.

Técnicas de preparação de amostras e identificação de precipitados em ligas metálicas são de fundamental importância para que se mapeiem as ocorrências (bem como suas diversas formas) de precipitados para se entender a nível submicroscópico os precipitados e suas influências.

1.8 Processos de endurecimento

Temos vários processos de endurecimento de metais como, por exemplo ^[11], endurecimento por precipitação, endurecimento por solução sólida, endurecimento por encruamento e endurecimento por refino de grão.

1.8.1 Endurecimento por precipitação

O processo de endurecimento por precipitação é denominado de três maneiras diferentes, mas que tem o mesmo significado:

- endurecimento por dispersão.
- endurecimento por precipitação.
- endurecimento por envelhecimento.

Neste tipo de endurecimento, ocorrem as zonas de Guinier-Preston que são coerentes e que com o passar do tempo tornam-se não coerentes perdendo a resistência mecânica e outras propriedades.

Os fenômenos de difusão, transformação de fases e reações de precipitação ocorrem nos contornos de grão que são perturbadas devido à quantidade maior de energia ^[12].

Os precipitados presentes em regiões de contornos de grão, retêm um grão que se agrupa a outro grão, dificultando o surgimento de um grão maior. Logo, os precipitados por estarem nas regiões de contornos de grãos absorvem energia tornando o metal com medidas de dureza maior.

O endurecimento por precipitação se posiciona preferencialmente nas regiões onde há discordâncias, disponibilidade de energia no contorno e energia

cedida durante os tratamentos térmicos. Portanto, estes fatores são de fundamental importância para o endurecimento das ligas por precipitação.

Os precipitados mais finos, devido a sua densidade, permanecem no interior do grão aumentando a dureza ^[13]. Os precipitados finos também contribuem para o endurecimento por precipitação.

Dependendo da utilização do metal, a precipitação deve ser estimulada a ponto de se aumentar a dureza da liga sem prejudicar a condutividade elétrica. Para que isto ocorra, faz-se necessário uma alta solubilidade do solúvel a altas temperaturas e quantidades para que os precipitados possam ser deslocados para se elevar a dureza ^[14].

1.8.2 Endurecimento por solução sólida

Define-se endurecimento por solução sólida como sendo o aumento da resistência decorrente da formação de soluções sólidas, ou seja, aprisionamento de discordâncias por átomos solutos ^[15].

Desde que solutos dissolvidos em um outro metal puro rapidamente reduzem a condutividade elétrica, este tipo de endurecimento não é desejável para projetar esta classe de ligas, que podem ser formuladas em termos de endurecimento por precipitação, discordâncias ou precipitação ^[29].

Quando um átomo de impureza está presente, a energia associada a uma discordância é menor que a do caso de um metal puro.

Quando uma discordância encontra átomos estranhos, seu movimento fica restringido porque se torna necessário fornecer energia de forma a liberá-la ao futuro deslizamento. Daí resulta-se que solução sólida metálica tem sempre maior resistência que os metais puros. Este é o processo de endurecimento por solução sólida ^[15].

1.8.3 Endurecimento por encruamento

Quando realizamos um esforço mecânico de maneira que haja deformação plástica, ocorre um aumento de resistência mecânica. Ao aumento destas propriedades chamamos de endurecimento por deformação ^[19, 48].

A resistência do material aumenta devido ao aumento das discordâncias que nada mais é do que o aumento delas em número e comprimento se entrelaçando.

Os limites de resistência e de escoamento também aumentam reduzindo a ductilidade.

A dificuldade deste tipo de endurecimento é que a resistência ao cisalhamento diminui aumentando a fragilidade do material. Esta distorção deve ser aliviada com tratamento térmico posterior o qual denomina-se alívio de tensões.

2 - OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta dissertação é obter, desenvolver e caracterizar as ligas de Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn. Com tal finalidade, seguiu-se o fluxograma da figura 14 de tratamentos termomecânicos utilizado em trabalho anterior ^[8]. Neste fluxograma consta obtenção do lingote (A) $\Rightarrow$ tratamento térmico inicial de 1073 K por 10 h (B) $\Rightarrow$ conformação mecânica por laminação com 35 % de redução de área (C) $\Rightarrow$ tratamento térmico intermediário de 673 K por 3 h (D) $\Rightarrow$ conformação mecânica com 60 % de redução de área (E) $\Rightarrow$ tratamento térmico final de 653 K por 6 h (F) e tratamento térmico final de 698 K por 6 h (G).

Neste trabalho pretende-se obter dados onde pode-se comparar as ligas Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn com relação as suas propriedades mecânicas e elétricas.

2.2 Objetivo Específico

O objetivo específico é a observação e constatação das variações de resistência mecânica por intermédio de dureza Vickers, análise microestrutural e constatação das variações da condutividade elétrica nestas ligas supra citadas.

Para este fim, também foram realizados os mesmos tratamentos termomecânicos do fluxograma da figura 14 para o cobre eletrolítico. Estes dados também foram utilizados como base para análise das propriedades de dureza e condutividade elétrica.

3 – PROPRIEDADES DO COBRE, NÍQUEL, PLATINA E ESTANHO.

O Cu eletrolítico (99,98 % de pureza) é o principal elemento desta liga. As quantidades são maiores que 95 %, por isso, o cobre é denominado de matriz. O cobre é um metal avermelhado-colorido, com uma condutividade elétrica e térmica relativamente altas se comparadas a outros metais. Na tabela 6 observa-se as principais características físico-químicas do cobre em estado eletrolítico.

Entre os metais puros, somente a prata tem uma condutividade elétrica mais alta. Sua cor característica é vermelha e laranja porque reflete e absorve outras frequências no espectro visível, devido a sua estrutura de faixa. Estas propriedades são em contraste com as propriedades ópticas da prata, ouro e alumínio que também são excelentes condutores elétricos.

Tabela 6 - Principais características físico-químicas do Cu em estado eletrolítico.

Propriedades	Valores
Massa específica	8,96 g.cm ⁻³ 20 °C
Ponto de fusão sob pressão normal	1.083 °C
Ponto de ebulição sob pressão normal	2.575 °C
Calor latente de fusão	50,6 cal.g ⁻¹
Calor específico	9,12.10 ⁻² cal.g ⁻¹ °C ⁻¹ a 20 °C
Coefficiente de dilatação linear	1,65 10 ⁻⁵ °C ⁻¹ a 20 °C
Condutibilidade térmica	9,41 10 ⁻¹ cal s ⁻¹ °C ⁻¹ a 20 °C
Condutividade elétrica	96 a 98 % IACS

A característica condutividade elétrica do Cu eletrolítico é muito importante para seu uso comercial. A presença de elementos, muitas vezes considerados como impurezas, em especial O, P, Fe e Co, deterioram a condutividade elétrica devido ao impedimento do movimento dos elétrons. Porém, outras propriedades são ressaltadas com a utilização destes elementos.

Temos também os elementos que aumentam as propriedades mecânicas, especialmente à resistência à tração. Estes elementos são: Ag, As, Cr, Zr, Cd, Fe ou P, como observado na tabela 3.

O Cu e o Ni têm a mesma estrutura CFC para todas as concentrações, portanto, são de solubilidade total. A solubilidade ocorre por solução sólida substitucional. O Ni tem 100% de solubilidade com o Cu.

Uma das utilidades do Ni em uma matriz de Cu é o refino de grão, que ocorre quando se adiciona o Ni na quantidade de aproximadamente 1%. Existem

muitas ligas vendidas no mercado que são de Cu-Ni. Estas ligas têm o nome comercial de monel ou simplesmente cuproníquel.

A proximidade na tabela periódica dos elementos Cu e Ni, faz com que suas propriedades, incluindo-se seus raios atômicos, tenham valores próximos. Existe uma série de vantagens ao se preparar e utilizar ligas com estes dois metais. Pode-se citar como exemplo a temperatura de fusão.

Uma desvantagem nas ligas Cu-Ni é a solidificação rápida que ocorre em condições fora de equilíbrio. Desta maneira, não há tempo para que haja equilíbrio por difusão não sendo a composição homogênea ao longo da liga obtida. O lingote obtido tem uma estrutura dendrítica e o grau de zonamento (grau de segregação dendrítica), depende da difusividade dos dois átomos, do tempo e da temperatura disponíveis para a difusão. Portanto, podemos fazer uma difusão no estado sólido (tratamento térmico) para se eliminar estas anomalias.

Na tabela 7 pode-se ver importantes características dos elementos estudados.

O Co é amplamente adicionado à liga de Cu para utilização comercial. O Co além de um preço mais elevado, também tem menos abundância em nosso território em relação ao Ni. Portanto, as ligas compostas com Ni são mais vantajosas sob o ponto de vista econômico e muito idênticas em suas propriedades ao Co.

Tabela 7 - Características físico-químicas dos elementos estudados.

Elemento	Número atômico	Temperatura de fusão (K)	Reticulado	Raio atômico (Å)	Solubilidade (%)
Cu eletrolítico	29	1356	CFC	1,278	-
Ni	28	1822	CFC	1,246	100
Pt	78	2032	CFC	1,280	100
Sn	50	556	Tetragonal	1,387	1,2

CFC – Cúbico de face centrada.

O Cu ligado ao Ni tem efeitos nas propriedades muito parecidos ao Co, ou seja, desloca a solubilidade a temperaturas mais elevadas em relação aos sistemas ternários de Cu com Sn e Pt. O aumento da supersaturação do soluto, induz a precipitação ^[10].

A adição destes elementos também gera fluxos de defeitos indo para vazios, superfícies externas, contornos de grão e direção oposta.

Quando se alia o trabalho mecânico a temperatura ambiente e tratamentos térmicos de solubilização, recozimento e envelhecimento, obtém-se resultados em relação às propriedades mecânicas e elétricas para os seus devidos fins, já que a adição destes elementos provocará estas mudanças mencionadas que terão reflexo nas propriedades mecânicas e condutividade elétrica.

O trabalho mecânico a frio é de grande importância, pois a evolução das discordâncias gera texturas diferentes em relação a inicial alterando as propriedades mecânicas e elétricas.

Estes tratamentos termomecânicos sugeridos e descritos na figura 5, acarreta um acréscimo da precipitação de fases intermetálicas de Cu e Ni ricas em Pt / Sn provenientes da solução sólida super-saturada ^[12].

Quando 1% de Pt / Sn é adicionada a uma matriz de Cu, origina-se uma solução sólida subsaturada ^[8]. A platina tem 100% de solubilidade com o cobre.

Os átomos substitucionais de raios maiores ou menores que o da matriz tem um papel importante na mobilidade do soluto podendo levar a formação da segregação (ou precipitação), provocada pela adição de outro elemento na matriz, isto é, uma nova fase dentro da solução sólida. Tanto o Ni, Sn e Pt formam solução substitucional com o Cu.

A proximidade dos raios atômicos do cobre e níquel faz com que a difusão entre eles tenha um alto coeficiente o que os leva a ter uma alta difusibilidade. Este fato leva os elementos cobre e níquel a uma solução sólida substitucional.

Esta adição de Cu ao Ni, gera uma acomodação dos átomos de soluto e solvente onde seu ponto máximo será em 50 %.

Quando adicionamos um terceiro elemento, em nosso caso platina ou estanho, temos uma liga ternária e esses parâmetros também serão alterados.

A presença de átomos diferentes em uma solução sólida trará distorções alterando suas propriedades originais. Estas diferenças são devido ao tamanho, valência e distribuição eletrônica diferentes dos átomos de soluto e solvente. Este fato ocorrerá principalmente em suas propriedade mecânicas. Propriedades como resistência à tração e resistência elétrica aumentam e a ductilidade diminui. Comumente, estas mudanças são também observadas em sua dureza.

As deformações localizadas próxima aos elementos de liga solutos causam imperfeições, ou discordâncias.

Ao deformarmos plasticamente a liga, ocorre uma movimentação de discordâncias gerando campos de tensões que interagem entre si tornando mais difícil a deformação plástica comparando-se ao metal puro. Este campo de tensão, provoca o aumento da dureza e pode-se diminuir esta tensão provocando a queda da dureza mediante um tratamento térmico denominado alívio de tensões.

Adicionar elementos de liga a um metal puro e deformá-lo plasticamente é um mecanismo de aumento de dureza bastante utilizado para ligas comerciais. Os mecanismos de endurecimento estão relacionados diretamente às propriedades dos elementos ^[10].

