

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA FABRICAÇÃO DE
CONTATOS ELÉTRICOS Ag-30WC POR SINTERIZAÇÃO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DE GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA MECÂNICA

EDUARDO FURUKAWA

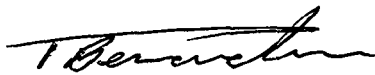
FLORIANÓPOLIS, JUNHO DE 1996

ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA FABRICAÇÃO DE
CONTATOS ELÉTRICOS Ag-30WC POR SINTERIZAÇÃO

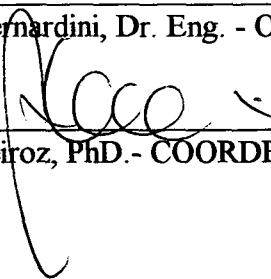
EDUARDO FURUKAWA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA MECÂNICA



Prof. Pedro A. N. Bernardini, Dr. Eng. - ORIENTADOR

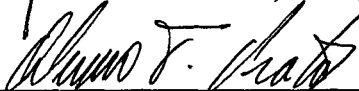


Prof. Abelardo Alves de Queiroz, PhD.- COORDENADOR DO CURSO

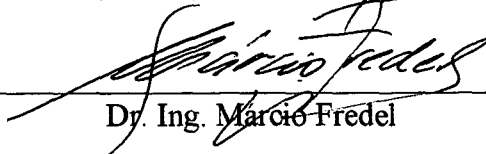
BANCA EXAMINADORA



Prof. Aloisio Nelmo Klein, Dr. Ing.



Prof. Alvaro Toubes Prata, PhD.



Dr. Ing. Marcio Fredel

Aos meus pais:

Ivao e Kaioko

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Pedro Amedeo Nannetti Bernardini pela sensata orientação no desenrolar deste trabalho;
- À Degussa S.A. pelo apoio financeiro e logístico;
- Ao CNPq pela bolsa de estudo;
- Ao Dr. Paulo V. P. Marcondes pela ajuda intelectual e ao Prof. Jorge H. Echude pelos conselhos e sugestões;
- Aos alunos de graduação: Leandro Rocco Nunes, Sandro Tomas Martins pelo apoio dado durante a realização dos experimentos;
- Aos meus amigos João Batista R. Neto, Paulo Borges, Adriano M. Bernardin, Antonio Eduardo Martinelli, Rui Gobbi, Roberto Binder que direta ou indiretamente me incentivaram durante todo o tempo em que durou este mestrado;
- Ao meu falecido tio Jorge Satomi Matsuyama.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | VIII |
| LISTA DE TABELAS..... | XI |
| LISTA DE SIMBOLOS..... | XII |
| RESUMO..... | XIV |
| ABSTRACT..... | XV |
| 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... | 1 |
| 2. MATERIAIS PARA CONTATOS ELÉTRICOS..... | 3 |
| 2.1 MODOS DE FALHA DO CONTATO ELÉTRICO..... | 4 |
| 2.1.1 ARCO VOLTAICO..... | 4 |
| 2.1.2 OXIDAÇÃO..... | 5 |
| 2.1.3 SOLDAGEM..... | 6 |
| 2.1.4 PÔNTE DE FUSÃO..... | 6 |
| 2.2 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS PARA CONTATO ELÉTRICO..... | 7 |
| 2.2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA..... | 7 |
| 2.2.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS..... | 7 |
| 2.2.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS..... | 8 |
| 2.2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS..... | 8 |
| 2.3 MATERIAIS ELEMENTARES PARA CONTATO ELÉTRICO..... | 9 |
| 2.3.1 PRATA..... | 9 |
| 2.3.2 COBRE..... | 9 |
| 2.3.3 OURO..... | 10 |
| 2.3.4 ALUMÍNIO..... | 10 |
| 2.3.5 TUNGSTÊNIO, MOLIBDÊNIO E CARBETO DE TUNGSTÊNIO..... | 11 |
| 3. ROTAS DE PROCESSAMENTO DE CONTATOS ELÉTRICOS VIA METALURGIA DO PÓ..... | 12 |
| 3.1 TIPOS DE ROTAS DE PROCESSAMENTO PARA CONTATO ELÉTRICO..... | 13 |
| 3.1.1 INFILTRAÇÃO..... | 13 |
| 3.1.2 COMPACTAÇÃO / SINTERIZAÇÃO..... | 13 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.3 COMPACTAÇÃO / SINTERIZAÇÃO / RECOMPACTAÇÃO | 14 |
| 3.1.4 COMPACTAÇÃO / SINTERIZAÇÃO / EXTRUSÃO | 14 |
| 3.1.5 PRÉ-OXIDAÇÃO / PRÉ-SINTERIZAÇÃO / EXTRUSÃO | 14 |
| 3.1.6 CO-PRECIPITAÇÃO | 15 |
| 3.2 TIPOS DE CONTATOS ELÉTRICOS | 16 |
| 4. MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO | 18 |
| 4.1 SINTERIZAÇÃO MONO-COMPONENTE | 18 |
| 4.2 SINTERIZAÇÃO MULTI-COMPONENTE | 20 |
| 4.2.1 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA | 20 |
| 4.2.2 INFILTRAÇÃO | 28 |
| 4.2.3 SINTERIZAÇÃO ATIVADA | 29 |
| 4.3 REOFUNDIÇÃO | 31 |
| 5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 32 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE Ag E WC | 32 |
| 5.2 MOAGEM DO PÓ DE WC | 35 |
| 5.3 RECOBRIMENTO DO PÓ DE WC COM Ni | 38 |
| 5.4 MISTURA DOS PÓS | 38 |
| 5.5 COMPACTAÇÃO | 39 |
| 5.6 SINTERIZAÇÃO | 40 |
| 5.7 RECOMPACTAÇÃO | 40 |
| 5.8 MEDIÇÃO DA POROSIDADE RESIDUAL | 41 |
| 5.9 CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO | 42 |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 43 |
| 6.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE WC _g NA Ag | 43 |
| 6.1.1 SINTERIZAÇÃO SOB ATMOSFERA DE H ₂ | 44 |
| 6.1.2 SINTERIZAÇÃO SOB VÁCUO | 45 |
| 6.1.3 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE WC _g | 46 |
| 6.1.4 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO | 46 |
| 6.1.5 INFLUÊNCIA DA RECOMPACTAÇÃO | 50 |

| | |
|--|-----------|
| 6.2 COMPARAÇÃO DE ROTAS DE PROCESSAMENTO | 52 |
| 6.2.1 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL..... | 52 |
| 6.2.2 SINTERIZAÇÃO ATIVADA COM Ni..... | 53 |
| 6.2.3 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA..... | 53 |
| 6.2.4 SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA..... | 54 |
| 6.3 AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA | 58 |
| 6.3.1 SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA COM PATAMAR DE 20 MIN. . | 59 |
| 6.3.2 SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA SEM PATAMAR..... | 62 |
| 6.3.3 INFLUÊNCIA DO WC _g NA SINTERIZAÇÃO..... | 64 |
| 6.3.4 INFLUÊNCIA DO WC _{f₅} NA SINTERIZAÇÃO..... | 65 |
| 6.3.5 INFLUÊNCIA DO WC _{f₂₀} NA SINTERIZAÇÃO..... | 66 |
| 6.3.6 COMPARAÇÃO DAS DENSIFICAÇÕES NA SINTERIZAÇÃO COM WC REVESTIDO COM Ni..... | 68 |
| 7. CONCLUSÕES | 72 |
| 8. SUGESTÕES | 73 |
| ANEXO 1: MECHANICAL ALLOYING | 74 |
| ANEXO 2: RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS | 78 |
| BIBLIOGRAFIA | 86 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| FIGURA 1: Descrição do problema da sinterização do contato elétrico Ag-30WC | 2 |
| FIGURA 2: Operações de ligar, conduzir e romper um contato elétrico por pressão | 4 |
| FIGURA 3: Imagem de um contato formado entre partículas durante a sinterização (GERMAN, 1984) | 18 |
| FIGURA 4: Mecanismos de transporte de massa na área de contato entre partículas (THÜMMLER, et al, 1993) | 19 |
| FIGURA 5: Seqüência de estágios da sinterização com fase líquida (GERMAN, 1985) | 21 |
| FIGURA 6: Densificação durante as 3 etapas da sinterização com fase líquida (GERMAN, 1984) | 22 |
| FIGURA 7: Ângulo de contato formado entre as interfaces das fases líquida e sólida | 23 |
| FIGURA 8: Ângulo diédrico (GERMAN, 1985) | 25 |
| FIGURA 9: Efeito do ângulo diedral sobre a fase líquida na intersecção de 3 grãos sólidos e sobre a relação de energia $\gamma_{ss} / \gamma_{sl}$ (GERMAN, 1985) | 25 |
| FIGURA 10: Influência da solubilidade na sinterização com fase líquida nos sistemas Fe-Cu (com solubilidade) e W-Cu (sem solubilidade) (GERMAN, 1984) | 26 |
| FIGURA 11: Densificação ou expansão dependendo da relação de solubilidade (GERMAN, 1985) | 27 |
| FIGURA 12: Sinterização com fase líquida permanente (composição nominal = Cp) ou transiente (composição nominal = Ct) em uma mistura binária de pós (THÜMMLER, et al, 1993) | 27 |
| FIGURA 13: Seqüência do processo de infiltração (GERMAN, 1985) | 28 |
| FIGURA 14: Efeito da adição de ativadores na sinterização do W (GERMAN, 1984) | 30 |
| FIGURA 15: Distribuição granulométrica do pó de Ag | 33 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 16: Morfologia do pó de Ag analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV)..... | 33 |
| FIGURA 17: Distribuição granulométrica do pó de WC..... | 34 |
| FIGURA 18: Morfologia do pó de WC feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV)..... | 34 |
| FIGURA 19: Distribuição granulométrica do pó de WC moído por 5 min. | 36 |
| FIGURA 20: Morfologia do pó de WC moído por 5 min. feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV)..... | 36 |
| FIGURA 21: Distribuição granulométrica do pó de WC moído por 20 min. | 37 |
| FIGURA 22: Morfologia do pó de WC moído por 20 min. feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV)..... | 37 |
| FIGURA 23: Ciclo de sinterização | 40 |
| FIGURA 24: Influência da quantidade de WCg na porosidade à verde | 46 |
| FIGURA 25: Influência do WCg na porosidade sinterizada: (a) sinterização sob atmosfera de H ₂ e; (b) sinterização sob vácuo..... | 47 |
| FIGURA 26: Influência do WCg na densificação: (a) sinterização sob atmosfera H ₂ e; (b) sinterização sob vácuo | 47 |
| FIGURA 27: Influência da atmosfera na sinterização da Ag pura | 48 |
| FIGURA 28: Influência da atmosfera na sinterização Ag-15WCg | 49 |
| FIGURA 29: Influência da atmosfera na sinterização Ag-30WCg | 49 |
| FIGURA 30: Densificação das amostras após a recompactação | 50 |
| FIGURA 31: Síntese dos melhores resultados de cada rota de processamento via sinterização | 56 |
| FIGURA 32: Influência do tipo de WC na sinterização sob alta temperatura (1075 °C) e na recompactação a 750 MPa..... | 57 |
| FIGURA 33: Ciclo de sinterização: (a) com patamar de 20 min. e; (b) sem patamar..... | 58 |
| FIGURA 34: Densificação das amostras sinterizadas por 20 min. | 61 |
| FIGURA 35: Densificação das amostras sinterizadas sem patamar..... | 64 |
| FIGURA 36: Influência do WCg na sinterização..... | 65 |
| FIGURA 37: Influência do WC _{f5} na sinterização | 66 |
| FIGURA 38: Influência do WC _{f20} na sinterização | 67 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 39: Comparação das densificações obtidas após a sinterização com WC de diferentes tamanhos de partícula e revestido com Ni | 68 |
| FIGURA 40: Porosidades residuais medidas após a sinterização à alta temperatura | 69 |
| FIGURA 41: Resultado final desta dissertação | 70 |
| FIGURA 42: Micrografias das amostras (100X) sinterizadas com: (a) WC _g e; (b) WC _{gNi} | 70 |
| FIGURA 43: Micrografias das amostras (100X) sinterizadas com: (a) WC _{f₅} e; (b) WC _{f₅Ni} | 71 |
| FIGURA 44: Micrografias das amostras (100X) sinterizadas com: (a) WC _{f₂₀} e; (b) WC _{f₂₀Ni} | 71 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1: Propriedades físicas dos materiais para contatos elétricos (LIDE, 1994)..... | 16 |
| TABELA 2: Principais tipos de contatos elétricos (METALS HANDBOOK - 9th Edition, 1984)..... | 17 |
| TABELA 3: Análise granulométrica dos pós de Ag e WC..... | 32 |
| TABELA 4: Análise granulométrica dos pós de WC moídos | 35 |
| TABELA 5: Sinterização a 930°C, 20 min. sob H ₂ | 44 |
| TABELA 6: Sinterização a 930°C, 20 min sob vácuo..... | 45 |
| TABELA 7: Sinterização convencional..... | 52 |
| TABELA 8: Sinterização ativada com Ni..... | 53 |
| TABELA 9: Sinterização com fase líquida da amostra 63Ag-7Cu-30WCg..... | 54 |
| TABELA 10: Sinterização sob alta temperatura..... | 55 |
| TABELA 11: Síntese dos melhores resultados das 4 rotas de processamento..... | 55 |
| TABELA 12: Sinterização a 960 °C por 20 min..... | 59 |
| TABELA 13: Sinterização a 1000 °C por 20 min..... | 59 |
| TABELA 14: Sinterização a 1075 °C por 20 min..... | 59 |
| TABELA 15: Sinterização a 1150 °C por 20 min..... | 60 |
| TABELA 16: Síntese das densificações das sinterizações sob alta temperatura com patamar de 20 min..... | 60 |
| TABELA 17: Sinterização a 960 °C sem patamar..... | 62 |
| TABELA 18: Sinterização a 1000 °C sem patamar..... | 62 |
| TABELA 19: Sinterização a 1075 °C sem patamar..... | 62 |
| TABELA 20: Sinterização a 1150 °C sem patamar..... | 63 |
| TABELA 21: Síntese das densificações das sinterizações sob alta temperatura sem patamar | 63 |