Na tabela 8, pode-se relacionar os mecanismos de endurecimento e condutividade elétrica do Cu eletrolítico a algumas ligas à base de Cu.

Realizando-se o processamento mecânico e tratamentos térmicos, acarretará um acréscimo da precipitação de fases intermetálicas de Cu e Ni ricas em Pt ou Sn proveniente da solução sólida super saturada e da subestrutura de discordâncias gerando texturas adequadas que alteram as propriedades mecânicas e elétricas da liga metálica resultante.

Tabela 8 – Propriedades e mecanismo de endurecimento de algumas ligas á base de Cu utilizadas comercialmente.

Ligas de cobre	Resistência mecânica (MPa)	Condutividade elétrica (%IACS)	Mecanismo de endurecimento
Cu puro	240	100	SS
Cu-0,1%Zr	300	90	SS
Cu 2,3%Fe-0,035P	500	66	SS
Cu-Zn	440	24	SS
Cu-Sn-P	600	12	SS
Cu-Zn-Ni	680	10	SS
Cu-3%Ti	960	12	P
Cu-2%Be	1100	28	P
Cu-2,2%Ni-0,6%Be	760	60	P

SS (Solução sólida)

P (Precipitação)

3.2 Tratamentos Térmicos

3.2.1 Recristalização

O potencial termodinâmico para recristalização corresponde a aproximadamente 90 % da energia armazenada na deformação.

A microestrutura dos metais deformados a frio é altamente heterogênea e os núcleos de recristalização se formam preferencialmente em sítios específicos. Incluem-se os contornos de grãos originais. Estes contornos estão entre bandas de deformação (conhecidas como micro bandas ou bandas de transição), intersecção de maclas mecânicas e as regiões de bandas de cisalhamento. Nucleação de novos grãos também pode ocorrer somente ao redor de partículas de inclusões relativamente grandes e duras ^[22].

Quando se realiza uma deformação, geralmente faz-se um alívio de tensões (ou recozimento) alterando, em todo esse processo, o tamanho de grão. O tamanho final dependerá desses processos. Quanto maior o grau de deformação ou menor temperatura de recozimento, menor será o tamanho de grão final.

Por outro lado, quanto maior o tamanho de grão original, maior será o grau de deformação e temperatura de recozimento necessários para que a recristalização se complete no mesmo tempo

Se aumentarmos a temperatura de deformação, maior será a temperatura de recristalização e maior é o tamanho de grão final.

O grau de deformação necessário para se obter um mesmo endurecimento por deformação também é chamado de encruamento ^[23].

O efeito da deformação dos metais libera energia por calor e defeitos cristalinos de discordâncias e defeitos cristalinos puntiformes. Estes defeitos são cerca de 2 a 10 % da liberação de energia ^[17] e são chamados de encruamento. Algumas vezes, esse fenômeno também é chamado de endurecimento por trabalho de deformação.

Como efeito prático do fenômeno de encruamento, o metal dúctil se torna mais duro e mais resistente.

Ao deformarmos os metais a frio, os limites de escoamento e de resistência à tração aumentam. Explicamos este fato com base em interações entre campos de deformação e discordâncias.

As discordâncias presentes no metal interagem entre si dando origem à "emaranhados de discordâncias". Este elevado número de discordâncias gera uma alta densidade levando a um elevado campo de tensão. Isto porque a energia fornecida para o sistema pelo processo de deformação é perdida na forma de calor. Estas discordâncias serão responsáveis pelo aumento de energia interna procedente da deformação.

Vários fatores contribuem para a formação do encruamento, como por exemplo, distribuição das discordâncias, densidade das discordâncias e quantidades de solutos.

Esta grande quantidade de discordâncias com conseqüente aumento de densidade provoca uma fragilização do metal se manifestando por intermédio de trincas, caso seja deformado novamente sem o devido tratamento térmico, que usualmente denominamos de recozimento.

O intenso encruamento provoca maclas de deformação e direciona os grãos em uma determinada direção.

Desta maneira, os tratamentos térmicos realizados antes das deformações a frio, permitem o abrandamento das zonas de tensão possibilitando maior distribuição dos precipitados finos formados, aumentando a ductilidade do material e reduzindo focos de tensão na liga ^[24].

Podemos eliminar parte destes efeitos residuais por intermédio de tratamentos térmicos que chamamos de recozimento ou alívio de tensões.

3.2.2 Tratamento térmico de recozimento

Quando do trabalho a frio, as propriedades e a microestrutura do metal são alteradas. Estas propriedades são alteradas por numerosos fenômenos que citamos alguns a seguir:

- Redução da área total dos contornos de grãos.
- Reações entre defeitos puntiformes chegando à aniquilação.
- Rearranjamento para configurações energeticamente mais favoráveis, ou seja, formação de subgrãos.
- Aniquilação de discordâncias de sinais opostos.
- Por processos de rotação e migração os contornos de baixo ângulo que se transformam em alto ângulo.

Após o trabalho a frio ocorre um alto índice de tensão interna. Esta tensão fica armazenada no interior do metal entre os grãos e no próprio grão, originando-se assim, o chamado encruamento.

Este encruamento está associado às zonas de tração, compressão e cisalhamento próximo das zonas de discordâncias causando uma fragilidade indesejável alterando suas propriedades. Inclui-se como propriedade a condutividade elétrica.

Estas alterações podem causar, dependendo da utilização, dificuldades.

Quando se aumenta a temperatura, o estado encruado torna-se instável proporcionalmente à temperatura, desaparecendo o estado de energia interna levando o metal à condição livre de energia caindo à dureza e eliminando a tensão interna. Este tratamento, que recupera as propriedades e estrutura do metal, é chamado de recozimento.

O recozimento consiste basicamente em aquecer a liga até sua temperatura crítica e resfriá-lo.

Este tratamento, recozimento, é aplicado posteriormente à laminação a frio para recuperação e é mantida sua identidade básica mudando somente a densidade e distribuição de defeitos que se alteraram durante a laminação.

Quando tratamos termicamente em temperaturas maiores que $0,2 T_F$ K (temperatura de fusão em graus kelvin) ocorre principalmente à aniquilação de intersticiais e lacunas e a migração de defeitos puntiformes.

Temperaturas entre $0,2$ a $0,3 T_F$ promovem a aniquilação de discordâncias de sinais opostos e, também, o rearranjo das mesmas e o delineamento dos subcontornos de grão.

Geralmente em temperaturas maiores que $0,4 T_F$, ocorre a formação de subgrão. Desta maneira, requiere-se maior ativação térmica devido à necessidade de ocorrência em grande escala de escorregamento com desvio e escalada ^[36].

Uma das maneiras em que se podem avaliar as mudanças ocorridas após a laminação a frio e recozimento é com a análise das propriedades por intermédio de medidas de dureza, de condutividade elétrica, variações de densidade e tensões residuais.

3.2.3 Tratamento térmico de envelhecimento

Este tratamento térmico consiste em criar condições para que a resistência e a dureza possam ser melhoradas por formação de partículas extremamente finas e uniformemente dispersas de uma segunda fase no interior da fase original ⁽¹¹⁾.

O envelhecimento artificial é explicado como um aumento da temperatura que reduz a resistência ao escorregamento que é proporcionado pelas partículas precipitadas, ricas em Ni, Pt e Sn presentes nas ligas estudadas. O aumento da temperatura acelera a cinética dos mecanismos de envelhecimento. No envelhecimento natural, o metal estocado precipita-se ao longo do tempo. No envelhecimento artificial, a temperatura do tratamento acelera o processo que, naturalmente, demoraria um tempo considerável. Pretendeu-se com esses dois tratamentos térmicos alterar as propriedades dureza prejudicando menos possível a condutividade elétrica das ligas estudadas ^[49, 51].

3.3 Conformação mecânica

Os processos de conformação estão intimamente ligados aos processos de tratamento térmicos. No item 3.2 tratamentos térmicos, alguns tópicos sobre deformação mecânica já foram explanados.

Quando submetemos um metal a um esforço de natureza mecânica, ele tende a se deformar. A conformação pode ser tanto a quente, ou seja, a temperaturas próximas do ponto de fusão ou a frio quando a conformação for a temperaturas bem abaixo ao ponto de fusão do material.

Os limites entre estes dois tipos de conformação não podem ser encontrados exatamente. Ele varia de acordo com parâmetros que associamos ao tipo de deformação, como por exemplo, composição química, velocidade de deformação, tamanho inicial de grão e a quantidade de deformação. Portanto, conforme a natureza do metal tem-se um comportamento diferente em sua estrutura, caso a conformação seja a frio ou a quente.

Uma regra normalmente utilizada é assumir que a deformação a frio corresponde a temperaturas inferiores a aproximadamente metade do ponto de fusão medido em escala absoluta ^[16,17].

No fator tamanho inicial de grão, a densidade de discordância assume valores maiores para materiais de tamanho de grãos menores, que também depende do grau de deformação.

A discordância é a imperfeição cristalina responsável pelo deslizamento, através do qual se deformam plasticamente os metais. Caso não houvesse as imperfeições de discordâncias, os cálculos teóricos seriam coincidentes com os práticos. As densidades de discordâncias, portanto interferem grandemente nas propriedades dos metais. O estudo sobre as discordâncias se iniciaram em 1934 com Polanyi, Orowan e Taylor ^[18].

A nucleação é determinada pelas características microestruturais e não somente pelo valor da energia armazenada.

Swann ^[20] descreveu a nucleação utilizando-se a redução da EDE e a distância de escorregamento das discordâncias com a redução da temperatura de deformação. Então, quanto mais baixa a temperatura, maior a energia armazenada após a deformação. Temperaturas crescentes de deformação a frio favorecem a formação de células maiores e melhor definidas.

O aumento da velocidade de deformação equivale microestruturalmente a um abaixamento da temperatura de deformação ^[20].

3.3.1 Conformação mecânica por laminação

Neste processo de conformação mecânica, o metal passa por dois cilindros que giram opostamente entre si girando com a mesma velocidade superficial. O primeiro fenômeno visível é a diminuição da espessura e o aumento do comprimento.

Contudo, as forças aplicadas interagem de maneira diferente no material a ser deformado. As deformações são diferentes no centro da amostra e na superfície, pois a região em contato com o laminador é deformada primeiramente e depois as regiões mais ao centro.

3.3.2 Deformação do cobre

O Cu monofásico tem uma excelente capacidade de deformação no estado recozido, encruado e fundido. Tratamentos térmicos e/ou adição de pequenos teores de ligas podem ser adicionados para o aumento de resistência mecânica, melhoria da facilidade de conformar, dentre o favorecimento de outras propriedades.

As deformações atuam diferentemente em materiais policristalinos. A conformação no interior dos grãos alonga-os, gerando tensões devido a um fenômeno chamado “encruamento”. Este encruamento é eliminado com tratamento térmico posterior.

Por intermédio de conformação mecânica, podem-se avaliar as diferenças de comportamento das ligas utilizadas neste trabalho.

Os metais se comportam anisotropicamente, isto é, as deformações experimentadas em uma direção não coincidem.

3.3.3 Deformações plásticas no cobre, níquel, platina e estanho

Os metais com estrutura cúbica como o Cu, Ni e Pt, deformam-se plasticamente por dois mecanismos clássicos: escorregamento e maclação.

Nos metais com estrutura tetragonal, caso do Sn, o escorregamento predomina apenas para baixas deformações, sendo favorecido principalmente nos planos basais.

3.3.4 Texturas de deformação

O primeiro modelo para explicar a textura de deformação de agregados policristalinos foi proposto por Sachs em 1928. Este modelo afirmava que os grãos deformavam-se como monocristais isolados, sem sofrer quaisquer restrições de grãos vizinhos ^[21].

Taylor em 1928 corrigiu a distorção do modelo de Sachs levando em consideração a influência dos grãos vizinhos ^[21].

3.3.5 Corrosão por deformação

As heterogeneidades de deformação exercem influência significativa em diversos processos metalúrgicos. Do ponto de vista macroestrutural, estas regiões possuem energia interna maior que a encontrada nas vizinhanças. Em consequência, propiciam condições satisfatórias para a ocorrência de corrosão localizada ^[21].

4 - CARACTERIZAÇÃO

A microestrutura dos materiais é de suma importância para se determinar as propriedades dos materiais. Portanto, com a caracterização, pode-se prever e determinar tais propriedades.

A caracterização dos lingotes obtidos foi feita segundo a seqüência demonstrada na tabela 9.

Tabela 9 - Procedimento de caracterização dos lingotes.