LISTA DE SIMBOLOS

Ag-30WC - contato elétrico à base de Ag com 30% de WC, em peso

ϕ - parâmetro de densificação;

%IACS - medida de condutividade elétrica em % International Annealed Cooper Standard

Pv - porosidade residual da amostra compactada;

Ps - porosidade residual da amostra sinterizada;

Prec - porosidade residual da amostra recompactada;

ρ - massa específica

θ - ângulo de contato

WC - carbeto de tungstênio

WCg - WC sem tratamento;

WCg₀ - WC sem tratamento cuja mistura com Ag foi sinterizada sem patamar;

WCg₂₀ - WC sem tratamento cuja mistura com Ag foi sinterizada com 20 min. de patamar;

WCg_{Ni} - WC revestido com Ni;

WCg_{Ni_0} - WC revestido com Ni cuja mistura com Ag foi sinterizada sem patamar;

WCg_{Ni_20} - WC revestido com Ni cuja mistura com Ag foi sinterizada com 20 min. de patamar;

WCf₅ - WC moído por 5 min.;

WCf_{5_0} - WC moído por 5 min. cuja mistura com Ag foi sinterizada sem patamar;

WCf_{5_20} - WC moído por 5 min. cuja mistura com Ag foi sinterizada com 20 min. de patamar;

WCf_{5Ni} - WC moído por 5 min. e revestido com Ni;

WCf_{5Ni_0} - WC moído por 5 min. e revestido com Ni cuja mistura com Ag foi sinterizada sem patamar;

WCf_{5Ni_20} - WC moído por 5 min. e revestido com Ni cuja mistura com Ag foi sinterizada com 20 min. de patamar;

WCf₂₀ - WC moído por 20 min.;

WCf_{20_0} - WC moído por 20 min. cuja mistura com Ag foi sinterizada sem patamar;

WC_{f20_20} - WC moído por 20 min. cuja mistura com Ag foi sinterizada com 20 min. de patamar;

WC_{f20Ni} - WC moído por 20 min. e revestido com Ni;

WC_{f20Ni_0} - WC moído por 20 min. e revestido com Ni cuja mistura com Ag foi sinterizada sem patamar;

WC_{f20Ni_20} - WC moído por 20 min. e revestido com Ni cuja mistura com Ag foi sinterizada com 20 min. de patamar;

RESUMO

Neste trabalho, desenvolveu-se um estudo sobre diferentes rotas de processamento para a fabricação de contatos elétricos à base de Ag com 30 % em peso de WC por sinterização. O processo de infiltração não foi utilizado porque, com esta fração de WC, o esqueleto pré-sinterizado de WC não tem quantidade suficiente de poros abertos e interconectados para receber 78 % de volume de Ag (70 % em peso). O processo de infiltração é empregado quando a fração em peso de WC é maior que 40% resultando em uma porosidade residual de cerca de 3 %.

Assim, o objetivo central deste trabalho foi o desenvolvimento de rotas de processamento para a fabricação de contatos elétricos à base de Ag com 30 % de WC com porosidade residual menor que 5 %.

Os resultados experimentais demonstraram que sinterizações realizadas abaixo do ponto de fusão da Ag (962 °C) resultaram em contatos elétricos com porosidade residual de cerca de 40 % sendo necessário efetuar a recompactação dos mesmos para se obter amostras com porosidade menor a qual, entretanto, ainda foi maior que 10 %.

A porosidade residual menor que 5 % foi obtida quando se sinterizou as amostras acima da temperatura de fusão da Ag (962 °C), dispensando, inclusive, a etapa de recompactação.

ABSTRACT

This work deals with different processes for silver-based electrical contacts fabrication. The silver-based contacts had 30 wt. % of tungsten carbide: Ag-30WC. The infiltration process was not used because the presintered skeleton formed with 30 wt. % of WC resulted in low pore formation to be impregnated with 70 wt. % of melted silver. The infiltration process is used when the amount of WC is higher than 40 wt. %. Electrical contacts made by infiltration results in low porosity, about 3 %.

Thus, the objective of this work was the process development to fabricate silver-based electrical contacts, Ag-30WC, with less than 5 % porosity.

The experimental results showed that the sintering porosity below the silver melting point (962 °C) was about 40 %. Although the samples were repressed to reduce the porosity; the final values was still higher than 10 %.

Less than 5 % of final porosity was only achieved when the samples were sintered above the silver melting point, with no need for repress.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A energia elétrica percorre no trajeto entre a fonte geradora e o consumidor, uma série de equipamentos ligados entre si, tais como: transformadores, bobinas e dispositivos de comando. Apresentam-se, assim, um elevado número de pontos de ligações cujos elementos atuantes são os contatos elétricos.

Contatos elétricos do tipo Ag-WC são fabricados normalmente pelo processo de infiltração, onde um esqueleto pré-sinterizado de WC é infiltrado com Ag em fusão. O produto assim obtido apresenta baixa porosidade, mas a quantidade máxima de infiltrante é de 60% de Ag, em peso (69% em volume). Além deste limite, não se consegue sinterizar um esqueleto de WC com quantidade suficiente de poros abertos e interconectados para receber o volume de infiltrante. Desta forma, deve-se buscar outras rotas de processamento para a fabricação do contato elétrico formado por 70% Ag, em peso, (78% em volume) com 30% de WC, o qual será denominado como Ag-30WC.

A tentativa de se sinterizar um compactado de Ag-30WC pela rota convencional de sinterização (mistura, compactação, sinterização e recompactação) resultou em um produto com alta porosidade residual de cerca de 10%. Esta porosidade é considerada muito alta porque prejudica a condutividade elétrica do contato elétrico.

O presente trabalho teve por objetivo estudar a viabilidade técnica da fabricação por sinterização de contatos elétricos Ag-30WC que resulte em um produto com porosidade residual inferior a 5% e que seja passível de emprego industrial.

Assim, é apresentado uma revisão bibliográfica abordando as principais características dos materiais para contatos elétricos (capítulo 2), rotas típicas de processamento (capítulo 3) e fundamentos sobre os mecanismos de sinterização (capítulo 4). Posteriormente são apresentados a metodologia e os resultados obtidos no trabalho.

A Figura 1 mostra um compactado de Ag-30WC com 55% de porosidade à verde que, sinterizado por rotas industrialmente empregadas, resulta em um produto com porosidade residual superior a 10 % e o objetivo deste trabalho.

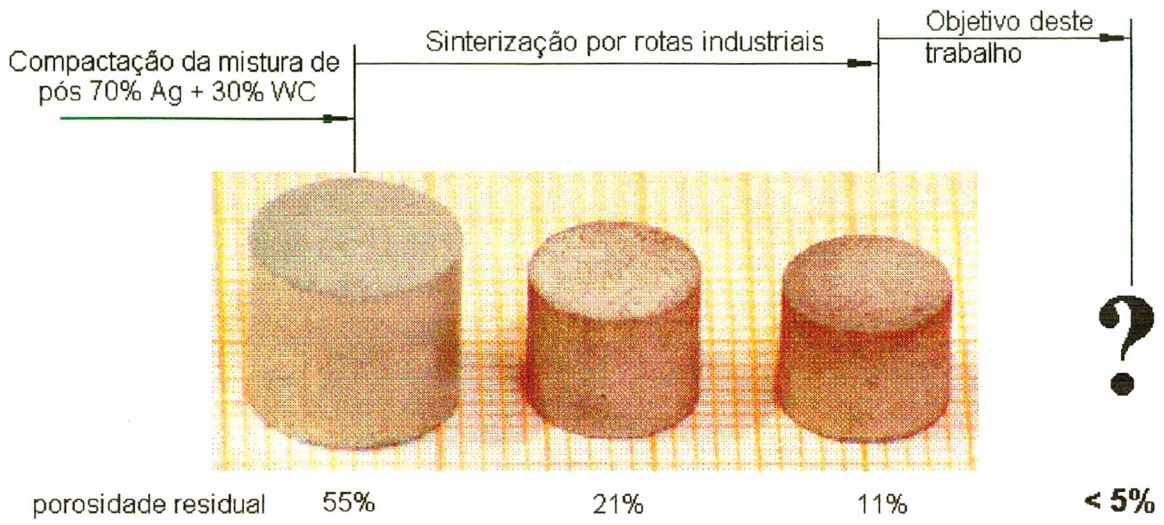


FIGURA 1: Descrição do problema da sinterização do contato elétrico Ag-30WC

2. MATERIAIS PARA CONTATOS ELÉTRICOS

Um material ideal (METALS HANDBOOK-Desk Edition, 1985) para contato elétrico deve ter alta condutividade elétrica para minimizar o aquecimento devido à passagem de corrente; alta condutividade térmica para dissipar o calor gerado pelo arco e pela passagem de corrente elétrica; estabilidade química para evitar a formação de camadas isolantes de óxidos, sulfetos e outros; e alta resistência ao arco voltaico. A força requerida para ligar um contato, deve ser baixa bem como a resistência elétrica de ambos. Os pontos de fusão e de ebulição do material devem ser altos o bastante para minimizar a erosão pelo arco voltaico, a transferência de metal e a soldagem. A dureza deve ser alta para proporcionar boa resistência ao desgaste. A ductilidade deve ser alta o bastante para assegurar fácil fabricação. Finalmente, o custo do contato elétrico deve ser baixo.