Caracterização
Microscopia Óptica (MO)
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)
Dureza Vickers (HV)
Condutividade elétrica (%IACS)

4.1 Materialografia: Metalografia

Chama-se de Materialografia todo processo de preparação de amostras com objetivo de caracterização. Este termo é utilizado de maneira genérica, isto é, para todos os materiais.

Para o preparo de materiais metálicos utilizam-se as técnicas chamadas de metalografia. Este preparo é realizado para caracterizar a amostra com MO, MEV, MET, HV e condutividade elétrica.

Amostras preparadas metalograficamente podem ser preparadas por método convencional (mecanicamente com as mãos), por métodos mecânicos e métodos com equipamentos de eletro-polimento e eletro-ataque.

4.1.1 Método convencional

O método convencional para preparação metalográfica consiste nas seguintes etapas:

1 - lixamento com lixas de várias granulometrias, da mais grossa para a mais fina, até a obtenção de riscos finos e pouco profundos.

2 – polimento com panos metalográficos e pasta de diamante de várias granulometrias em solução para dar acabamento superficial eliminando-se, assim, os riscos.

3 – ataque químico para realçar os grãos e precipitados da amostra.

A principal dificuldade em se preparar o cobre metalograficamente, reside no fato de ser um material mole e de baixa dureza riscando com muita facilidade.

Qualquer partícula que se desprenda ou estiver no ar e pousar no pano de polimento, a riscará.

Para cada tipo de caracterização exige-se uma preparação com critérios diferentes.

Existe uma infinidade grande de lixas, panos de polimento, pastas de diamante, soluções lubrificantes para polimento e reagentes químicos para ataques. Por este motivo, faz-se necessários vários testes para se identificar os melhores materiais e as melhores técnicas.

4.1.2 Métodos com equipamentos de eletro-polimento e eletro-ataque

Consiste em equipamentos onde se faz tanto polimento como ataque das amostras, sendo um método extremamente eficiente e rápido de se preparar amostras para fins de caracterização, desde que se utilizem os parâmetros corretos.

4.2 Técnicas de análise microestrutural: Principais tipos de microscopia

As técnicas de análise micro estrutural ^[34] por microscopia têm evoluído continuamente. As técnicas utilizadas em larga escala são as de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia de campo iônico (MCI).

São todas técnicas que se completam entre si como demonstra a tabela 10.

Tabela 10 - Comparação entre as principais microscopias ^[34].

Característica	MO	MEV	MET	MCI
feixe	feixe de luz	-	feixe de elétrons	-
aceleração (kV)	-	3 a 50	50 a 1000	5 a 15
comprimento de ondas (40kV)	7500 Å (visível)	-	0,0601 Å 40kV	-
aumento	1 a 3000 x	10 a 50000 x	1000 a 300000 x	100 a 1000000 x
profundidade de foco com 1000 x	0,1 µm	100 µm	10 µm	-
lentes	ópticas	-	magnéticas ou eletrostáticas	-
meio de resolução	atmosfera visível 2000Å	vácuo 30 Å	vácuo ponto a ponto	ultravioleta 1000 Å
profundidade de foco com 1000 Å	0,1 µm	100 µm	10 µm	-
densidade máximas de discordâncias	10 ⁵ (cavidades de corrosão)	10 ⁶ (cavidades de lâmina fina)	10 ¹²	-
absorção reflexão	-	-	-	absorção por espalhamento, difração, fase

4.2.1 Microscopia óptica (MO)

Os microscópios ópticos são de extrema importância para a ciência de uma maneira geral.

A partir de seu invento no século XVII, a ciência teve um avanço extraordinário.

A partir deste cenário, desenvolveu-se outros equipamentos de microscopia cada vez mais sofisticados permitindo o desenvolvimento cada vez maior das técnicas de observação a ponto de termos, hoje em dia, os MEV, MET e MCI.

O poder de resolução depende do tipo de equipamento (lentes oculares e objetivas, comprimento de luz, etc.).

Em relação às suas funções, basicamente os componentes de um microscópio eletrônico são semelhantes as do microscópio óptico. No MO, pode-se analisar os contornos de grão, macla e subgrão ^[29].

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

A MEV diferencia-se da MO na resolução (cerca de 100 Å) sendo maior que o microscópio óptico permitindo, desta maneira, a análise de superfícies irregulares, como por exemplo, superfícies de fratura.

Nesta técnica de observação, as imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão.

Para isto, direciona-se um feixe de elétrons em um determinado ponto da amostra causando a emissão de mais energia espalhando-se até serem detectados por detectores e amplificadores para fornecer um sinal elétrico. Modulando-se feixes num tubo de raios catódicos por intermédio deste sinal elétrico, obtemos as imagens necessárias para análise.

Nesta técnica de análise, utilizam-se elétrons de alta energia e elétrons de baixa energia.

Os elétrons de alta energia são utilizados para obter informações sobre número atômico ou orientação cristalográfica. Os elétrons de baixa energia são utilizados para obtenção de informações topológicas.

O MEV normalmente é utilizado para amostras não transparentes, pois a técnica MEV de análise alcança uma alta resolução que pode ser da ordem de 3,0 nm e, também, grande profundidade de foco que chega a 300 vezes maior que a da MO. Por este motivo, temos imagens tri-dimensionais.

Outra grande utilidade para a técnica MEV é a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de microns.

Aliada à técnica de MEV, temos a espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e a espectroscopia por dispersão de comprimento de onda (WDS). O EDS é utilizado para identificar algum elemento ^[35].

Em WDS, a separação de raios x de vários níveis de energia é obtida utilizando-se a natureza de onda dos fótons, através do fenômeno de difração.

Comparando-se os dois sistemas, EDS e WDS, podemos dizer que são complementares. Com o EDS observamos o espectro inteiro de raios-x de modo simultâneo, o que permite análise qualitativa rápida dos constituintes principais,

enquanto o WDS deve ser mecanicamente varrido na faixa de comprimento de onda, sendo necessária até à troca de vários cristais para cobrir a mesma faixa de energia relativamente ao EDS, o que é uma operação bastante demorada. Para a análise de elementos leves, tanto o WDS como o EDS tem condições de detectar raios X de número atômico até o Boro (B) [35].

4.3 Dureza Vickers (HV)

O conceito de dureza de um material é relativamente complexo de definir devido a diferentes interpretações, mas, podemos definir de maneira geral, como sendo a resistência que um material tem a uma deformação permanente.

Dependendo do tipo de ensaio de dureza, podemos definir como:

- .- resistência ao corte
- resistência à abrasão
- resistência á ação do risco
- absorção de energia sob cargas dinâmicas
- resistência à penetração

Em nosso caso, define-se como sendo dureza a resistência que um determinado metal oferece a penetração de um corpo mais duro sob uma determinada carga.

A dureza Vickers é a dureza determinada pela profundidade da deformação plástica, sob carga produzida por um penetrador de diamante piramidal de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces opostas.

As cargas variam de 10 a 120 kgf. A dureza Vickers é dada pelo quociente da carga com a área da impressão.

A impressão é observada através do microscópio e após mede-se a diagonal, sendo assim, quanto maior a diagonal menor a dureza.

O penetrador é um penetrador de diamante com formato de pirâmide de base quadrada e ângulo ao vértice de 136° . As cargas variam de 10 a 120 kgf. A dureza Vickers é dada pelo quociente da carga com a área da impressão.

Observa-se na figura 3, uma impressão Vickers com deformações de planos de escorregamento. Esta medida não foi colocada junto com as medidas devido à anomalia observada.

Este processo é empregado em trabalhos de pesquisas porque fornece uma escala contínua de dureza para uma determinada carga, podendo determinar a dureza desde materiais muito moles com valores correspondentes a 5 nessa escala até os materiais extremamente duros com dureza correspondente a 1500 [25].

Temos na figura 9, um exemplo ruim de impressão Vickers onde se podem ver planos de escorregamento e deformações não desejáveis na hora da impressão.

Figura 9 - Impressão Vickers não desejável.

A determinação da dureza dos metais é muito importante na engenharia e na indústria para verificação das condições de fabricação, tratamentos térmicos e uniformidade de materiais.

4.4 Condutividade elétrica

Corrente elétrica é o fluxo dos elétrons em um meio de transmissão. Definimos meio de transmissão como qualquer substância material que pode propagar ondas ou energia em um determinado meio.

A forma artificial mais familiar de corrente elétrica é o fluxo de elétrons de condução em arames de metal, ou seja, sobre fios de alta tensão que entregam energia elétrica por distâncias longas e os arames menores dentro de equipamentos elétricos e eletrônicos.

Quando um determinado objeto está eletricamente neutro, apresenta o mesmo número de cargas elétricas elementares positivas (e^+) e cargas eletricamente negativas (e^-).

Os elétrons definem a carga elétrica do objeto. Se o objeto está eletrizado positivamente, terá a falta de elétrons e um objeto eletrizado negativamente terá o excesso de elétrons.

Os elétrons que estão em torno do núcleo atômico são chamados de elétrons de condução e não permanecem constantemente em um determinado átomo. Eles se deslocam livremente parecendo com uma "nuvem" de carga negativa chamada por Fermi e Dirac de gás de elétrons livres.

Existem caminhos de elétrons em todas as direções e em muitas velocidades diferentes até a velocidade de Fermi (a velocidade de elétrons à energia de Fermi).

Quando um campo elétrico for aplicado, um desequilíbrio leve desenvolve e fluxos de elétrons móveis ocorrem.

4.4.1 Definições de corrente elétrica

Em eletrônica, outras formas de corrente elétrica incluem o fluxo de elétrons por resistores ou pelo vazio em um tubo, o fluxo de íons dentro de uma bateria, e o fluxo dentro de um semicondutor.

Em telecomunicações, condutividade elétrica é uma medida da habilidade de um material para administrar uma corrente elétrica. Quando uma diferença de potencial elétrico é colocada em um condutor, dando origem a uma corrente elétrica.

4.4.2 Metais como condutores elétricos

Os metais são bons condutores porque têm espaço vago na faixa de energia de valência na ausência de um campo elétrico.

Elétrons nesta faixa podem ser acelerados pelo campo porque há vários estados vazios que estão próximos.

Para uma variedade larga de materiais e condições, a resistência elétrica não depende da quantidade de corrente que flui ou a quantia de voltagem aplicada.

Porém, a corrente elétrica também depende da natureza deste condutor e das condições ambientais às quais está submetido. Desta maneira, temos as duas grandezas: condutividade elétrica (σ) e resistividade elétrica (ρ).

A resistência elétrica dos metais e ligas tem origem no espalhamento dos elétrons pelas vibrações da rede, pelos átomos de impureza e pelos defeitos cristalinos⁽¹²⁾. Quanto menor a quantidade de impurezas e defeitos cristalino, mais eficiente serão a condutividade elétrica (σ) e menor a resistividade elétrica (ρ).

Uma baixa resistividade indica um material que prontamente permite o movimento de curso elétrico.

O caminho livre médio é a distância percorrida por um elétron entre dois choques sucessivos é conhecida por caminho livre médio. O caminho livre médio e a resistividade do material são grandezas inversamente proporcionais; portanto este depende do coeficiente de temperatura [26, 27, 28, 29, 30].

A quantidade de resistência em um circuito elétrico determina a quantia de corrente que flui no circuito para qualquer determinada voltagem aplicada ao circuito. Desta maneira, deve-se levar em consideração também para esta propriedade, relacionar o tipo de material e a resistência.

Os átomos ligados à rede cristalina estão em constante movimento vibratório (com exceção quando estão no zero absoluto). A energia absorvida por imperfeições no cristal varia quando variamos a energia em forma de temperatura no sistema cristalino. Esta variação de vibração nas partículas interfere no movimento dos elétrons livres^[31].

Na mesma linha, as imperfeições geradas por esforços mecânicos como laminação, por exemplo, interferem diretamente nos movimentos dos elétrons livres. Este deslocamento de imperfeições produz perdas nos movimentos dos elétrons e, conseqüentemente, gera o aquecimento do condutor.

Caso haja uma distorção na rede cristalina, ocorrerá uma periodicidade do potencial das ondas que serão espalhadas surgindo, assim, a resistividade elétrica.

Há três formas principais de distorção da rede cristalina que provocam a resistividade do metal, a saber^[31]:

- 1 - agitação térmica dos átomos (fônons de rede).

- 2 - quebra da periodicidade causada por alterações desordenadas dos átomos de diferentes tipos ou pela existência de posições vazias na rede (lacunas) e presença de átomos intersticiais.

3 - distorção estática da rede, causada pelos deslocamentos dos centros de vibrações dos átomos.

Portanto, o mecanismo subjacente para este movimento de elétrons depende do material e está diretamente ligada a estrutura e microestrutura do material.

O teor de elementos de liga altera os valores de condutividade e resistividade, pois alteram a rede cristalina com tamanhos diferentes de átomos. Desta maneira, os átomos estranhos ao metal puro alteram a resistividade do metal ^[32]. Neste estudo, as adições de Ni, Sn e Pt ao Cu eletrolítico, revelará o espalhamento dos elétrons pelos átomos dos elementos citados bem como os efeitos decorrentes dos tratamentos termomecânicos realizados.

A tensão em V (volts) pode ser medido diretamente pelo objeto ou pode ser calculado de uma subtração de voltagens relativo para um ponto de referência. O método anterior é mais simples para um único objeto e é o mais preciso.

A norma ASTM B 224 estabelece o cobre utilização em condução elétrica. O cobre deve ser o eletrolítico tenaz com teor de pureza de 99,90% e o teor de oxigênio deve estar entre 0,02 e 0,07% ^[40].

Para medidas de condutividade elétrica para o Cu é considerada como referência o cobre da norma ASTM B 224 ^[33] acima e classificada como padrão 100% IACS que significa “Internacional “Annealed Copper Standard”. Este padrão indica que o cobre deve ser um fio com resistência elétrica de 0,15328 Ω para um estado recozido, 1g de massa, 1m de comprimento e 20°C de temperatura ambiente.

As unidades de resistividade também são baseadas na IACS. São valores obtidos para uma amostra que apresenta 1/58 ohms a temperatura de 20°C equivalendo assim, a 100 % do material.

4.4.3 Condutividade elétrica e resistência mecânica para elementos de liga

Pode-se observar na figura 10 exemplos da variação de condutividade elétrica de acordo com a porcentagem de elemento de liga ^[9].

Figura 10 – Variação de condutividade elétrica de acordo com a porcentagem de elemento de liga ^[9].

Observa-se a excelente condutividade elétrica mantida com a adição dos elementos Ag, Cd e Zn, que mesmo com cerca de 1 % de liga, mantêm-se altas medidas.

As ligas comerciais de cobre com cerca de 1% de Sn são produzidas por solução sólida. Consegue-se para estas ligas até 35 % IACS de condutividade elétrica. Para as ligas produzidas por solução sólida com cerca de 2% de Sn, consegue-se até 25 % IACS de condutividade elétrica.

Observa-se para as ligas das figuras 10 e 11 que quanto maior a quantidade de Ni, maior a resistência à tração. Por outro lado, a condutividade elétrica torna-se menor. Estas figuras são complementos da tabela 8.

Figura 11 – Variação de condutividade elétrica em função do limite de resistência a tração e percentagens de elementos de liga ^[9]. Redução de 60% da área por conformação a frio. —Endurecimento por solução sólida ———Endurecimento por dispersão ———Endurecimento por precipitação

Na figura 12, as amostras foram recozidas. Observa-se as medidas de limite de resistência a tração menores relativamente as amostras conformadas a frio.

Figura 12 – Variação de condutividade elétrica em função do limite de resistência a tração e percentagens de elementos de liga.
 —Endurecimento por solução sólidaEndurecimento por dispersão
 ----Endurecimento por precipitação

Observa-se na figura 13, a queda da condutividade elétrica em função da resistência mecânica para produtos industriais a base de cobre. Observa-se que o Be proporciona um bom incremento da resistência mecânica e uma queda nas medidas de condutividade elétrica.

Figura 13 – Variação de condutividade elétrica em função do limite de resistência a tração e percentagens de elementos de liga ^[9].

5 – METODOLOGIA

5.1 Obtenção dos lingotes (A)

O Cu eletrolítico foi obtido junto à empresa Multialloy – Engenharia de Materiais. Na tabela 13 pode-se verificar a composição química do Cu eletrolítico.

Para obtenção das amostras em forma de lingotes descrita no fluxograma da figura 14 como (A), foram utilizados fornos a arco voltaico no IFUSP (Instituto de Física da USP), FAENQUIL (Faculdade de Engenharia Química de Lorena) e feixe eletrônico da UNICAMP (Universidade de Campinas). O forno a arco da FAENQUIL demonstrou ser o mais eficiente. As ligas produzidas foram de boa aparência, composição química próxima da desejada e medidas razoáveis para os diversos tratamentos termomecânicos. Pode-se ver na figura 15 o aspecto interior do forno Fukinger.

Figura 15 – Vista interior do forno Fukinger demonstrando a lingoteira para a obtenção das amostras.

Estudamos neste trabalho três ligas de Cu-Ni-Pt (1, 2 e 3) e três ligas de Cu-Ni-Sn (4, 5 e 6) mais o Cu eletrolítico (0). Desta maneira, de acordo com o fluxograma da figura 14, foram obtidos 49 amostras que foram caracterizadas em relação as suas microestruturas analisadas diretamente por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura / EDS e indiretamente por medidas de dureza Vickers e condutividade elétrica.

As composições químicas dos sete lingotes e a composição química nominal pretendida estão apresentados no item 6.2. As referentes ligas foram desenvolvidas a partir de um forno a arco voltaico e passaram por tratamentos termo-mecânicos pré-determinados.

O objetivo deste trabalho, portanto, foi observar e constatar os efeitos da mudança da microestrutura em relação às propriedades dureza e condutividade elétrica.

5.2 Tratamentos termomecânicos: fluxograma

Desenvolveu-se um fluxograma de tratamentos termomecânicos para as amostras obtidas em forma de lingotes. Podemos ver este fluxograma na figura 14.

Figura 14 - Fluxograma para os tratamentos termomecânicos os lingotes obtidos Cu eletrolítico (0), Cu-Ni-Pt (1, 2 e 3) e Cu-Ni-Sn (4,5 e 6).

Baseando-se nas vantagens do endurecimento por precipitação, boas propriedades de conformabilidade e baixo coeficiente de encruamento das ligas Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn, os tratamentos termomecânicos descritos na figura 14 foram desenvolvidos [8, 26, 43, 45] com o objetivo de obter-se boas medidas de resistência mecânica e boas medidas de condutividade elétrica.

Este fluxograma foi desenvolvido originalmente para o estudo das ligas de Cu-Ni-Be [8].

Estes tratamentos termomecânicos criarão refinamento na distribuição dos precipitados, criar nova estrutura de grão muito fina, formar subestrutura de discordância mais densa e redistribuir o níquel dentro da matriz [46, 47].

5.1.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno Carbolite com elemento aquecedor de carbeto de silício e tubo de alumina. Este forno atinge temperatura máxima de 1773 K. Foi adquirido junto ao projeto PRONEX. Na figura 16 temos a foto deste forno.

As amostras foram encapsuladas a vácuo em tubo de quartzo de maneira que durante o tratamento térmico inicial (B), tratamento térmico intermediário (D) e tratamentos térmicos finais (F) e (G), ficassem protegidos contra o oxigênio da atmosfera já que este elemento é muito reativo com o cobre e prejudicial para a resistência mecânica e condutividade elétrica ^[38].

O Cu oxida-se intensamente a temperaturas acima de 673 K.

Figura 16 - Forno carbolite utilizado para tratamentos térmicos.

5.1.3 Tratamento térmico inicial (B)

Após a obtenção do lingote, faz-se o tratamento térmico inicial (B) que consiste em aquecer a amostra e resfriá-la para que se possa produzir solução sólida.

Neste tratamento térmico, os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida.

Nos tratamentos térmicos (B), o resfriamento foi realizado rompendo o encapsulamento de maneira que a amostra resfriasse em água fria ⁽¹¹⁾.

As taxas de difusão são extremamente baixas, por isso, quanto maior o tempo à temperatura proposta, melhor. Por este motivo foi realizado à temperatura de 1073 K por 10 horas.

5.1.4 Tratamento térmico intermediário (D)

Estes tratamentos térmicos (D) foram realizados a 673K por 3h e resfriados rapidamente em água fria. Dentre os efeitos deste tratamento térmico, está o alívio de tensões residuais da conformação mecânica por intermédio de laminação. As amostras foram resfriadas rapidamente em água fria.

5.1.5 Tratamento térmico final (F) e (G)

Estes tratamentos foram realizados a 653K por 6h (F) e 698K por 6h (G).

A diferença de temperatura provocará efeitos diferentes nas propriedades dos lingotes. As amostras foram resfriadas no próprio forno com o decréscimo gradual da temperatura.

5.1.6 Conformação mecânica – laminação a frio (C) e (E)

Para este fim, utilizamos um laminador tipo ourives que temos em nossos laboratórios. Podemos ver na figura 17 o aspecto geral deste laminador.

As áreas dos lingotes foram reduzidas inicialmente em 35% (C) e em uma segunda etapa reduzidas a 60% (E).

Figura 17 – Detalhe do laminador tipo ourives.

5.2 Caracterização

Para cada seqüência foram retiradas amostras e caracterizadas com MO (microscopia óptica), MEV (microscopia eletrônica de varredura) / EDS, dureza Vickers e condutividade elétrica.

A caracterização por microscopia óptica foi realizada em um microscópio óptico Olympus BX-60M acoplado em uma câmera Sony para aquisição digital das imagens.

A caracterização por MEV foi realizada em um microscópio PHILIPS XL-30 com EDS (espectroscopia de raios x por energia dispersiva).

A dureza Vickers foi realizada em um durômetro BUEHLER localizado na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A condutividade elétrica foi realizada na empresa Brassinter com o equipamento Sigmatest 2.067 – Institut Dr. Forster.

6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Desenvolvimento das ligas

Após várias tentativas de obtenção das ligas Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn, o forno Fukinger da FAENQUIL, mostrou-se mais eficiente.

Foram utilizados também forno de feixe de elétrons da UNICAMP e forno a arco voltaico do IFUSP, porém, foram ineficientes.

Quanto ao processamento termomecânico dos lingotes preparados na UNICAMP, em uma das etapas, observou-se um metal de cor “prateada”, com aparência de Ni.

Após análise por técnica de difração de raios x, constatou-se que de fato o Ni não solubilizou de maneira a fazer parte integrante da matriz.

No forno a arco do IFUSP, o aspecto do lingote foi irregular com vários “buracos” devido à baixa estabilidade do arco voltaico.

O forno a arco elétrico da FAENQUIL, após três purgas, alcançou uma pressão de 0,2 kgf / cm² e temperatura de fusão de aproximadamente 2273 K.

Os lingotes obtidos foram de boa aparência, de dimensões razoáveis para todo o processamento termomecânico proposto. Pode-se observar na figura 18 o aspecto geral dos lingotes obtidos.

A excelente estabilidade de arco proporcionado pela eficiência dos parâmetros e excelente vácuo em relação aos outros equipamentos, já que o oxigênio é um fator complicador a percentagens acima de 0,07 %, condicionou o forno Fukinger como o equipamento mais eficiente.

Figura 18 - Aspecto geral do lingote obtido no forno Fukinger.

A principal dificuldade para a obtenção das ligas de Cu-Ni-Sn, foi o fato do Sn ter a temperatura de fusão de 556 K, o Cu temperatura de fusão de 1356 K e o Ni com temperatura de 1822 K.

A volatilização do Sn é eminente diante de temperaturas tão diferentes. A princípio, desejava-se fazer um cálculo de excesso de Sn, porém as dificuldades de estabilizar parâmetros e de fazer várias tentativas dificultaram tal procedimento. Colocou-se aleatoriamente, um excesso de 10 % de Sn nas ligas.

No forno Fukinger o problema da volatilidade do Sn foi amenizado devido à estabilidade dos parâmetros, chegando-se próximo às composições químicas desejadas.

6.2 Composição química dos lingotes

Após a ratificação do melhor método para a obtenção dos lingotes, determinou-se a composição química. Utilizou-se a técnica ICP-OES (espectroscopia de massa) para a obtenção da composição química.

A composição química de partida das ligas Cu-Ni-Pt está descrita na tabela 11 e na tabela 12 temos a composição química das ligas Cu-Ni-Sn.

Tabela 11 - Composição química dos lingotes Cu-Ni-Pt.