Como não existe um metal que tenha todas estas propriedades, uma grande variedade de materiais para contatos elétricos é requerida para se atender às diferentes aplicações a que são submetidos.

A escolha do ponto de vista econômico do material é normalmente um compromisso que deve ser assumido entre a aplicação, as variáveis de processamento dos materiais para a fabricação de contatos elétricos e os custos.

Nas seções subsequentes, serão apresentados:

- Os 4 modos de falha: arco voltaico, oxidação, soldagem e ponte de fusão.
- As propriedades: elétricas e térmicas, químicas e mecânicas.
- As características dos materiais para contatos elétricos: Ag, Cu, Au, Al, W, Mo, WC.

2.1 MODOS DE FALHA DO CONTATO ELÉTRICO

Nos sistemas de ligação elétrica, há duas formas de se efetuar o contato elétrico: por pressão ou por deslizamento.

Um contato elétrico por pressão é composto normalmente por um par de peças sinterizadas montadas sobre suportes, os quais realizam as operações de ligar, conduzir e romper a passagem de corrente elétrica sem movimento relativo entre os pontos de contato, como pode ser visto na Figura 2.

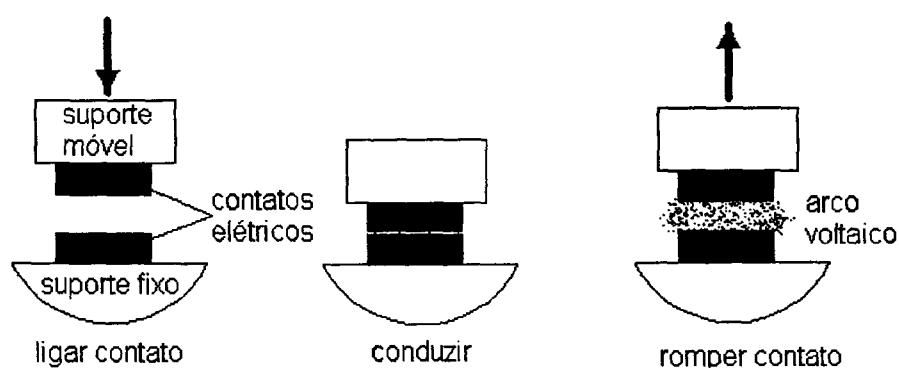


FIGURA 2: Operações de ligar, conduzir e romper um contato elétrico por pressão

Um contato elétrico deslizante difere de um contato elétrico por pressão pelo movimento relativo de um dos pontos de contato em um ângulo perpendicular à superfície de contato. Como resultado, o arco voltaico formado durante as operações de ligar e romper o contato continua existindo durante todo o processo prejudicando as superfícies de ambas as partes do contato.

2.1.1 ARCO VOLTAICO

Exceto para circuitos de tensões elétrica extremamente baixas ou de baixa corrente, o arco voltaico é o maior fator, se não o principal fator, causador de falhas nos pontos de contato.

A temperatura na região central do arco voltaico é da ordem de 6000 °C (SCHMIDT, 1979).

Quando se rompe o contato em um circuito, um arco voltaico é frequentemente formado entre os pares de contato, o qual permanece até que eles se separem por

uma certa distância. Relativamente, arcos menos severos ocorrem quando se liga o contato. O arco causa erosão no contato pelo assoprimento do metal em fusão vaporizando o metal e transformando-o em jatos de íons. Às vezes, o material vaporizado de um contato se condensa no outro, alterando, assim, a configuração superficial de ambos os contatos, o que caracteriza o fenômeno de transferência de massa.

O volume de material (SCHMIDT, 1979) que se desloca, devido à volatilização ou assoprimento, é uma função do metal, do tempo de permanência do arco e da corrente que circula pelo arco voltaico. A equação que permite calcular esse volume é:

$$V = C \int_0^t i dt \quad (1)$$

onde: V = volume de material [mm^3];

C = constante do material: $C = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ mm/As}$ para Ag;

$C = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mm/As}$ para Cu;

i = corrente elétrica de desligamento [A];

dt = intervalo de tempo em que o arco se mantém [s].

Assim, o volume de material transferido não é função da potência desligada mas, diretamente proporcional à corrente. O tempo em que o arco se mantém é uma função do meio no qual este se desenvolve e das medidas tomadas para extingui-lo. O meio em que se desenvolve o arco elétrico pode ser: o ar, um dielétrico ou o vácuo.

2.1.2 OXIDAÇÃO

A oxidação de contatos elétricos pode ser acelerada pelo aquecimento gerado pelo arco voltaico para correntes nominais de até 100 A, trabalhando-se ao ar. Isto é um sério problema porque a maioria dos óxidos metálicos são isolantes elétricos ou semicondutores. O filme de óxido pode facilmente aumentar a resistência de contato. Em circuitos de alta corrente, isto pode causar aquecimento excessivo nos contatos. Em circuitos de baixa corrente ou de baixa tensão, o óxido de filme pode ser tão espesso a ponto de isolar completamente o contato elétrico. Isto acontece mais frequentemente quando o par de contatos elétricos opera em ambientes hostis como, por exemplo, atmosfera poluída industrialmente.

2.1.3 SOLDAGEM

Para fazer com que o par de contatos elétricos tenha maior condutividade, é sempre aplicada uma carga mecânica fazendo com que os contatos trabalhem sob pressão, pois a área de contato (S) tem a seguinte relação:

$$S = \frac{P}{H} \quad (2)$$

onde: S= área de contato;

P= pressão de contato;

H= dureza do material.

Com o aumento da pressão de contato, aumenta-se a área de contato e reduz-se a resistência à passagem de corrente elétrica:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (3)$$

onde: R= resistência;

ρ = resistividade;

L= comprimento;

S= área.

Teoricamente, o número de pontos de contato formados nas superfícies dos contatos elétricos não é maior do que três. Entretanto, estes pontos de contato sofrem deformação elástica ou plástica, resultando no aumento de superfície de contato. Estes pontos estão submetidos a altas densidades de corrente elétrica gerando aquecimento que pode ser alto o suficiente para soldá-los.

2.1.4 PONTE DE FUSÃO

Quando se rompe o contato, a área de contato diminui gradualmente por causa da redução da pressão de contato. Com a repetição contínua de ligar e romper, essa variação de área chega a um estágio onde a densidade de corrente é elevada o bas-

tante para fundir o material da região. Separações contínuas do ponto de contato retiram agora o metal fundido, formando uma ponte de metal fundido. A temperatura da ponte de metal fundido continua a aumentar à medida que o ponto de contato puxa o material. A temperatura pode tornar-se alta o bastante para evaporar o material e finalmente quebrar o circuito.

Este fenômeno de ponte de fusão prejudica a superfície dos contatos e faz evaporar algum material da ponte. Isto geralmente resulta em formação de buracos numa das superfícies e gradual crescimento de material na outra; uma transferência de massa desigual pode, eventualmente, causar erosão em um dos contatos. Além disso, as asperezas superficiais podem engripar o par de contatos e interferir na sua separação mecânica.

2.2 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS PARA CONTATO ELÉTRICO

Os quatro modos de falha discutidos anteriormente determinam as propriedades que um material para contato elétrico deve possuir. As mais importantes estão citadas nas seções a seguir. Na seleção de um material, é necessário chegar se a um compromisso que proporcione propriedades adequadas sem comprometer a qualidade dos componentes como um todo, tais como, segurança, tempo de vida útil e custos.

2.2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Como a condução de eletricidade entre os pares de contato depende somente de uns poucos pontos de contato, quanto maior for a condutividade elétrica menor será a quantidade de calor gerada devido à alta densidade de corrente nesses pontos.

2.2.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Alto ponto de fusão e de ebulição faz diminuir perdas por evaporação causadas pelo arco voltaico. Alta condutividade térmica dissipa o calor rapidamente e extingue o arco. Embora boa condutividade térmica seja desejável, quando o contato está em

serviço, tal condutividade aumenta a dificuldade de se realizar a montagem do contato elétrico por brasagem sobre um suporte.

2.2.3 PROPRIEDADES QUÍMICAS

Materiais para contatos elétricos devem ser resistentes à corrosão para que filmes isolantes (de óxidos e outros componentes) não se formem facilmente quando os contatos elétricos operam em ambientes hostis.

2.2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As maiores cargas aplicadas a um par de contatos elétricos são as forças de fechamento e as de impacto sobre o contato móvel e o estacionário. O movimento relativo entre ambas as superfícies de contato sempre existe durante a formação do contato. Em alguns dispositivos, tais como certos tipos de relés, um movimento de limpeza é propositadamente executado dentro do dispositivo para remover qualquer camada de óxido que possa existir. Entretanto, o atrito gerado produz desgaste. Geralmente, materiais refratários são mais resistentes ao desgaste, mas tem alta resistência elétrica e baixa condutividade térmica. Materiais refratários tem também alta resistência mecânica, que pode ser ou não vantajoso em aplicações de contato elétrico.

2.3 MATERIAIS ELEMENTARES PARA CONTATO ELÉTRICO

Os materiais para contatos elétricos podem ser metais puros ou com elementos de liga, materiais compósitos fabricados via metalurgia do pó ou ligas metálicas oxidadas internamente.

2.3.1 PRATA

Prata, Ag, pura ou na forma de liga, é o material mais empregado em contatos elétricos devido ao seu considerável campo de aplicação (1 a 600 A). Propriedades mecânicas e dureza da Ag pura são melhoradas com a adição de elementos de liga, mas sua condutividade elétrica e térmica são prejudicadas.

Ag tem a mais alta condutividade elétrica e térmica entre todos os metais à temperatura ambiente e, como resultado disto, transmite altas correntes elétrica sem se aquecer excessivamente, mesmo quando as dimensões do contato são pequenas.

Ag é usada no lugar do Cu por causa de sua maior resistência à oxidação ao ar. Em geral, óxido de prata não causa maiores problema, esteja o contato trabalhando ou não. O óxido de prata é decomposto lentamente no aquecimento até 175 °C ou rapidamente a 350 °C, e é facilmente removido pelo arco voltaico.