Ligas	% Cu ($\pm 0,01$)	% Ni ($\pm 0,01$)	% Pt ($\pm 0,01$)
1	97,99	1,55	0,46
2	99,33	0,23	0,43
3	98,01	0,48	1,51

% em massa

As diferenças de composição química também são parâmetros que influenciam nos resultados de dureza e resistividade elétrica como podemos observar no item resultados e discussão.

Tabela 12 - Composição química dos lingotes Cu-Ni-Sn.

Ligas	% Cu ($\pm 0,01$)	% Ni ($\pm 0,01$)	% Sn ($\pm 0,01$)
4	98,31	1,12	0,58
5	98,79	0,57	0,65
6	98,39	0,46	1,16

% em massa

Os resultados da composição química do Sn foram excelentes levando-se em consideração a questão de temperatura de fusão do Sn, que é muito menor em relação ao Cu e Ni.

Também foi obtido e processado termo-mecanicamente cobre em estado eletrolítico. Este cobre é a base para o estudo comparativo entre as ligas, já que o cobre é o mesmo cobre utilizado como matriz.

A composição química do Cu eletrolítico (0) obtido da empresa Multialloy é a seguinte descrita na tabela 13:

Elemento	Composição em % ($\pm 0,0001$)
Cu	98,98
Pb	0,0058
Fe	0,0007
Ni	0,0036
Ag	0,0024

Tabela 13 - Composição química da amostra 0 (Cu eletrolítico).

A composição química nominal pretendida para a liga 1 foi de Cu – 1,50 % Ni – 0,50 % Pt, para a liga 2 Cu – 0,50 % Ni – 0,50 % Pt, para a liga 3 0,50 % Ni – 1,50 % Pt, para a liga 4 Cu – 1,50 % Ni – 10,50 % Sn, para a liga 5 Cu – 0,50 % Ni – 0,50 % Sn e para a liga 6 Cu – 0,50 % Ni – 1,50 % Sn.

A liga (2) foi a liga em que a composição química ficou mais distante da composição nominal desejada. Para efeito de obtenção de resultados mais diversificados, decidiu-se continuar seu processamento termomecânico para se avaliar quais efeitos causariam nas propriedades de dureza Vickers e condutividade elétrica.

6.3 Metalografia

Uma das dificuldades na preparação metalográfica das amostras para as caracterizações, em especial MEV, foi o fato de que o cobre eletrolítico tem alta ductilidade e baixa dureza.

Os riscos gerados atrapalham sobremaneira a visualização das microestruturas.

Após várias tentativas, descobriu-se a maneira mais eficiente de acordo com o material disponível.

Para algumas amostras, utilizaram-se lixas grana 800, 1000, 1200 e panos de polimento de 6 e 3 μm com pasta de diamante da empresa BUEHLER. Em outras amostras, a preparação foi feita com equipamento para eletropolimento e

eletroataque ^[39, 41] ELECTROMET 4 – BUEHLER, que proporcionou a melhor superfície para análise de microscopia óptica e microscopia de varredura.

6.4 Dureza Vickers e condutividade elétrica

6.4.1 Cobre eletrolítico

Os resultados de dureza Vickers e condutividade elétrica das amostras de cobre eletrolítico após os tratamentos termomecânicos, estão descritos na tabela 14.

Tabela 14 – Dureza Vickers e condutividade elétrica das amostras do lingote 0 (Cu eletrolítico).

Liga 0	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
0A	859,73	91,5
0B	585,13	87,0
0C	712,57	79,0
0D	559,00	86,0
0E	1248,67	95,0
0F	578,59	96,0
0G	560,23	95,0

Projetando-se estes dados em gráfico que está demonstrado na figura 19, tratamentos termomecânicos em função da condutividade elétrica e dureza Vickers para o Cu eletrolítico, observam-se as diminuições e elevações destas propriedades.

Figura 19 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote O (Cu eletrolítico).

Os maiores valores de dureza Vickers, foram após a laminação (C) de 35% de redução de área e após a laminação (E) de 60% de redução de área. As amostras de cobre eletrolítico passaram de 585,13 MPa da amostra solubilizada (B) para 712,57 MPa da amostra laminada (C) e 559,00 MPa da amostra submetida a alívio de tensões no tratamento térmico (D) para 1248,67 MPa da amostra laminada (E). Notadamente, esses valores subiram cerca de 21% de (B) para (C) e 123% de aumento (D) para (E).

A laminação com maior redução de área, eleva a dureza Vickers a patamares mais altos em relação à laminação de 35% de redução de área, pois ocorre um maior desarranjo na microestrutura e consequentemente uma maior tensão residual nos grãos e entre os mesmos.

Um resultado não esperado para a condutividade elétrica, foi após a laminação (E), com elevação de 86,00 %IACS em (D) para 95,00 %IACS. Sugere-se que houve um rearranjo dos cristais de Cu beneficiando uma melhor condutividade elétrica. Este resultado de aumento da condutividade elétrica era esperado somente após o tratamento térmico (F) ou (G), onde ocorreria um alívio das tensões originadas da laminação (E) e um refino maior dos grãos devido a temperatura.

Após os tratamentos térmicos finais (F) e (G), observa-se diminuição da dureza proporcionalmente de 46% e 44% respectivamente. Já as medidas de condutividade elétrica (F) aumentaram em 1% e a condutividade elétrica (G) manteve-se constante.

De acordo com o processamento termomecânico proposto (figura 6) e estes dados apresentados, não se faz necessário os tratamentos térmicos (F) e (G), pois, até a conformação mecânica (E), a dureza e a condutividade elétrica atingiram os patamares mais altos levando-se em consideração as propriedades estudadas nesta dissertação.

Estas medidas das propriedades de dureza Vickers e condutividade elétrica são à base de comparação de todas as medidas de dureza Vickers e condutividade elétrica das amostras de Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn apresentadas na seqüência.

6.4.2 Ligas Cu – Ni – Pt

Ao adicionarmos elementos de liga ao Cu eletrolítico, observam-se diferenças de medidas de dureza Vickers e condutividade elétrica em relação às ligas de cobre eletrolítico (0).

Observa-se a grande diferença nas medidas de condutividade elétrica do cobre eletrolítico (0) para as medidas de condutividade elétrica das amostras da liga 1 (97,99 % Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt).

6.4.2.1 Liga 1 (97,99 % Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt)

Os resultados de dureza Vickers e condutividade elétrica nas amostras do lingote 1 estão descritos na tabela 15.

Tabela 15 - Dureza Vickers das amostras da liga 1 (97,99 % Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt).

Liga 1	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
1A	738,50	32,8
1B	725,69	32,0
1C	927,69	32,0
1D	884,60	35,2
1E	1186,00	18,3
1F	749,30	12,4
1G	627,60	15,8

As medidas do cobre eletrolítico (0) foram todas acima de 78,00 %IACS, enquanto as amostras da liga 1 foram entre 12,40 %IACS e 32,00 %IACS. Creditam-se estas diferenças devido aos elementos de liga agora presentes.

As variações de condutividade elétrica das amostras 1A, 1B, 1C e 1D, foram pouco significativas relativamente às amostras 1E, 1F e 1G. Porém, estas últimas, com medidas relativamente menores.

Observa-se na figura 20, a dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 1.

Figura 20 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para as amostras do lingote 1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46% Pt).

Nota-se também o acentuado aumento de dureza Vickers da amostra 1D para a amostra 1E, cerca de 74%. Observa-se a diminuição em torno de 51% da condutividade elétrica das mesmas amostras, 1D para 1E. Este resultado de aumento da dureza e queda da condutividade elétrica, já era esperado devido as condições de redução de área terem aumentado em 60%. Este resultado também se esperava para o cobre eletrolítico (0).

Afasta-se, desta maneira, a possibilidade de erro nas medidas devido aos patamares das medidas de condutividade elétrica para 0F e 0G ficarem próximas, da mesma maneira que as medidas de condutividade elétrica de 1F e 1G.

6.4.2.2 Liga 2 (99,33% Cu – 0,23 % Ni – 0,43 % Pt)

Os valores de dureza Vickers verificados em 2C foram maiores em relação aos valores do cobre eletrolítico na amostra 0C, porém em 2E, os valores verificados foram menores que em 0E.

Verifica-se na tabela 16, os resultados da dureza Vickers e condutividade elétrica das amostras da liga 2 em função do tratamento termomecânico.

Os valores de condutividade elétrica após a laminação 2C caíram e mantiveram-se estáveis até os tratamentos térmicos (F) e (G).

Tabela 16 - Dureza Vickers das amostras da liga 2
(99,33 % Cu – 0,23 % Ni – 0,43 % Pt).

Liga 2	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
2A	815,00	57,0
2B	683,80	47,5
2C	966,00	15,6
2D	903,20	15,8
2E	750,19	14,0
2F	594,80	14,4
2G	544,00	15,4

Pode-se observar na figura 21 a dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 2.

Figura 21 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 2 (99,33 % Cu - 0,23 % Ni -0,43 % Pt).

6.4.2.3 Liga 3 (98,01 % Cu – 0,48 % Ni – 1,51 % Pt)

Os valores de dureza Vickers das amostras da liga 3, também foram relativamente maiores em relação ao Cu eletrolítico (0). Observa-se na tabela 17, as medidas de condutividade elétrica das amostras do lingote 3.

Tabela 17 - Dureza Vickers das amostras da liga 3
(98,01 % Cu – 0,48 % Ni – 1,51 % Pt).

Liga 3	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
3A	964,00	27,0
3B	970,90	21,0
3C	1139,00	27,1
3D	1022,00	31,0
3E	1082,00	10,0
3F	629,60	15,6
3G	603,10	32,0

Os valores da condutividade elétrica em 3G foram mais altas até em relação à amostra bruta de fusão, cerca de 16%. Este fator demonstra que no tratamento térmico (G), houve melhor rearranjo e alívio das tensões residuais, tornando-o muito mais eficiente em relação ao tratamento térmico (F).

Figura 22 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 3 (98,01 % Cu - 0,48 % Ni -1,51 % Pt).

Observa-se na figura 22, gráfico da dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 3.

6.4.2.4 Dureza Vickers das amostras 1, 2 e 3

Há variações de propriedades mecânicas e elétricas nas amostras 1, 2 e 3 devido à composição química, embora os elementos presentes sejam os mesmos: Cu, Ni e Pt.

Na tabela 18 pode-se observar a dureza Vickers das amostras 1, 2 e 3 e na tabela 18 pode-se observar a condutividade elétrica destas mesmas amostras.

Tabela 18 - Comparação entre as amostras de composição química 1, 2 e 3 em relação a dureza Vickers.

Liga 1	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Liga 2	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Liga 3	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)
1A	738,50	2A	815,00	3A	964,00
1B	725,69	2B	683,80	3B	970,90
1C	927,69	2C	966,00	3C	1139,00
1D	884,60	2D	903,20	3D	1022,00
1E	1186,00	2E	750,19	3E	1082,00
1F	749,30	2F	594,80	3F	629,60
1G	627,60	2G	544,00	3G	603,10

Composição química em % de massa:
 1 (97,99 % Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt).
 2 (99,33 % Cu - 0,23 % Ni - 0,43 % Pt).
 3 (98,01 % Cu - 0,48 % Ni - 1,51 % Pt).

Comparando-se a dureza Vickers das amostras 1, 2 e 3, observa-se que, a amostra de composição química 3, tem maior dureza Vickers como bruto de fusão (A), tratamentos térmicos (B) e (D) e laminação (C).

Houve um grande aumento na medida de dureza Vickers para a laminação 60 % de redução de área na amostra 1E, em torno de 74%, devido ao aumento da deformação plástica já que para deformações acima de 10% de deformação plástica aumenta-se consideravelmente a resistência mecânica. Pode-se notar o mesmo fenômeno na amostra 3E, em torno de 5%.

Nas ligas 2B e 3B submetidas aos mesmos tratamentos térmicos de solubilização, notamos que as variações de dureza foram muito menores que da amostra 1B.

Na liga 2B notamos uma variação menor em relação às ligas 1B e 3B, porém, ainda em valores de variação mais altos em relação às ligas 0 (cobre eletrolítico).

Para os tratamentos termomecânicos (C), temos variações relativas mais próximas.

A variação de dureza para a liga 2C foi maior em relação a 1C e 3C, porém em valores, a liga 3C teve uma variação maior de dureza. O mesmo fenômeno ocorre após tratamento térmico intermediário (D).

A variação relativa do lingote 0 (Cu eletrolítico) no tratamento (E) foi a maior, em torno de 55%.

A amostra 1E foi a que mais se aproximou deste valor anterior com 55 % de variação.

Para o lingote 2E e o lingote 3E, a queda foi próximo da metade.

Para o tratamento térmico final (F), as ligas 1, 3 e 0 (cobre eletrolítico), caíram a níveis próximos. Para a liga 2F a queda foi ainda menor.

Para o tratamento térmico (G), as ligas 1, 3 e 0 Cu eletrolítico caíram também a níveis próximos.

As amostras 3E, 3F e 3G têm maior dureza Vickers em relação às amostras de composição química 2.

A amostra 3E tem dureza Vickers próxima a 1E.

Observa-se, desta maneira, a importância e a influência da composição química das amostras na propriedade de dureza mecânica das amostras.

6.4.2.5 Condutividade elétrica das amostras 1, 2 e 3

Observa-se na tabela 19, a condutividade elétrica das amostras tratadas termomecanicamente dos lingotes 1,2 e 3.

Tabela 19 - Condutividade elétrica em % IACS das ligas Cu-Ni-Pt.

Liga 1	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,1$)	Liga 2	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,1$)	Liga 3	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,1$)
1A	32,8	2A	57,0	3A	27,0
1B	32,0	2B	47,5	3B	21,0
1C	32,0	2C	15,6	3C	27,1
1D	35,2	2D	15,8	3D	31,0
1E	18,3	2E	14,0	3E	10,0
1F	12,4	2F	14,4	3F	15,6
1G	15,8	2G	15,4	3G	32,0

Composição química em % de massa:

1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46% Pt).

2 (99,33 % Cu- 0,23 % Ni-0,43 % Pt).

3 (98,01 % Cu-0,48 % Ni-1,51 % Pt).

A condutividade elétrica do lingote 0 (Cu eletrolítico) tratados termomecanicamente são relativamente maiores que as condutividades elétricas das ligas 1, 2 e 3.

Após o tratamento térmico inicial (B), a variação do 0 (Cu eletrolítico) caiu 5 % o que significa que foi próximo à variação relativa do lingote 1B, de 2,5%.

As medidas dos lingotes 2B e 3B caíram até condutividades elétricas próximas. A condutividade elétrica do lingote 3B é menos da metade da amostra 2B, respectivamente 47,5 % e 21,0 %.

Após a conformação mecânica (C), a amostra 1C, continuou com medidas constantes, mas o lingote 2C e 3C variam em torno de 30 %.

A condutividade elétrica em 2D é menor relativamente a 1D e 3D, que por sua vez, ficaram próximas. Este fato ocorreu devido a baixa quantidade percentual de Ni em relação às outras ligas.

A condutividade elétrica caiu após a conformação mecânica (E) como era esperado.

Relativamente, a amostra 1E caiu a níveis menores. Para o lingote 0 (cobre eletrolítico) a condutividade elétrica aumentou.

Após o tratamento térmico final (F), os valores de condutividade estão próximos. Relativamente às amostras 1F, a condutividade elétrica caiu 32 % e a 3F aumentou 35 % enquanto a liga 2F manteve-se constante.

Na amostra 0F, a condutividade elétrica manteve-se constante.

Na amostra 3G, houve um aumento de 70 % no valor da condutividade elétrica.

6.4.3 Ligas Cu-Ni-Sn

Ao adicionarmos elementos de liga ao Cu eletrolítico, observa-se diferenças de medidas de dureza Vickers e condutividade elétrica em relação às ligas de Cu eletrolítico.

6.4.3.1 Liga 4 (98,31 % Cu – 1,12 % Ni - 0,58 % Sn)

Observa-se na tabela 20, a dureza Vickers das amostras de composição química 4.

Ressalta-se a dureza Vickers das amostras 4F, tratada termicamente a 698 K por 6 h e a amostra 4G, tratada termicamente a 653 K por 6 h. A diferença de dureza Vickers relativa destas amostras foi de aproximadamente 20%.

Em relação à condutividade elétrica, a diferença foi cerca de 17%, só que com a diferença que em 4G foi maior em relação a 4F, contrário a dureza Vickers em que 4F foi em relação a 4G.

Tabela 20 - Dureza Vickers das amostras da liga 4 (98,31 % Cu – 1,12 % Ni - 0,58 % Sn).

Liga 4	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
4A	647,30	36,0
4B	706,10	26,0
4C	1226,00	21,0
4D	1010,00	16,4
4E	1664,00	13,0
4F	902,20	31,0
4G	755,10	37,0

No gráfico da figura 23, observa-se a dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 4 (98,31 % Cu – 1,12 % Ni - 0,58 % Sn). Houve um grande aumento de condutividade elétrica em 4G e a grande queda de dureza Vickers na mesma amostra 4G.

Figura 23 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 4 (98,31 % Cu – 1,12 % Ni - 0,58 % Sn).

6.4.3.2 Liga 5 (98,31 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn)

Observa-se na tabela 21 a dureza Vickers e a condutividade elétrica das amostras 5. Ressalta-se o grande ganho de condutividade elétrica subiu de 12, 4 %IACS em 5E para 34,0 %IACS em 5F e 36,0 %IACS em 5G.

Tabela 21 - Dureza Vickers das amostras da liga 5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn).

Liga 5	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
5A	869,57	41,0
5B	608,00	22,0
5C	1255,00	20,2
5D	784,60	16,4
5E	1592,00	12,4
5F	679,97	34,0
5G	722,43	36,0

Observa-se na figura 24, a dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn).

Figura 24 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn).

6.4.3.3 Amostra 6 (98,39 % Cu - 0,46 % Ni - 1,16 % Sn)

A dureza Vickers para as amostras de composição química 6 foram elevadas em relação às amostras 4 e 5. Porém, os resultados de condutividade elétrica foram baixos.

Observa-se na tabela 22 os resultados da dureza Vickers e condutividade elétrica para as amostras 6.

Sugere-se a alta quantidade relativa do elemento Sn, que entra no reticulado cristalino como solução sólida substitucional, eleva a dureza mecânica e abaixa a condutividade elétrica.

Tabela 22 - Dureza Vickers das amostras da liga 6.
(98,39 % Cu - 0,46 % Ni - 1,16 % Sn).

Liga 6	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,01$)
6A	1127,75	27,0
6B	647,30	18,0
6C	1451,00	13,6
6D	1079,00	12,0
6E	1749,00	25,7
6F	817,27	34,0
6G	715,90	26,0

Observa-se na figura 25, a dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para as amostras 6 (98,39 % Cu - 0,46 % Ni - 1,16 % Sn).

Figura 25 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote 6 (98,39 % Cu - 0,46 % Ni - 1,16 % Sn).

6.4.3.4 Dureza Vickers das amostras 4, 5 e 6

Podemos observar na tabela 23 As medidas de dureza Vickers relativamente em percentagem.

Tabela 23 - Dureza Vickers dos lingotes de Cu-Ni-Sn.

Liga 4	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Liga 5	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)	Liga 6	Dureza Vickers MPa ($\pm 0,01$)
4A	647,30	5A	869,57	6A	1127,75
4B	706,10	5B	608,00	6B	647,30
4C	1226,00	5C	1255,00	6C	1451,00
4D	1010,00	5D	784,60	6D	1079,00
4E	1664,00	5E	1592,00	6E	1749,00
4F	902,20	5F	679,97	6F	817,27
4G	755,10	5G	722,43	6G	715,90

Composição química em % de massa:

4 (98,31% Cu - 1,12 % Ni - 0,58 % Sn)

5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn)

6 (98,39% Cu – 0,46 % Ni – 1,16 % Sn)

Em relação aos lingotes brutos de fusão, o lingote 6A é onde temos a maior medida de dureza Vickers.

Em relação ao tratamento térmico inicial B, a amostra 4B é onde observa-se a maior dureza.

Em relação aos lingotes conformados mecanicamente em (C), observa-se na amostra 6C o maior índice de dureza Vickers.

Em relação aos lingotes tratados termicamente (D), temos a maior dureza Vickers.

Em relação aos lingotes conformados mecanicamente (E), temos a maior dureza Vickers em 6E.

A amostra 4F é a maior dureza Vickers obtida no tratamento térmico final (F).

Nos lingotes tratados termicamente (G), a maior dureza Vickers obtida está em 4G.

6.4.3.5 Condutividade elétrica das amostras 4, 5 e 6

Na tabela 24 podemos observar as medidas de condutividade elétrica das ligas 4, 5 e 6.

Tabela 24 - Medidas de condutividade elétrica das ligas 4, 5 e 6.

Liga 4	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,1$)	Liga 5	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,1$)	Liga 6	Condutividade elétrica % IACS ($\pm 0,1$)
4A	36,0	5A	41,0	6A	27,0
4B	26,0	5B	22,0	6B	18,0
4C	21,0	5C	20,2	6C	13,6
4D	16,4	5D	16,4	6D	12,0
4E	13,0	5E	12,4	6E	25,7
4F	31,0	5F	34,0	6F	34,0
4G	37,0	5G	36,0	6G	26,0

Composição química em % de massa:

4 (98,31% Cu - 1,12 % Ni - 0,58 % Sn)

5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn)

6 (98,39% Cu – 0,46 % Ni – 1,16 % Sn)

Observa-se o incremento da condutividade elétrica nas amostras 4F (tratamento térmico final de envelhecimento a 698 K por 6h) e 4G (tratamento térmico final de envelhecimento a 698 K por 6h).

6.5 Preparo das amostras para MO e MEV / EDS

As amostras preparadas com ataques químicos de HNO_3 (ácido sulfúrico) e FeCl_3 (cloreto férrico) foram preparadas pelo método tradicional, ou seja, com lixas grana 800, 1000 e 1200 e panos de polimento com pastas de diamante de 6 e 3 μm . As amostras atacadas com H_3PO_4 (ácido fosfórico), foram atacadas e polidas eletroliticamente ^[39, 41].

6.6 Microscopia eletrônica de varredura / EDS

Pode-se observar na figura 26 precipitado rico em Sn inserido na matriz e na figura 27 precipitado rico em Pt também inserido na matriz.

As observações visuais demonstraram que os precipitados estiveram presentes, em geral, nos grãos e poucos precipitados apareceram de maneira intergranular.

Figura 26 – Precipitado contendo Sn. Centro do grão. Amostra 5F. Ataque FeCl_3 . 5 (98,79 % Cu-0,57 % Ni-0,65 % Sn).

Figura 27 – Precipitados contendo Pt. Centro do grão. Amostra 1G. Ataque H_3PO_4 . 1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46% Pt).

Observa-se na figura 26, precipitados ricos em Sn, diferenciados pela cor branca, bem distribuídos ao longo da amostra. Esta boa distribuição proporciona aumento da dureza em relação a matriz de Cu eletrolítico.

Pode-se observar na figura 27, a distribuição de precipitados de Pt (pontos claros) em determinada região da amostra 1G. As três refusões do lingote no momento da obtenção contribuíram para este fato. Observa-se também nestas mesmas figuras 26 e 27, os resultados nos grãos dos diversos tratamentos termomecânicos propostos e realizados.

Figura 28 – Precipitados contendo Sn. Amostra 5G. Ataque H_3PO_4 . 5 (98,79% Cu-0,57% Ni-0,65% Sn).

Figura 29 – Precipitados contendo Sn. Amostra 6G. Ataque H_3PO_4 . 6 (98,39% Cu-0,46% Ni-1,16% Sn).

Observa-se na figura 28 e 29 a disposição da maior parte dos precipitados, distribuídos no interior dos grãos. Os precipitados ricos em Sn estão diferenciados pela cor “branca”.

Pode-se observar na figura 30, uma das regiões onde foram realizados MEV / EDS para constatação da presença dos elementos de liga nos lingotes Cu-Ni-Pt. Nesta figura têm-se os resultados da amostra 1B, onde foram destacados 6 pontos para a utilização da técnica EDS.

Figura 30 – região analisada por EDS. Amostra 1B.
Ataque HNO_3 . 1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46% Pt).
Aumento 700 X

Na tabela 25 observa-se a concentração de massa em % da amostra 1B.

Amostra 1B	Cu	Ni	Pt
Ponto 1	97,72	0,89	1,39
Ponto 2	98,59	1,41	0,00
Ponto 3	98,42	1,14	0,44
Ponto 4	98,73	0,42	0,85
Ponto 5	98,48	0,81	0,71
Ponto 6	98,96	0,40	0,64

Tabela 25 - concentração de massa em % da amostra 1B em 6 pontos diferentes.

Na tabela 26 observa-se a concentração atômica em % da amostra 1B.