Ag é vulnerável ao ataque por enxofre ou gases sulfurosos formando uma camada isolante, a qual é prejudicial quando a diferença de voltagem é baixa. A resistência do filme de enxofre diminui com o aumento da temperatura, Ag_2S decompõe-se lentamente a 360 °C e mais rapidamente à alta temperatura.

Sob arco voltaico, Ag pura é facilmente fundida ocasionando a transferência de massa de uma superfície de contato para outra, formando cavidades numa e saliências noutra.

Para muitas aplicações, Ag é muito dúctil para propiciar resistência ao desgaste. A adição de elementos de liga com Cu, Cd, Pt, Pd, Au e outros são efetivos no aumento da dureza e na modificação do comportamento de contato da Ag.

2.3.2 COBRE

Alta condutividade elétrica e térmica, baixo custo e facilidade de fabricação são as principais características para o amplo uso de Cu como material para contato elétri-

co. Sua principal desvantagem é a baixa resistência à oxidação. Em muitas aplicações a queda de tensão imposta pelo filme de óxido é aceitável. Em alguns circuitos interruptores, os contatos trabalham imersos em óleo para evitar oxidação. Em circuitos de potência, onde a oxidação do Cu é problemática, os contatos são freqüentemente revestidos com Ag.

Ao ar, Cu não proporciona resistência ao arco e à soldagem o que pode ser solucionado com a adição de grafite ou tungstênio. Quando se usa atmosfera protetora de hélio, contatos do tipo Cu-CdO se comporta da mesma forma que Ag-CdO. Ligas de Cu são usadas em interruptores de alta corrente sob vácuo.

2.3.3 OURO

Ouro, Au, tem insuperável resistência, entre os metais, à oxidação e ataques de sulfetos.

Embora filmes de óxidos e de sulfetos não se formem sobre o Au, às vezes, depósitos de carbonatos são formados quando contatos elétricos feitos com ouro operam na presença de vapores orgânicos.

A baixa dureza do Au pode ser aumentada com a adição de Cu, Ag, Pd e Pt mas seu uso é restrito para aplicações sob baixa corrente elétrica.

2.3.4 ALUMÍNIO

Devido a sua boa condutividade elétrica, propriedades mecânicas e custo favorável, o Al tem ganho importância como material condutor elétrico. Sua substituição em lugar do Cu se deve as vantagens como densidade, disponibilidade e custos. O Al é mais leve e para a mesma massa e voltagem, conduz mais corrente elétrica.

Para materiais de contato elétrico é usado o Al 1350 devido a sua boa condutividade, 62 %IACS¹, mas é requerido um suporte adicional devido a sua baixa resistência mecânica. Quando se quer mais resistência, usa-se Al 6101, tratado termicamente, mas sua condutividade elétrica é menor: 57 %IACS.

Porém, como material para contato elétrico, Al não é uma boa alternativa devido ao seu óxido ser muito estável. Quando o Al é usado como junção de contato, ele deve ser revestido com Ag, Cu ou Sn.

2.3.5 TUNGSTÊNIO, MOLIBDÊNIO E CARBETO DE TUNGSTÊNIO

A maioria dos contatos de W e Mo são na forma de compósitos com Ag ou Cu. O W tem alto ponto de fusão e de ebulição, 3410 e 5660 °C, respectivamente, e alta dureza, tanto a elevada temperatura como à ambiente. Assim, como material para contato elétrico o W oferece resistência ao desgaste e à erosão por arco voltaico. Sua principal desvantagem é a baixa resistência à corrosão e alta resistência elétrica. Após um curto período de tempo, um filme de óxido se forma na superfície do W resultando no aumento muito alto da sua resistência elétrica de contato. Uma considerável força é necessária para romper este filme de óxido, porém devido a sua fragilidade, um impacto ou alta pressão de contato podem quebrá-lo.

Contatos elétricos feitos com W são usados em chaves e interruptores de alta voltagem e corrente elétrica inferior a 5 A. Em corrente contínua de baixa voltagem, W é sempre usado como polo negativo sendo o positivo o de metal precioso (Ag, Au, Pt, Pd).

Os altos pontos de fusão e de ebulição do Mo, 2610 e 5560 °C respectivamente, são inferiores somente aos do W e do Re. O Mo não é amplamente usado como contato elétrico devido a sua maior oxidação e seu maior desgaste por erosão ao arco em relação ao W. Contudo sua densidade, 10,2 g/cm³ é a metade do W, 19,3 g/cm³, tornando-o vantajoso quando o peso é um fator importante. Além disso, o Mo não é atacado por mercúrio podendo ser usado em chaves de mercúrio.

Nos compósitos Ag-W e Cu-W, a resistência ao desgaste, dureza e condutividade é melhorada quando se usa carbeto de tungstênio (WC) no lugar do W (KOTHARI, 1982).

¹ IACS, International Annealed Cooper Standard, é um valor qualitativo de medição de condutividade elétrica onde o Cu recozido com 3 a 4 % de óxido é usado como referência, ou seja, 100 % de condutividade elétrica.

3.1 TIPOS DE ROTAS DE PROCESSAMENTO PARA CONTATO ELÉTRICO

Para a fabricação de contatos elétricos, são utilizados industrialmente 6 tipos de rotas de processamento (METALS HANDBOOK-Desk Edition, 1985) e que serão descritas nas seções a seguir.

3.1.1 INFILTRAÇÃO

Esta rota de processamento é usada exclusivamente para contatos elétricos à base de metal refratário e de carbetos. Pós de metais refratários ou de carbetos são primeiros misturados na composição desejada, com ou sem a adição de ligantes para propiciar resistência à verde. Depois é realizada a compactação e a sinterização, obtendo-se, assim, um esqueleto pré-sinterizado, o qual deve apresentar poros abertos e interconectados. A Ag ou o Cu em fusão é, então, infiltrado para dentro dos poros do esqueleto pré-sinterizado. Com este método, a densidade obtida fica em torno de 97% da densidade teórica, sendo a diferença atribuída à presença de porosidade fechada.

3.1.2 COMPACTAÇÃO / SINTERIZAÇÃO

Para pequenos contatos à base de metal refratário (não mais do que 25 mm de diâmetro), alta densidade pode ser obtida também compactando-se a mistura de pós na composição e na forma final e, então, sinterizado à temperatura de fusão do componente de menor temperatura (sinterização com fase líquida). Em alguns casos, a adição de elementos ativadores como Ni, Co ou Fe (JOHNSON, et al, 1994) é introduzida para se ativar a sinterização das partículas de metal refratário. Para este processo, pós com tamanho de partículas muito finas são utilizados para se aumentar a superfície de contato. Entretanto, o esqueleto formado por este processo é mais fraco do que o formado pelo processo de infiltração. A formação do esqueleto, normalmente, faz diminuir o volume aparente da fração refratária. Assim o componente em fusão exsuda para a superfície da peça sinterizada.

3.1.3 COMPACTAÇÃO / SINTERIZAÇÃO / RECOMPACTAÇÃO

Esta rota de processamento é usada para todas as categorias de materiais para contato elétrico, especialmente para aqueles à base de Ag. Pós misturados na sua composição final são compactados e em seguida sinterizados. Posteriormente, a peça é recompactada. Às vezes, as propriedades podem ser modificadas fazendo-se uma segunda sinterização, ressinterização, ou fazendo-se um recozimento. A versatilidade desse processo o torna aplicável para contatos elétricos de qualquer configuração e de qualquer material. Entretanto, não se consegue obter densidades próximas às da teórica, como em outros processos.

3.1.4 COMPACTAÇÃO / SINTERIZAÇÃO / EXTRUSÃO

Pós misturados na sua composição final são compactados na forma de tuchos e sinterizados. O tucho é então extrudado na forma de fios, fita ou em outros formatos. O material assim extrudado pode ser laminado, forjado ou trefilado. O material obtido por este processo tem densidade próxima da teórica e é mais aplicado em contatos elétricos à base de prata. Outros processos para fabricar contatos à base de Ag são a extrusão direta ou a laminação direta de pós. Embora isso pareça ser incomum, o processo é economicamente viável se o equipamento for adequadamente projetado e construído para operar nestas condições.

3.1.5 PRÉ-OXIDAÇÃO / PRÉ-SINTERIZAÇÃO / EXTRUSÃO

Esta rota de processamento é usada exclusivamente para fabricar contatos elétricos à base de Ag com óxido de cádmio (Ag-CdO). A liga de Ag-Cd é reduzida em pequenas partículas na forma de lascas e folhas de metal fragmentadas. Estas partículas são oxidadas e então consolidadas pelo processo Compactação / Sinterização / Extrusão. O material feito por este método é mais uniforme do que o mesmo feito pelo processo convencional de oxidação interna, que é realizado pela difusão da atmosfera oxidante para o interior da peça. As propriedades mecânicas, para um mesmo material, são superiores às aquelas obtidas pelo processo Compactação / Sinterização / Recompactação.

3.1.6 CO-PRECIPITAÇÃO

Após a mistura convencional ou mecânica de pós de Ag e CdO, segue-se a dissolução de quantidades adequadas de Ag e Cd em ácido nítrico. Compostos de Ag e Cd precipitam-se da solução quando o pH muda pela adição de hidróxidos ou de carbonatos. Posteriormente, durante a redução à aproximadamente 500 °C, a mistura de compostos decompõe-se para formar uma mistura de Ag e CdO. Segue-se o procedimento convencional de metalurgia do pó para a fabricação de contatos elétricos. A microestrutura resultante é formada por finas partículas e uniformemente dispersa de CdO sobre a matriz de Ag. A presença de dispersões finas e uniforme resulta em boa resistência à soldagem dos contatos elétricos.

3.2 TIPOS DE CONTATOS ELÉTRICOS

Os contatos elétricos mais comuns são os que usam Ag e Cu como metal condutor de eletricidade e W, WC, Mo, C, Ni, CdO e SnO₂ como elementos que garantem resistência à erosão pelo arco voltaico, à soldagem e ao desgaste. As propriedades destes materiais estão na Tabela 1.

A condutividade elétrica pode ser expressa em termos absolutos através do seu valor quantitativo em unidades de $(\Omega\text{m})^{-1}$ ou em termos relativos pelo valor qualitativo da condutividade elétrica medida em %IACS, International Annealed Cooper Standard, que é um valor percentual relativo à condutividade elétrica do Cu recozido com 3 a 4% de óxido, o qual é usado como padrão, ou seja, representa 100% de condutividade.

TABELA 1: Propriedades físicas dos materiais para contatos elétricos (LIDE, 1994)

| Material | Massa específica g/cm ³ | Temperatura de fusão °C | Temperatura de ebulição °C | Condutividade elétrica | | Condutividade térmica W/(m.K) |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------|----------------------------------|
| | | | | $\frac{10^6}{\Omega\text{ m}}$ | (%IACS) | |
| Ag | 10,50 | 962 | 2212 | 63,0 | (109) | 429 |
| Cu | 8,92 | 1083 | 2567 | 59,6 | (103) | 401 |
| Au | 19,31 | 1064 | 2808 | 45,2 | (78) | 317 |
| Al | 2,70 | 660 | 2467 | 37,7 | (65) | 237 |
| W | 19,35 | 3410 | 5660 | 18,9 | (33) | 174 |
| Mo | 10,24 | 2610 | 5560 | 18,7 | (32) | 138 |
| Ni | 8,90 | 1455 | 2730 | 14,4 | (25) | 90.7 |
| Pd | 12,02 | 1554 | 2970 | 9,5 | (16) | 71.8 |
| Pt | 21,45 | 1772 | 3827 | 9,5 | (16) | 71.6 |
| CdO | 8,15 | > 1500 | subl. 1559 | - | - | - |
| SnO ₂ | 6,95 | 1630 | subl. 1800 | - | - | - |
| C | 2,25 | subl. 3652 | - | - | - | - |
| WC | 15,63 | 2870 | 6000 | 2 | (3) | 100 |

Com a combinação dos elementos descritos na Tabela 1, via metalurgia do pó, formam-se os principais tipos de contatos elétricos, os quais podem ser vistos na Tabela 2.

TABELA 2: Principais tipos de contatos elétricos (METALS HANDBOOK - 9th Edition, 1984)

| Tipo de contato (%) em massa | Massa específica g/cm ³ | Porosidade residual (%) | Condutividade elétrica (%IACS) |
|---------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| 50Ag-50W | 13,3 | 2,2 | 57-70 |
| 35Ag-65W | 14,6 | 2,2 | 50-58 |
| 25Ag-75W | 15,6 | 2,2 | 45-52 |
| 65Ag-35WC | 11,5 | 3,2 | 50-60 |
| 50Ag-50WC | 12,3 | 2,3 | 43-50 |
| 35Ag-65WC | 13,1 | 2,1 | 32-37 |
| 50Ag-50Mo | 10,2 | 2,6 | 45-54 |
| 35Ag-65Mo | 10,1 | 2,2 | 38-45 |
| 85Ag-15Ni | 9,9 | 3,2 | 79-84 |
| 60Ag-40Ni | 9,5 | 3,0 | 53-65 |
| 98Ag-2C | 9,5 | 2,9 | 82-87 |
| 95Ag-5C | 8,5 | 4,2 | 54-65 |
| 90Ag-10C | 7,5 | 2,4 | 40-47 |
| 88Ag-10Ni-2C | 9,3 | 3,3 | 58-68 |
| 77Ag-20Ni-3C | 8,9 | 2,9 | 50-57 |
| 95Cu-5C | 7,6 | 2,3 | 40-46 |
| 90Ag-10CdO | 10,1 | 1,0 | 70-86 |
| 85Ag-15CdO | 10,0 | 0,6 | 65-75 |
| 75Cu-25W | 10,0 | 3,1 | 55-65 |
| 50Cu-50W | 12,0 | 1,7 | 50-58 |
| 30Cu-70W | 14,0 | 2,2 | 40-48 |
| 20Cu-80W | 15,4 | 1,7 | 30-40 |

4. MECANISMOS DE SINTERIZAÇÃO

Nas seções a seguir, serão abordados conceitos relativos aos mecanismos de sinterização. Estes conceitos fornecerão argumentos para se acelerar a cinética de sinterização dos contatos elétricos à base de Ag com 30% de WC.

4.1 SINTERIZAÇÃO MONO-COMPONENTE

A sinterização é uma das etapas importantes da fabricação via metalurgia do pó (apresenta o maior consumo de energia) e é um processo complexo devido principalmente às mudanças ou transformações físicas e químicas que ocorrem no material. É um processo ativado termicamente, no qual o compactado, poroso, isolado do meio ambiente por uma atmosfera protetora, tende a um sistema livre de poros sofrendo alterações microestruturais e/ou dimensionais, resultando em um produto final com as propriedades desejadas.

Durante a sinterização ocorre o aumento da qualidade dos contatos entre as partículas devido à formação de ligações atômicas ou iônicas (por difusão) nos pontos de contatos entre as partículas. A Figura 3 abaixo mostra uma imagem feita por microscópio eletrônico de um contato formado por duas partículas.



FIGURA 3: Imagem de um contato formado entre partículas durante a sinterização (GERMAN, 1984)

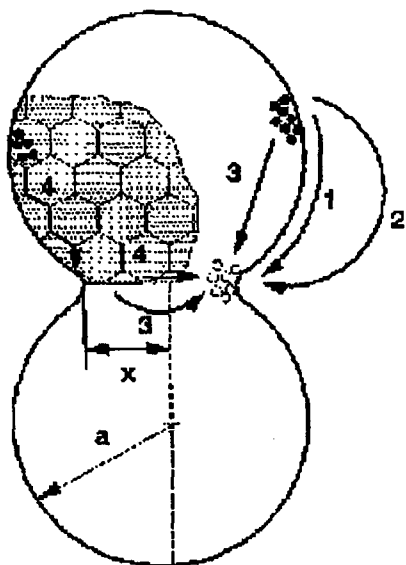
A sinterização pode ser entendida do ponto de vista teórico como o transporte termicamente ativado de massa de pós ou do compactado poroso, diminuindo-se a superfície específica pelo crescimento dos contatos entre partículas, redução do volume e mudança da geometria dos poros. Pelo aspecto prático, a sinterização é um tra-

tamento térmico sobre a massa de pós ou compactado poroso que objetiva tornar suas propriedades mecânicas próximas as do material equivalente, sem porosidade (THÜMLER, et al, 1993).

A sinterização em sistemas mono-componente é realizada abaixo do ponto de fusão do material, assim a sinterização ocorre no estado sólido. A força motriz (“driving force”) da sinterização no estado sólido é a diminuição da energia livre do sistema, cujo resultado é:

- Diminuição da superfície específica devido ao crescimento das áreas de contato entre partículas;
- Redução do volume de poros e/ou esferoidização dos poros;
- Eliminação da concentração de defeitos de rede (defeitos pontuais, discordâncias) na massa de pós;
- Em sistemas multi-componentes: eliminação do estado de desequilíbrio devido à mútua solubilidade sólida (homogeneização de gradientes de concentração) ou reatividade química, caracterizada pela energia livre de solução ou formação de composição, respectivamente.

Os mecanismos de transporte de massa, exceto fluxo plástico e viscoso, são:



- 1- difusão superficial;
- 2- evaporação e condensação.
- 3- difusão volumétrica e;
- 4- difusão via contorno de grão.

FIGURA 4: Mecanismos de transporte de massa na área de contato entre partículas (THÜMLER, et al, 1993)

Aumenta-se a cinética de transporte de massa, aumentando-se a superfície específica dos pós (pós mais finos), uso de fase líquida e elementos ativadores.

4.2 SINTERIZAÇÃO MULTI-COMPONENTE

A sinterização multi-componente pode ocorrer tanto com a presença de fase líquida quanto sem ela e durante a sinterização no estado sólido, com ou sem solubilidade dos seus componentes.

Na sinterização no estado sólido, onde existe solubilidade mútua entre os componentes, por exemplo Ag-Cu, ocorre a difusão entre os componentes de tal forma que no final do processo o material torna-se homogêneo, ou seja, o produto final é uma liga de componentes. Quando não existe solubilidade, por exemplo Ag-WC, ocorre sinterização entre partículas de mesmo material (ocorre sinterização entre as partículas Ag-Ag e eventualmente WC-WC) gerando heterogeneidade de material. Como um dos componentes pode não se sinterizar à temperatura considerada, a sua presença pode prejudicar a formação de contatos do outro componente, diminuindo efetivamente a sinterização.

Na sinterização multi-componente com fase líquida, a sinterização é realizada com a mistura de pós elementares ou com pós parcialmente ou totalmente pré-ligados (sinterização super-solidus). Quando se usa mistura de pós, a sinterização ocorre na presença de fase líquida transiente ou permanente, dependendo da composição final dos pós e da solubilidade das fases presentes.

4.2.1 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

Sinterização com fase líquida envolve a coexistência de um líquido e partículas sólidas durante pelo menos alguma parte do ciclo térmico de sinterização. Existem dois caminhos básicos para se obter a fase líquida: mistura de pós quimicamente diferentes cuja interação acarreta a formação de um eutético ou quando ocorre a fusão de um dos componentes.

A presença de uma fase líquida pode proporcionar um caminho rápido para o transporte, por difusão, dos átomos da fase sólida dissolvidos no líquido resultando assim, em densificação na sinterização se alguns requisitos forem satisfeitos:

- A fase líquida deve formar um filme ao redor da fase sólida, assim, a molhabilidade é um requisito fundamental;
- Deve existir solubilidade do sólido no líquido para que ocorra densificação.

Ambos os requisitos serão discutidos neste capítulo.

A sinterização com fase líquida clássica é dividida em 3 estágios de densificação os quais estão demonstradas na Figura 5.

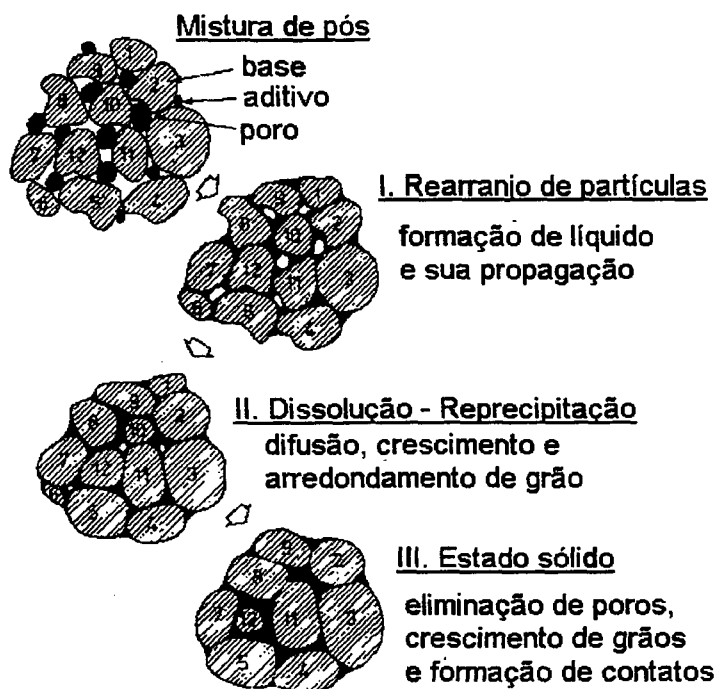


FIGURA 5: Seqüência de estágios da sinterização com fase líquida (GERMAN, 1985)

Inicialmente a mistura de pós é aquecida à temperatura onde ocorre a formação de líquido. Com a formação de líquido, inicia-se uma rápida densificação devido às forças capilares exercidas pelo espalhamento da fase líquida sobre as partículas da fase sólida e sobre os poros. A eliminação de porosidade ocorre como uma resposta do sistema que busca minimizar sua energia superficial.

Durante o primeiro estágio, rearranjo de partículas, o compactado responde como um sólido viscoso à ação de forças capilares. A eliminação da porosidade au-

menta a viscosidade do compactado. A Figura 6 demonstra as densificações relativas a cada um dos 3 estágios durante a sinterização com fase líquida.