Amostra 1B	Cu	Ni	Pt
Ponto 1	98,57	0,97	0,46
Ponto 2	98,48	1,52	0,00
Ponto 3	98,62	1,24	0,14
Ponto 4	99,27	0,45	0,28
Ponto 5	98,88	0,88	0,23
Ponto 6	99,35	0,44	0,21

Tabela 26 - concentração de massa em % da amostra 1B em 6 pontos diferentes.

Na tabela 27 observa-se a composição química em % da amostra 1B em 6 pontos diferentes.

Amostra 1B	Cu	Ni	Pt
Ponto 1	97,72	0,89	1,39
Ponto 2	98,59	1,41	0,00
Ponto 3	98,42	1,14	0,44
Ponto 4	98,73	0,42	0,85
Ponto 5	98,48	0,81	0,71
Ponto 6	98,96	0,40	0,64

Tabela 27 - Composição química em % da amostra 1B em 6 pontos diferentes.

A figura 31 demonstra o diagrama do MEV / EDS no ponto 1 da amostra 1B.

Figura 31 - Diagrama de EDS da amostra 1B no ponto 1.

A figura 32 demonstra o diagrama do MEV / EDS no ponto 2 da amostra 1B.

Figura 32 - Diagrama de EDS da amostra 1B no ponto 2.

Figura 33 - Diagrama de EDS da amostra 1B no ponto 3.

Figura 34 - Diagrama de EDS da amostra 1B no ponto 4.

Figura 35 - Diagrama de EDS da amostra 1B no ponto 5.

Figura 36 - Diagrama de EDS da amostra 1B no ponto 6.

A figura 37 demonstra o diagrama de EDS na amostra 5F em um ponto qualquer rica em Cu da matriz. A figura 38 demonstra o diagrama de EDS na amostra 5F em um ponto contendo precipitado rico em Sn.

Figura 37 - Diagrama de EDS da amostra 5F na matriz Cu.

Figura 38 - Diagrama de EDS da amostra 5F no precipitado.

6.7 Microscopia óptica (MO)

Observa-se por MO, os grãos para diferentes composições químicas e tratamentos termomecânicos. Procurou-se demonstrar apenas as amostras onde houve alguma mudança observável.

Pode-se observar, além das mudanças microestruturais, o resultado para diferentes maneiras de preparo.

6.7.1 Amostras 0 (Cu eletrolítico)

Observa-se na figura 30, microscopia óptica da amostra 0G como resultado dos diversos tratamentos termomecânicos e tratamento térmico final de envelhecimento a 698 K por 6h.

Figura 30 – Amostra 0G. Ataque FeCl_3 . 0 (Cu eletrolítico).

Figura 31 – Amostra 1A. Ataque HNO_3 . 1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46 % Pt).

Visualmente não houve mudanças significativas na aparência dos grãos em relação à amostra 0F.

6.7.2 Amostra 1 (97,99% Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt)

Pode-se observar na amostra 1A na figura 31, dendritas resultantes da fusão do lingote 1. Observa-se a regularidade no formato e tamanho das dendritas.

Para a amostra 1D demonstrada na figura 32, observa-se grãos maiores e grãos menores no centro, resultado da laminação 35% de redução de área (C) e do tratamento térmico de alívio das tensões resultantes (D)

Figura 31 – Amostra 1A. Ataque HNO_3 . 1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46 % Pt).

Figura 32 - Amostra 1D. Ataque FeCl_3 .
1 (97,99% Cu-1,55% Ni-0,46% Pt).

Figura 33 – Amostra 1G. Ataque FeCl_3 .
1 (97,99 % Cu - 1,55 % Ni - 0,46 % Pt).

Para a amostra 1G, demonstrado na figura 33, observa-se a microscopia óptica da amostra 1G como resultado dos diversos tratamentos termomecânicos e tratamento térmico final de envelhecimento a 698 K por 6h. Não houve grandes variações em relação a amostra 1F.

6.7.3 Amostra 2 (99,33 % Cu - 0,23 % Ni - 0,43 % Pt)

Na figura 34, observa-se a micrografia da amostra 2C (laminada com redução de área de 35%), grãos alongados devido à conformação mecânica e grãos direcionados no sentido da laminação.

Figura 34 – Amostra 2C. Ataque HNO_3 .
2 (99,33% Cu-0,23% Ni-0,43% Pt).

Para a amostra 2E, demonstrada na figura 35, observa-se os grãos mais alongados em relação à amostra 2C. Grãos mais alongados em relação à amostra 2C devido a maior redução de área.

6.7.4 Amostra 3 (98,01% Cu – 0,48% Ni – 1,51% Pt)

Para o lingote 3F, demonstrado na figura 36 observa-se o resultado dos diversos tratamentos termomecânicos e tratamento térmico final de 658 K por 6 h.

Observa-se na figura 37, microscopia óptica da amostra 3G como resultado dos diversos tratamentos termomecânicos e tratamento térmico final de envelhecimento a 698 K por 6h.

6.7.5 Amostra 4 (98,31% Cu - 1,12 % Ni - 0,58 % Sn)

Observa-se na figura 38, amostra 4F, o resultado dos diversos tratamentos termomecânicos e tratamento térmico final de envelhecimento a 653 K por 6h.

6.7.6 Amostra 5 (98,79 % Cu – 0,57 % Ni - 0,65 % Sn)

Observa-se na figura 39, o resultado dos diversos tratamentos termomecânicos e tratamento térmico final de envelhecimento a 653 K por 6h para a amostra 5F. Apesar deste refino nos grãos, a amostra tratada termicamente 5G (tratamento térmico final de envelhecimento a 698 K por 6h) observada na figura 40, demonstrou melhor dureza Vickers e melhor condutividade elétrica que o tratamento térmico (F) e da composição química sobre a amostra 5.

Houve uma considerável diferença visual no tamanho dos grãos para as amostras 5G e 5F, devido à diferença de temperatura de envelhecimento de 698 K e temperatura de envelhecimento de 653 K respectivamente.

Figura 39 - Amostra 5F. Ataque FeCl_3 .
5 (98,79% Cu–0,57% Ni–0,65% Sn).

Figura 40 – Amostra 5G. Ataque H_3PO_4 .
5 (98,79% Cu–0,57% Ni–0,65% Sn).

Obteve-se como resultados de medida de dureza Vickers 679,97 MPa para a amostra 5F e 722,43 MPa para a amostra 5G.

Obteve-se para a amostra 5F 34,0 %IACS de condutividade elétrica e 36,0 % IACS para a amostra 5G.

6.7.7 Amostra 6 (98,39% Cu – 0,46 % Ni – 1,16 % Sn)

Observa-se na figura 41 a amostra 6G (tratamento térmico final de 698 K por 6 h). na figura 42 a amostra 6F (tratamento térmico final 653 K por 6h).

Figura 41 – Amostra 6G. Ataque FeCl_3 .
6 (98,39% Cu–0,46% Ni–1,16% Sn).

Figura 42 - Amostra 6F. Ataque FeCl_3 .
6 (98,39% Cu–0,46% Ni–1,16% Sn).

Observa-se, visualmente, a amostra 6F com grãos ligeiramente mais finos em relação à amostra 6G. Este fato, gerou uma dureza Vickers de 817,27 MPa e condutividade elétrica de 34,0 %IACS para a amostra 6F e para a amostra 6G dureza Vickers 715,90 MPa e condutividade elétrica de 26,0 %IACS.

7 – CONCLUSÕES

1 - O Ni provocou o refinamento de grãos contribuindo com aumento da resistência mecânica das ligas estudadas.

2 - As modificações microestruturais ocorridas nos processos de deformação contribuíram para o aumento da resistência mecânica, e em geral, proporcionaram queda nas medidas de condutividade elétrica.

3 - Para o Cu eletrolítico (O), a seqüência de tratamentos termomecânicos mostrou-se eficiente até o tratamento (E) onde se obteve dureza Vickers de 1248,67 MPa e condutividade elétrica de 95 % IACS. De acordo com estes resultados, não há necessidade de posterior tratamento térmico para melhoria das propriedades.

4 - Para as amostras 2, a seqüência de tratamentos termomecânicos mostrou-se eficiente em relação a dureza Vickers até o tratamento (C) onde se obteve dureza Vickers de 966,0 MPa e condutividade elétrica de 15,6 % IACS. De acordo com estes resultados, não há necessidade de tratamentos termomecânicos posteriores para melhoria das propriedades. Este efeito foi provocado pela baixa quantidade de Ni relativamente a Pt.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização dos precipitados das amostras tratadas termomecânicamente, por intermédio de microscopia eletrônica de transmissão.
- Estabelecer relações entre condutividade elétrica e dureza Vickers, comparando os sistemas Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SIMPSON, B. L. **Development of the metal castings industry**. American Foundry-men's Association, Chicago, 1948.
- [2] REMY, A.; GAY, M.; GONTHIER, R. **Materiais**. ed Hemus Ltda. p 190 a 214. São Paulo. 1994
- [3] CEBRACO - Centro brasileiro de informação do cobre - Adolpho Braunstein, capítulos 1 a 10 – São Paulo, 1973.
- [4] RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. ed Hemus. São Paulo, SP. 1988. p 189.
- [5] Advanced Materials Technology / International 1990. ed. Greville B. Brook; SPG. Publications issn 0957-4778s
- [6] SANTIAGO, A. V.; PEREIRA, R. L. **Metais não ferrosos e suas ligas**. São Paulo, USP-EESC, 1975, p 27-52
- [7] PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estrutura metálica**. IPT. São Paulo SP. 1993. p 110 e 490 a 516.
- [8] JESUS, S. L. **Desenvolvimento e caracterização da liga Cu-Ni-Be para fins eletro-eletrônicos**. 2000. Tese (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [9] Revista metalurgia e materiais 561 - vol 61 - novembro 2005 p 620 Revista ABM. <www.abmbrasil.com.br>
- [10] DUNLEVEY, F. **Guide to beryllium copper**, WELDING & FABRICATION, march 1989, p. 83-84.
- [11] Notas de aula: **Fundamentos de ciência e engenharia de materiais**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP - Prof Dr. André Paulo Tschiptschin.
- [12] JOHNSON W.; MELLOR P. B. **Engineering plasticity**, Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester, West Sussex, England, 1985.
- [13] MIKI, M.; OGINO, Y.; **Effects of Co, Ni and Ti additions on the cellular precipitation in Cu₂% Be alloy**. MATERIALS TRANSACTIONS JOM, march, 1994, 161-167. v
- [14] ELDRUP, M.; SIGH. B.N.; **Influence of composition, heat treatment and neutron irradiation on the electrical conductivity of copper alloys**, JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, p.1022-1027, 1998.
- [15] VAN VLACK, L. H.; **Princípios de ciência dos materiais**. 4ª edição. ed Campus. 1979.

- [16] SICILIANO, F. Jr. **Estudo comparativo entre a recristalização do nióbio puro e da liga Nb-1% Zr**. São Paulo, 1993. Tese (mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [17] DOHERTY, R.D. The deformed state and nucleation of recrystallization of metallic. Met. Sci., 8 : 132-42, 1974.
- [18] PADUA, C. G., **Estudo cristalográfico da deformação plástica em monocristais de Cu**. Tese (doutorado). UNICAMP. 1989.
- [19] MONTEIRO, W. A. **Segregação e difusão de defeitos induzidos por radiação em ligas binárias de cobre**. 1984. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.
- [20] COTTERILL, P.; MOULD, P. R. **Recrystallization and grain growth in metals**. London, Surrey University Press, 1976.
- [21] SANDIM, H. R. Z. **Heterogeneidades de deformação: uma visão microscópica**. Departamento de Engenharia e Materiais DEMAR-FAENQUIL CEP 12600-000 Lorena SP
- [22] COTTERILL, P. & MOULD, P. R.; **Recrystallization and grain growth in metals**. London, Surrey University Press, 1976.
- [23] PADILHA, A. F.; **Materiais de engenharia microestrutura e propriedades**. São Paulo. edit. Hemus; 1997.
- [24] PADILHA, A. F. **Encruamento, recuperação e recristalização de ligas contendo dispersão de precipitados**. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Jan 1989 (Publicação IPEN-244).
- [25] CHIAVERINI, V.; **Tecnologia mecânica estrutura e propriedades das ligas metálicas**. Vol. I 2ª edição p 134 a 151.
- [26] GUHA, A , **Development of a high-strength, high conductivity Cu-Ni-Be Alloy, high Conductivity Copper and Aluminum Alloys**. ed. E. Ling and P. W. Taubenblat, TMS – AIME Publications, 1984, p. 133-145.
- [27] COTTERILL, ALAN H.; **Introduction to Metallurgy**. London: Edward Arnold (Publishers) Ltd., 1975. cap. 1, 8, 13 e 14.
- [28] COUTINHO, T. A. **Metalografia de não-ferrosos**. ed Edgard Blucher Ltda, 1980.
- [29] GOSH, G., KIYAKE, J., FINE, M. E.; “The Systems-Based Design of High-Strength, High-Conductivity Alloys”, JOM, Mar., 1997, p.56-60.