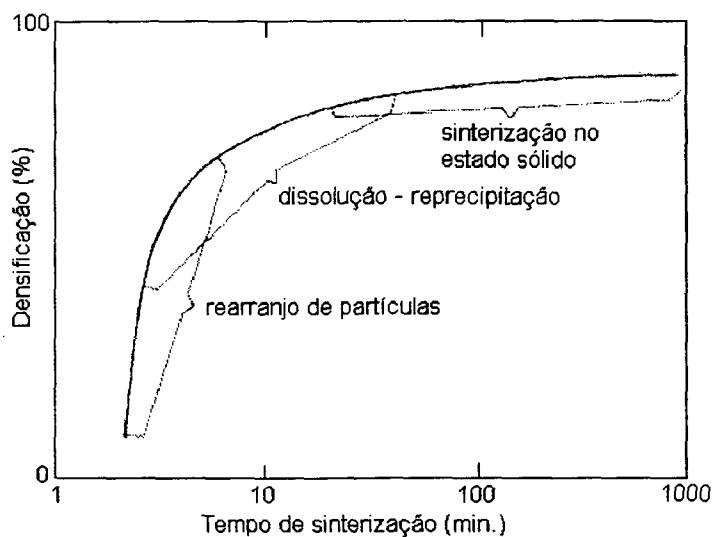


FIGURA 6: Densificação durante as 3 etapas da sinterização com fase líquida (GERMAN, 1984)

A densificação durante o estágio de rearranjo de partículas depende da quantidade de líquido, tamanho de partícula e solubilidade do sólido no líquido. Geralmente o uso de partículas finas garante melhor rearranjo. Densidade plena (nenhuma porosidade) é possível se houver uma formação significativa de líquido. Estima-se que é necessário 35 % de volume de líquido (GERMAN, 1984, 1985; RABIN, et al, 1996) para se obter um produto com plena densidade pelo processo de rearranjo de partículas. Entretanto, alta densidade à verde (devido ao uso de alta pressão de compactação) ou partículas de formato irregular podem inibir o processo de rearranjo. Os contatos entre partículas formados após a compactação podem se sinterizar durante o aquecimento, impedindo-se, assim, o rearranjo de partículas pela presença da fase líquida.

Com a diminuição da densificação pelo processo de rearranjo, os efeitos de solubilidade e de difusividade tornam-se dominantes. Este segundo estágio da sinterização com fase líquida clássica é denominada dissolução-reprecipitação. Este estágio é caracterizado pelo crescimento das partículas sólidas de maior tamanho, por reprecipitação, em detrimento da dissolução das partículas de menor tamanho na fase líquida. Isto ocorre porque a solubilidade de partículas, envolvidas por um líquido, varia inversamente com o seu tamanho, formando-se gradientes de concentração. Assim,

ocorre transporte de massa das partículas de menor tamanho para as de maior tamanho através da fase líquida.

O último estágio refere-se à sinterização no estado sólido, cuja densificação é lenta devido à existência de um esqueleto sólido. Este processo também ocorre durante todo o processo da sinterização com fase líquida mas, devido a sua baixa cinética de sinterização, ela não é significativa perante os outros dois primeiros estágios.

Conforme foi mencionado anteriormente, a molhabilidade é um fator fundamental quando a sinterização é realizada com fase líquida. Quando o líquido se forma durante a sinterização a microestrutura é constituída por 3 fases: sólida, líquida e vapor. A molhabilidade descreve o equilíbrio entre estas 3 fases. O ângulo de contato é uma característica física o qual representa um balanço entre as energias interfaciais conforme está demonstrado na Figura 7.

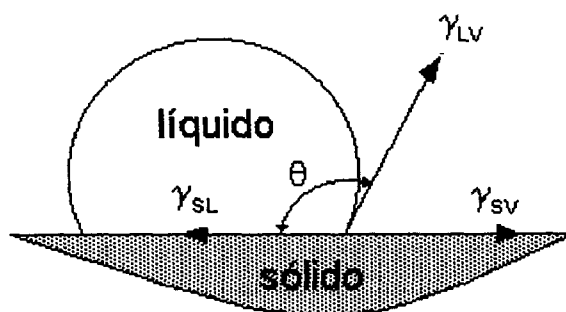


FIGURA 7: Ângulo de contato formado entre as interfaces das fases líquida e sólida

O ângulo de contato, θ , é medido dentro da fase líquida, conforme Figura 7. Sua magnitude depende do balanço entre as energias superficiais. No equilíbrio, o balanço de forças é expresso pela equação de Dupré (PARIKH, et al, 1957):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4)$$

onde: γ_{SV} = energia superficial sólido-vapor;

γ_{LV} = energia superficial líquido-vapor;

γ_{SL} = energia interfacial líquido-sólido;

θ = ângulo de contato.

Se $\theta > 90^\circ \Rightarrow \gamma_{sv} < \gamma_{sl} \Rightarrow$ ocorre exsudação da fase líquida.

Exemplo: Ni-MgO, o Ni exsuda para fora do compactado durante a sinterização. Isto é explicado analisando-se a relação entre energias superficiais. Para ângulos maiores que 90° , a energia superficial do sólido é menor do que a energia interfacial líquido-sólido; assim, pela migração do líquido para fora do compactado, a área superficial do sólido é aumentada às custas da área da interface líquido-sólido, minimizando-se a energia livre do sistema (termodinamicamente, um sistema entra em equilíbrio minimizando sua energia livre).

Se $\theta < 90^\circ \Rightarrow \gamma_{sv} > \gamma_{sl} \Rightarrow$ retenção da fase líquida.

Para casos onde o ângulo de contato é menor que 90° , a energia interfacial líquido-sólido é menor que a energia superficial do sólido. Portanto, a energia livre do sistema aproxima-se do mínimo pelo aumento da área da interface líquido-sólido às custas da área da superfície sólida. Assim, sistemas que exibem ângulo de contato menor que 90° retêm a fase líquida durante a sinterização.

Uma boa molhabilidade acontece quando a energia interfacial sólido-líquido é mais baixa do que a soma das energias superficiais sólido-vapor e líquido-vapor. Tipicamente, a molhabilidade é maior quando existe reações químicas na interface sólido-líquido.

A propagação da fase líquida sobre um sólido é um processo associado com a molhabilidade, cujo avanço pode separar ligações intergranulares formados durante o aquecimento. Assim, a propagação da fase líquida propicia uma microestrutura mais homogênea e pode afetar o grau de rearranjo de partículas. Um fator muito importante para a propagação de líquido é a afinidade química e a solubilidade entre as duas fases. Portanto, a propagação da fase líquida visa reduzir a energia livre do sistema pela seguinte relação:

$$\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} > 0 \quad (5)$$

Outro parâmetro importante da sinterização com fase líquida é o ângulo diédrico, ϕ , formado na intersecção entre a fase líquida e o contorno de grão da fase sólida, conforme está demonstrado na Figura 8.

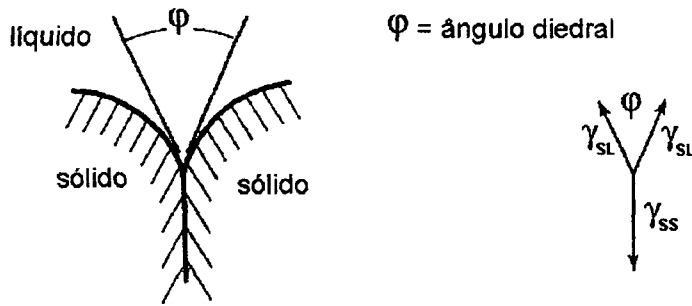


FIGURA 8: Ângulo diédrico (GERMAN, 1985)

O ângulo diedral é importante em microestrutura de grãos policristalinos e para contatos grão-grão na fase líquida. Não existe ângulo diedral em um sólido amorfo.

A Figura 8 demonstra a junção entre 2 fases onde as energias interfaciais (SS = sólido-sólido e SL= sólido-líquido) são denotadas por vetores. O equilíbrio de balanço de forças é expresso pela equação de Young:

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{\gamma_{SS}}{2 \gamma_{SL}} \tag{6}$$

O efeito da variação do ângulo diedral pode ser vista na Figura 9.

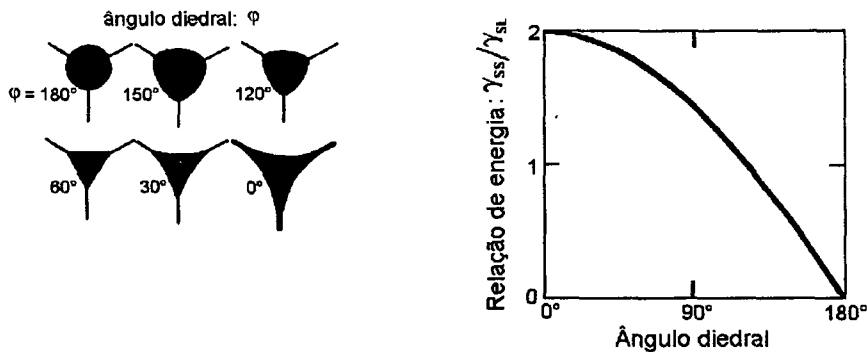


FIGURA 9: Efeito do ângulo diedral sobre a fase líquida na intersecção de 3 grãos sólidos e sobre a relação de energia $\gamma_{SS} / \gamma_{SL}$ (GERMAN, 1985)

A Figura 9 mostra alguns exemplos da influência da fase líquida, com diferentes ângulos diedrais, sobre a intersecção de 3 grãos sólidos. Note que o ângulo diedral afeta o formato da fase líquida e do ponto de intersecção e quando ele é igual a 0° a

relação de energia $\gamma_{SS} / \gamma_{SL}$ é igual a 2. Quando esta relação de energia é maior que 2, a fase líquida penetra nos contornos de grão da fase sólida. Por outro lado, se a relação de energia for baixa, então a possibilidade da fase líquida penetrar nos contornos de grão da fase sólida é pequena.

Assim, a densificação na sinterização com fase líquida depende de ambos os ângulos: o de contato e o diedral. De modo geral, os melhores resultados da sinterização com fase líquida estão associados com os menores valores de ambos os ângulos.

A solubilidade exerce forte influência na densificação da sinterização com fase líquida. O fato de um sistema apresentar ou não solubilidade pode resultar em grande diferença de densificação, como pode ser visto na Figura 10.

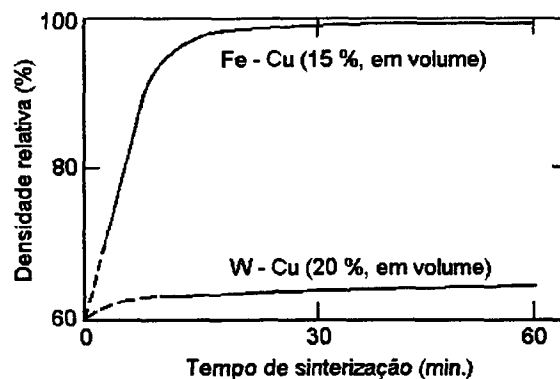


FIGURA 10: Influência da solubilidade na sinterização com fase líquida nos sistemas Fe-Cu (com solubilidade) e W-Cu (sem solubilidade) (GERMAN, 1984)

Com a formação de líquido na sinterização, ocorrem, como descrito anteriormente, os estágios de rearranjo de partículas, dissolução-reprecipitação e sinterização no estado sólido. No primeiro estágio, onde existe o efeito da presença da fase líquida sobre as partículas da fase sólida, dependendo da relação de solubilidade (S) entre a base (B , fase de maior quantidade) e o aditivo (A , fase de menor quantidade), S_B / S_A , poderá ocorrer densificação ou expansão das partículas, conforme demonstrado na Figura 11.