- [30] CRAIG F. BOHREN DONALD R. Huffman, ***Absorção e espalhamento de luz através de partículas pequenas***, Nova Iorque, Wiley, p. 4. 1998.
- [31] ROSSITER, P. L. ***The electrical resistivity of metals and alloys***, Cambridge, U.K.; Cambridge University press, 1987.
- [32] MOTT, N., JONES, F. H. ***The theory of the properties of metals and alloys***, 1958, Dover Publications, Inc, New York, Inc, London. 1943, p. 312-286.
- [33] (ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS), 1975, Part 44, Metallic Materials For Thermostats And For Electrical Resistance, Heating, And Contacts. p 249-251.
- [34] AMBROZIO FILHO; F. PADILHA, A. F. ***Técnicas de análise microestrutural***. Brasil, ed Hemus. 1985
- [35] BOTTA, W. J. F.; Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais. 2002. ABM.
- [36] HAESSNER, F. ***Systematic survey and basic problems of recrystallization***. In: HAESSNER, F. Recrystallization of metallic materials. 2 ed. Stuttgart, Dr. Rieder Verlag. 1978, p. 1-10.
- [37] VILLARS P., PRINCE A., OKAMOTO H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams. Vol 8 ASM Internacional. The Materials Information Society. p 9820, 9786
- [38] CALLISTER JÚNIOR, W. D. ***Ciência e engenharia dos materiais***. 5 ed. Londres, LTC - Livros técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
- [39] VOORT V. ***Metallography, principles and practice***. USA, McGraw-Hill Book Company. 1984. p. 622-627.
- [40] METTALS HANDBOOK. eight edition. American Society for Metals. vol 7.
- [41] Manual Buelher Operation and Maintenance Instructions. USA. p 26-33.
- [42] CURCIO, I. F. ***O comportamento de ligas de cobre e ligas de alumínio no meio-ambiente, problemas de corrosão e na condutividade elétrica***. 1995. Tese (mestrado) – Universidade Mackenzie, São Paulo – SP.
- [43] ROTEM A., SHECHTAN, D., ROSEN A.; Metallurgical transactions A, vol 19 A, sept. 1988, p 2279-2285.
- [44] NORDHEHEIM V. L. Ann. Phys., 5 (1931), p. 642. A. Deruytere: ATB Metallurgie, 1977, vol. 17, p 7333-736.

- [45] TIGEOT, J.; Ver. Met., 1967, vol. 64, p. 773-784
- [46] WILHELM W.; Mat. Sci. Eng., 1981, vol 48, p. 91-106.
- [47] BROWN, L. M. ***Precipitation and dispersion hardening***, Proc. Of The Strangth of Metals and Alloys, Aachen, W. Germany, Aug. 1979.
- [48] HONEYCOMB, R. W. K.; ***The plastic deformation of metals***, Second Edition, ed Edward Arnold, London, 1985.
- [49] FELBECK, D. K. ***Introdução aos mecanismos de resistência mecânica***, 1968.
- [50] MONTEIRO, W. A.; COSANDEY, F.; BANDARU, P.; ***The effect of thermo mechanical treatment on the microstructure of a Cu-Ni-Be alloy***, THERMEC'97, Australia, jul 1997.
- [51] NOGUEIRA, R. A. ***Estudo da segregação e da homogeneização na liga Cu-50%Ni: influência da deformação e da recristalização na homogeneização***. 1995. Tese (doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo.

TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO

Resumo

EVOLUTION OF THE PRECIPITATION IN Cu-Ni-Pt ALLOYS AFTER THERMOMECHANICAL TREATMENTS

L. C. E. Silva, W. A. Monteiro.

Material Science Fórum – Aveiro – Portugal 2005.

Trabalhos Completos

EFFECT OF THERMOMECHANICAL TREATMENT IN THE HARDNESS AND CONDUCTIVITY IN THE ALLOYS OF THE Cu-Ni-Pt AND Cu-Ni-Sn

Elias da Silva, L. C.; Monteiro W. A., Sartorelli, M. H. L.

CBECiMat 2006, Foz do Iguaçu / PR de 15 a 19 de nov. de 2006.

MICROSTRUCTURAL ANALYSIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF
Cu-Ni-Pt ALLOY FOR ELECTRIC DEVICES

L. C. E. Silva, W. A. Monteiro.

XX CSBMM - Congresso Brasileiro da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise - 28 a 31 de agosto de 2005, Águas de Lindóia / SP

TRABALHOS PUBLICADOS

THE CHARACTERIZATION OF MnS PARTICLES PRECIPITATION IN THE Fe-3%Si STEEL DURING THERMOMECHANICAL PROCESSING

Rodriguez, V. A.; Monteiro, W. A.; Silva, M. A .S. Ferreira, N.A. M.; Silva, L.C.E.
CBECiMat 2006, Foz do Iguaçu / PR de 15 a 19 de nov. de 2006.

SINTERING OF AISI M 3:2 HIGH SPEED STEEL – PART II

Araújo Filho O. O.; Neves, M. D. M.; Oliveira, E. E.; Elias da Silva, L. C.;
Salgado, L.; Ambrozio Filho, F.

Material Science Fórum – Aveiro – Portugal 2005.

OBTENCIÓN DE TETRACLORETO DE CIRCONIO POR LA TÉCNICA DE CLORACIÓN EN LECHO FLUIDISADO

Seo; Souza; Silva; Andreoli; Paschoal

Revista Internacional Informacion Tecnologica - Chile, 04/1996

PRECIPITACION KINECTICS OF MANGANESE SULFIDE DURING HOT DEFORMACION

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Saliba

The IEEE - Internacional Magnetics Conference

Seattle, Washington-USA de 9 à 12/04/1996

COMPARISION BETWEEN PRECIPITATION KINECTICS OF MANGANESE SULFIDE DURING HOT COMPRESSION PROCESS WITH ONE AND TWO HOLDING TIME IN GRAIN-ORIENTED ELECTRICAL STEEL

Rodrigues; Monteiro; Saliba; Ferreira; Silva

SMM - Soft Magnetic Materials - Grenoble - France, September 24-26/1997

THE RELATIONSHIP BETWEEN THE MANGANESE SULFIDE PRECIPITATION DURING HOT COMPRESSION PROCESS WITH ONE AND TWO HOLDING TIME IN GRAIN ORIENTED ELECTRICAL STEEL

Rodrigues; Monteiro; Saliba; Ferreira; Silva

XVI Meeting of the Brazilian Society for Electron Microscopy

Caxambú (MG) September 1-5/1997

TRANSMISSON ELECTRON MICROSCOPY IN THE MICROSTRUCTURE STUDY OF ELECTRICAL STEEL Fe-3% Si

Rodrigues; Monteiro; Silva; Ferreira; Silva

Electron Microscopy 1998 – Cancun – Mexico, 31 august to 4 september 1998

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY IN THE MICROSTRUCTURE STUDY OF ELECTRICAL STEEL Fe-3% Si

Rodrigues; Monteiro; Silva; Ferreira; Silva

VI Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas Associadas À Pesquisa de Materiais - Águas de Lindóia – SP 25 à 27 de Outubro de 1998

TIME EFFECT OF MnS PARTICLES PRECIPITATION IN THE Fe-3% Si STEEL DURING THERMOMECHANICAL PROCESSING

Rodriguez; Monteiro; Ferreira; Silva
Recrystallization'99 (JIMIS-10)

The Fourth Internacional Conference on Recrystallization and Related Phenomena Tsukuba , Japan – July 13 – 16/1999.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAL DE UMA LIGA Cu-Be-Ni PARA FINS ELETROELETRÔNICOS

Jesus; Monteiro; Silva

14^o CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
São Pedro – SP – 03 a 06 de dezembro de 2000

ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF Cu-Ni-Be ALLOY FOR ELECTRONIC DEVICES

Jesus; Monteiro; Silva

VII Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica
Santos - SP - 13 à 16 de Outubro de 1999

ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO AÇO MARAGING 400 APÓS TRATAMENTO TÉRMICO E TERMOMECÂNICO

Padial; Monteiro; Andrade; Silva

14^o CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
São Pedro – SP – 03 a 06 de dezembro de 2000

AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SOLUBILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE MnS NO AÇO Fe-3%Si POR MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Saliba; Cunha

Congresso de Microscopia Eletrônica - Caxambú, MG de 31/08 à 03/09 1993

EFEITO DO TEMPO DE PRECIPITAÇÃO DA PARTÍCULA DE MnS DURANTE DEFORMAÇÃO A QUENTE POR MET

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Saliba; Cunha

Universidade Federal de São Carlos, SP de 26 à 28/10/1994

ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS DE MNS DURANTE ENSAIO DE COMPRESSÃO A QUENTE

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Cunha; Saliba

11^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
Águas de São Pedro, SP de 11/12 à 14/12/1994

OBTENÇÃO DE TETRACLORETO DE ZIRCÔNIO PELA TÉCNICA DE CLORAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO

Seo; Souza; Silva; Andreoli; Paschoal

11^o CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
Águas de São Pedro, SP de 11/12 à 14/12/1994

INFLUÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO DO MnS NA LIGA Fe-3%Si APÓS ENSAIOS DE COMPRESSÃO A QUENTE

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Cunha; Saliba

49° ABM Associação Brasileira de Metais - 25 à 27 de Outubro de 1994 São Paulo, SP

ESTUDO DO CRESCIMENTO DE GRÃO E DA PRECIPITAÇÃO DE MnS EM AÇOS Fe-3%Si DURANTE DEFORMAÇÃO A QUENTE

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Saliba; Cunha

50° ABM Associação Brasileira de Metais - São Pedro, SP de 01 à 04 /08/ 1995

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE PARTÍCULAS DE MnS NA LIGA Fe-3%Si APÓS ENSAIO DE COMPRESSÃO A QUENTE

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Saliba

3° Conferência Interamericana sobre Microscopia Eletrônica

15° Encontro da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica

Caxambú, MG de 02 à 06/09/1996

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DA PARTÍCULA DE MnS APÓS ENSAIO DE COMPRESSÃO À QUENTE COM DOIS PASSES DE DEFORMAÇÃO

Rodrigues; Monteiro; Saliba; Ferreira; Silva; Cunha

51° Congresso Anual da ABM (Associação Brasileira de Metais)

Porto Alegre RS - 5 à 9/08/1996

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE ENSAIO E TEMPO DE ENCHARQUE NO TAMANHO DE GRÃO E NA PRECIPITAÇÃO DE MnS NO AÇO Fe3%Si APÓS ENSAIO DE COMPRESSÃO A QUENTE COM DOIS PASSES DE DEFORMAÇÃO

Rodrigues; Monteiro; Ferreira; Silva; Saliba; Cunha

12° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

Águas de Lindóia, SP de 8 à 11/12/1996

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DA PARTÍCULA DE MnS APÓS ENSAIO DE COMPRESSÃO A QUENTE COM DOIS PASSES DE DEFORMAÇÃO

Rodrigues; Monteiro; Saliba; Ferreira; Silva; Cunha

Revista de Engenharia Mackenzie - Ano LXXVII – nº 172 – 09/1997

Trabalho apresentado no 51° Congresso ABM – Porto Alegre – RS

EFEITO DO TEMPO DE PRECIPITAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE MnS NO AÇO Fe-3% Si DURANTE PROCESSAMENTO TERMOMECÂNICO

Rodrigues; Monteiro; Saliba; Ferreira; Silva

53° Congresso ABM - Belo Horizonte – MG - Setembro 1998

KINETICS BETWEEN PRECIPITATION KINETICS OF MANGANESE SULFIDE DURING HOT COMPRESSION PROCESS WITH ONE AND TWO HOLDING. TIME IN GRAIN- ORIENTED ELECTRICAL STEEL

Journal de Phisique IV – Junho/1988 - www.webofscience.com