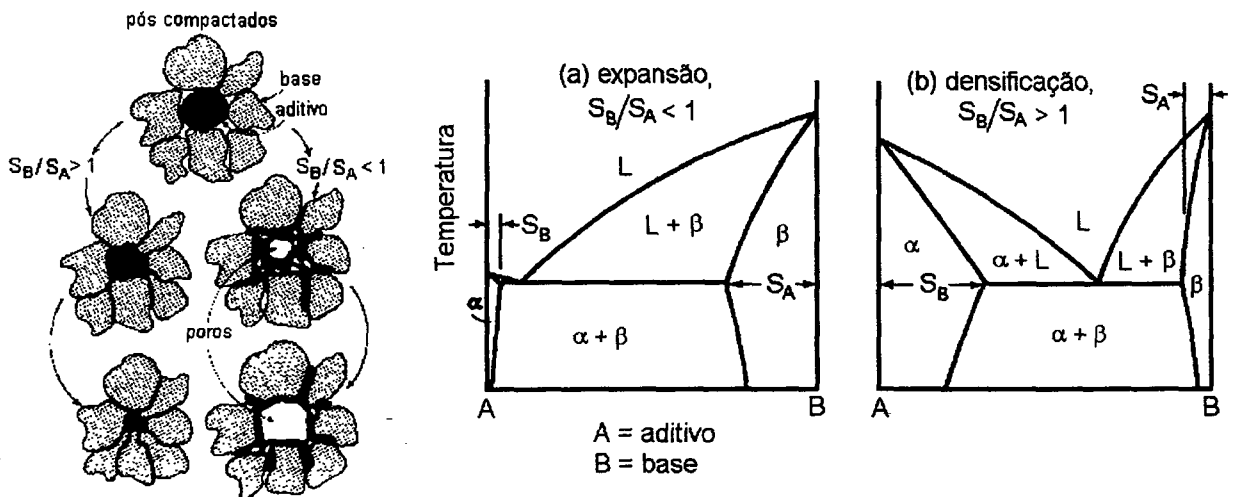


FIGURA 11: Densificação ou expansão dependendo da relação de solubilidade (GERMAN, 1985)

Quando a relação de solubilidade S_B/S_A é menor que 1 ocorre penetração do aditivo na base ficando o seu local original vago (poro), o qual resultará em expansão do produto sinterizado. Portanto, para que haja densificação, a relação de solubilidade S_B/S_A deve ser maior que 1, pois, desta forma, ocorre fluxo de massa da base para o aditivo resultando em crescimento de contatos aumentando a taxa de difusão, a mobilidade e a adesão do aditivo na matriz.

Dependendo do limite de solubilidade e quantidade de líquido, a sinterização pode ser na presença de fase líquida transiente ou permanente, conforme pode ser visto na Figura 12.

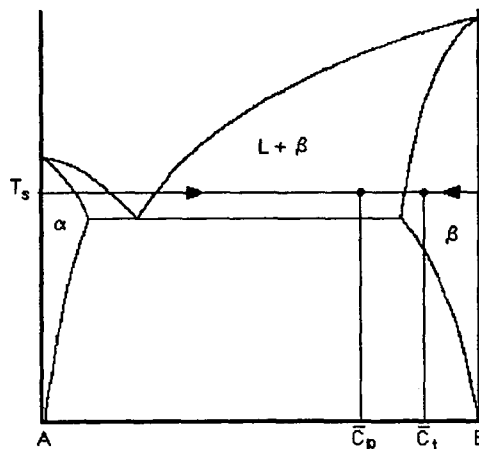


FIGURA 12: Sinterização com fase líquida permanente (composição nominal = C_p) ou transiente (composição nominal = C_t) em uma mistura binária de pós (THÜMMLER, et al, 1993)

Quando a composição nominal, C_t , da mistura de pós situa-se dentro do campo de fase sólida terminal do diagrama e o equilíbrio é alcançado durante a sinterização na temperatura T_s , então a fase líquida ultrapassa a linha liquidus, solidificando-se (sinterização com fase líquida transiente). Nos casos onde a composição nominal, C_p , situa-se dentro do campo de equilíbrio líquido+sólido, a sinterização é realizada sob fase líquida permanente.

4.2.2 INFILTRAÇÃO

O processo de infiltração é uma variante da sinterização sob fase líquida realizada em duas etapas. A primeira etapa consiste na pré-sinterização, no estado sólido, de um esqueleto rígido. A segunda etapa é onde ocorre a infiltração, propriamente dita, de um metal em fusão para dentro dos poros do esqueleto pré-sinterizado. A Figura 13 demonstra como ocorre a infiltração de um metal em fusão.

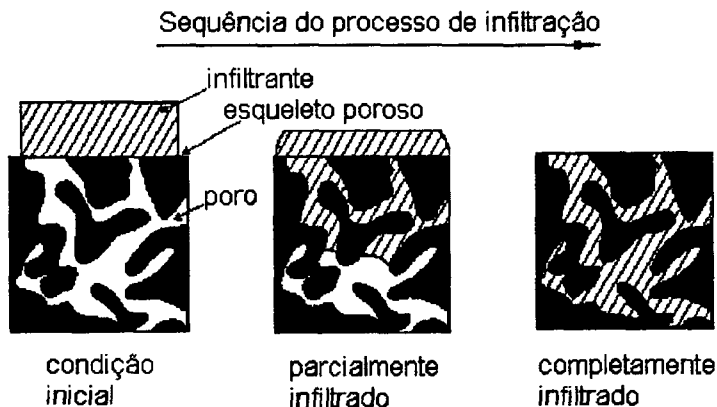


FIGURA 13: Sequência do processo de infiltração (GERMAN, 1985)

O processo de infiltração requer que a porosidade do esqueleto pré-sinterizado seja aberta e interconectada com, no mínimo, 10 % de poros. A fase líquida (infiltrante em fusão) deve ter baixa viscosidade e boa molhabilidade sobre a fase sólida (esqueleto). Compostos intermediários não podem ser formados entre a fase líquida e a sólida para que não haja bloqueio à penetração do líquido na porosidade do esqueleto. O ideal é que a inter-solubilidade entre as fases líquida e sólida seja pequena. Se a fase líquida é solúvel na sólida, então ela será transiente e inibirá a infiltração por

causa da solidificação difusional. Por outro lado, se a fase sólida tiver alta solubilidade na líquida, então haverá erosão interna do esqueleto.

Para preservar a rigidez do esqueleto durante a infiltração, o ângulo diedral deve ser maior que zero (GERMAN, 1985).

Para prevenir expansão e erosão durante a infiltração do metal em fusão o qual poderia dissolver partes do esqueleto, é comum o uso de infiltrante com composição química saturada. Na infiltração de Cu, por exemplo, em um esqueleto de Fe à temperatura maior que 1083 °C é usado Cu com 4,5 % de Fe como infiltrante.

Existem alguns problemas no processo de infiltração:

- O processo é muito sensível a contaminação superficial, devendo-se empregar o uso de vários tratamentos de limpeza superficial para auxiliar a molhabilidade;
- Crateras são freqüentemente aparentes na superfície exposta ao infiltrante. Ocorre a formação de crateras devido à erosão do infiltrante que dissolve o esqueleto durante a penetração da fase líquida nos poros;
- Dependendo da porosidade do esqueleto, do tamanho de grão e do ângulo diédrico, pode ocorrer expansão no final do processo.

As melhores propriedades mecânicas são observadas quando o volume de infiltrante é ligeiramente menor que o volume de poros. Excesso de infiltrante causa depressão e separação do esqueleto sólido. Por outro lado, quantidade insuficiente de infiltrante acarreta porosidade residual (GERMAN, 1985).

4.2.3 SINTERIZAÇÃO ATIVADA

O termo sinterização ativada refere-se a qualquer técnica que visa abaixar a energia de ativação da sinterização.

Sinterização ativada implica no aumento de densificação e melhora das propriedades do produto sinterizado. A sinterização ativada permite trabalhar com ciclos térmicos de menor temperatura, menor tempo e/ou obter produtos com melhores propriedades.

Muitas técnicas têm sido elaboradas para se atingir estes objetivos, como a adição de elementos químicos (dopagem).

Um dos exemplos mais significativos é a sinterização de W com certos metais de transição do grupo VIII da tabela periódica.

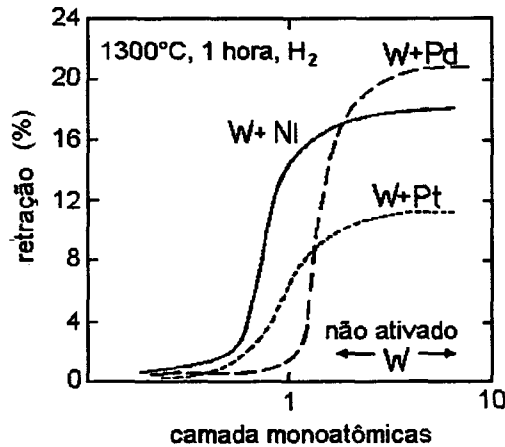


FIGURA 14: Efeito da adição de ativadores na sinterização do W (GERMAN, 1984)

A Figura 14 mostra a sinterização do W a 1300 °C cujo pó, com 0,6 µm de tamanho de partícula foi tratado com 3 diferentes elementos ativadores. A concentração de ativador é expressa em termos de camadas monoatômicas sobre a superfície do pó de W. Note que é necessário uma camada monoatômica para se caracterizar a sinterização ativada.

O efeito de ativação do Ni sobre as partículas de W é devido ao aumento da auto-difusão pelo contorno de grão do W (GESSINGER, et al, 1972). Outras hipóteses para o rápido crescimento dos pontos de contato entre partículas são:

- Aumento da difusão superficial do W pela camada superficial rica em Ni propiciando, desta forma, ativação da sinterização (TOTH, et al, 1967);
- O Ni adicionado à superfície das partículas de W cria uma fina camada rica em defeitos estruturais (vazios e discordâncias) que intensifica o transporte de massa (PANICHKINA, et al, 1967).

A forma mais comum de se adicionar ativadores, da forma mais homogênea, às partículas de pós, é por tratamento químico ou por evaporação do ativador. Pode-se, também, adicionar ativadores na forma de pós mas, não se consegue uma mistura completamente homogênea (GESSINGER, et al, 1972).

O tratamento químico para se adicionar ativadores às partículas de pós consiste em:

- Usar sal de Ni (NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e outros) solúvel em água;
- Adicionar o pó do material a ser sinterizado na solução aquosa de sal de Ni;
- Secar a solução aquosa e;
- Reduzir em atmosfera de H.

Será usado o termo “recobrir quimicamente” no lugar de “adicionar” o ativador às partículas de pó do material a ser sinterizado.

Na sinterização de amostras de W revestidas quimicamente com Ni, consegue-se 98% da densidade teórica a 1100 °C em 16 horas (BROPHY, 1961).

4.3 REOFUNDIÇÃO

É uma técnica incomum para produção de fundidos reforçados com partículas e é baseada no comportamento tixotrópico do fluido parcialmente líquido-sólido. Uma liga em fusão é resfriada até que se forme 40% de sólidos; durante a solidificação a mistura sólido-líquido é violentamente agitada para se quebrar a estrutura dendrítica. O fluido resultante tem comportamento tixotrópico, ou seja, em repouso ele se comporta como sólido mas sob tensão ele flui como um líquido. Assim o fluido tixotrópico pode ser injetado, sob pressão, em uma matriz cujo processo é chamado de reofundição. Exemplos: partículas de Al_2O_3 , SiC, TiC e esferas de vidro incorporadas em ligas de Al e Mg (ASKELAND, 1988).

No presente trabalho, desenvolveu-se uma técnica que apresenta grande elevada semelhança com a reofundição, exceto pelo fato de que a tixotropia é explorada no sentido de assegurar a forma do componente (sob elevada fração volumétrica de líquido).

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental está dividido em 9 etapas:

- Caracterização dos pós de Ag e WC;
- Moagem do pó de WC;
- Recobrimento do pó de WC com Ni;
- Mistura dos pós;
- Compactação;
- Sinterização;
- Recompactação;
- Medição da porosidade residual;
- Critérios de avaliação da sinterização.

As descrições de cada etapa do procedimento experimental são descritas nas seções a seguir.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DE Ag E WC

Os pós de Ag e WC foram fornecidos pela Degussa S.A. A análise granulométrica foi realizada usando-se um analisador de partículas a laser marca SYMPATEC.

Os resultados destas análises são descritas na Tabela 3:

TABELA 3: Análise granulométrica dos pós de Ag e WC

| Pó | Moda (μm) | f_{moda} (%) | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{100} (μm) |
|----|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Ag | 28 | 60 | 9 | 25 | 70 |
| WC | 4 - 18 | 43 - 85 | 1,8 | 4,5 | 40 |

onde: moda: tamanho da partícula cuja frequência é máxima;

f_{moda} : frequência acumulada para tamanhos abaixo da moda;

D_{10} , D_{50} , D_{100} : tamanho da partícula cuja frequência acumulada é de 10, 50 e 100% respectivamente.

A distribuição granulométrica dos pós de Ag e WC podem ser vistas nas Figura 15 e Figura 17, respectivamente.

5 Procedimento Experimental

A morfologia dos pós de Ag e de WC foi verificada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Philips modelo XL-30 e as imagens obtidas são apresentadas nas Figura 16 e Figura 18, respectivamente.

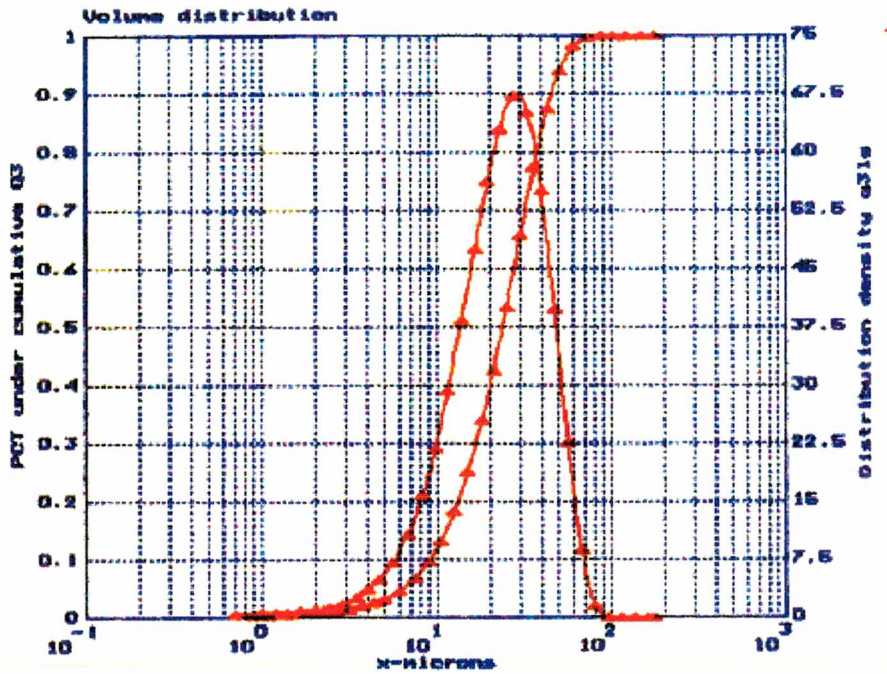


FIGURA 15: Distribuição granulométrica do pó de Ag

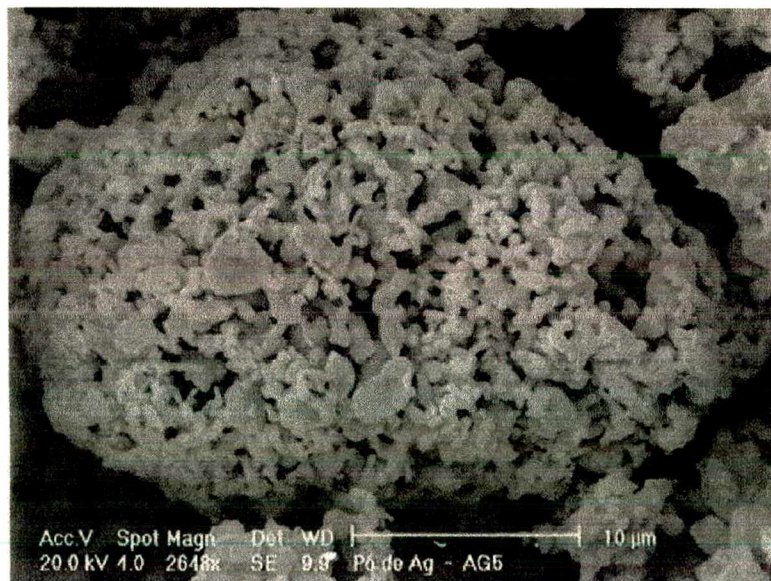


FIGURA 16: Morfologia do pó de Ag analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

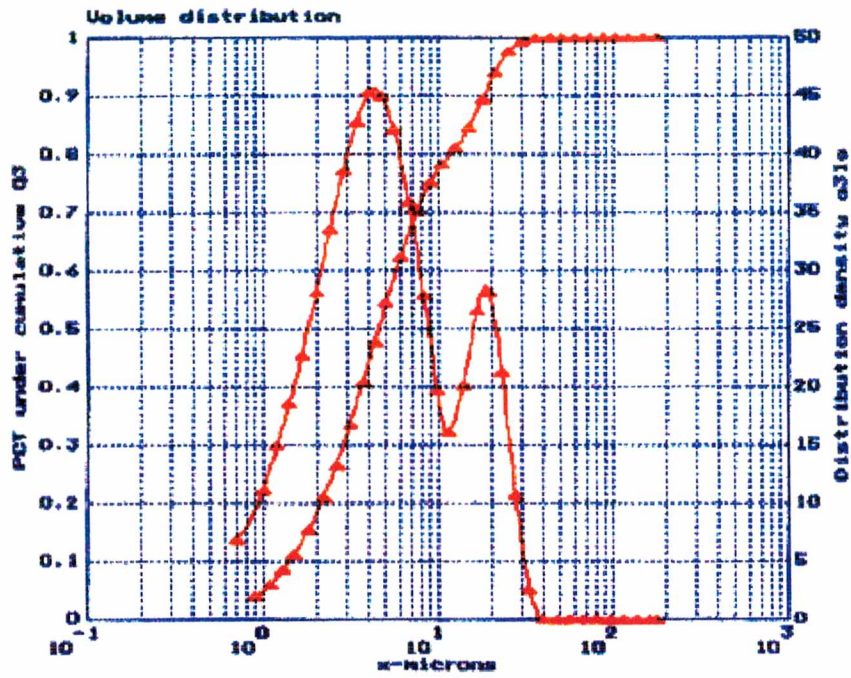


FIGURA 17: Distribuição granulométrica do pó de WC

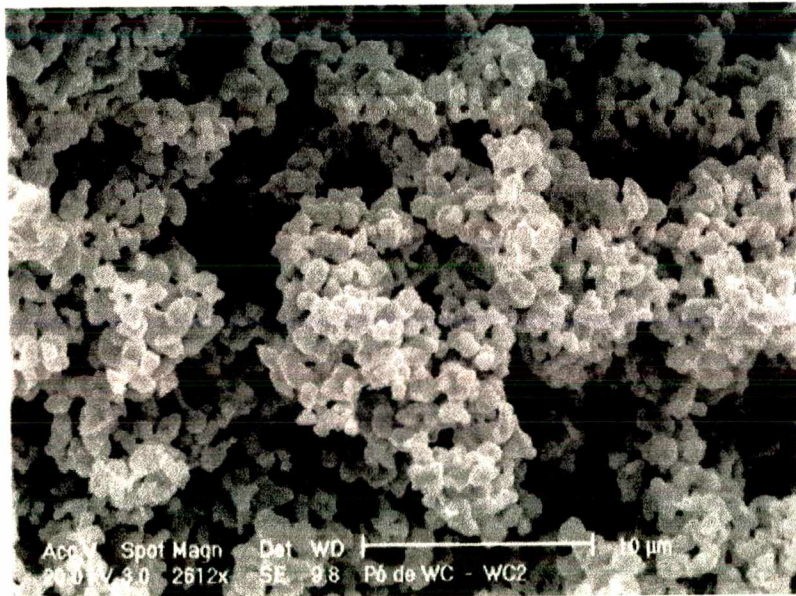


FIGURA 18: Morfologia do pó de WC feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

5.2 MOAGEM DO PÓ DE WC

Para se obter pó de WC com tamanho de partícula menor, buscando-se com isso aumentar a cinética de sinterização devido a redução da distância de difusão entre partículas, fez-se a moagem do pó de WC, o qual apresentava uma granulometria bimodal, como pode ser visto na Figura 17.

O pó de WC foi moído em um misturador/moedor marca SPEX em lotes de 20 g (por 5 e 20 min.), juntamente com uma esfera de Al_2O_3 de 19,5 mm de diâmetro, dentro de um cilindro de moagem, cujas dimensões internas eram: $\varnothing 38$ mm x 57,4 mm.

Assim após a moagem do pó de WC por 5 e 20 min., a análise granulométrica para ambos, medidos novamente no SYMPATEC, está apresentada na Tabela 4:

TABELA 4: Análise granulométrica dos pós de WC moídos

| Tempo (min.) | Moda (μm) | f_{moda} (%) | D_{10} (μm) | D_{50} (μm) | D_{100} (μm) |
|-----------------|---------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 5 | 2,6 | 67 | 0,8 | 2,0 | 6,0 |
| 20 | 1,3 | 54 | 0,6 | 1,2 | 4,3 |

onde: moda: tamanho da partícula cuja frequência é máxima;

f_{moda} : frequência acumulada para tamanhos abaixo da moda;

D_{10} , D_{50} , D_{100} : tamanho da partícula cuja frequência acumulada é de 10, 50 e 100% respectivamente.

As distribuições granulométricas dos pós de WC moídos por 5 e 20 min. estão apresentados nas Figura 19 e Figura 21, respectivamente.

A morfologia destes pós, determinada através do microscópio eletrônico, pode ser vista nas Figura 20 e Figura 22.

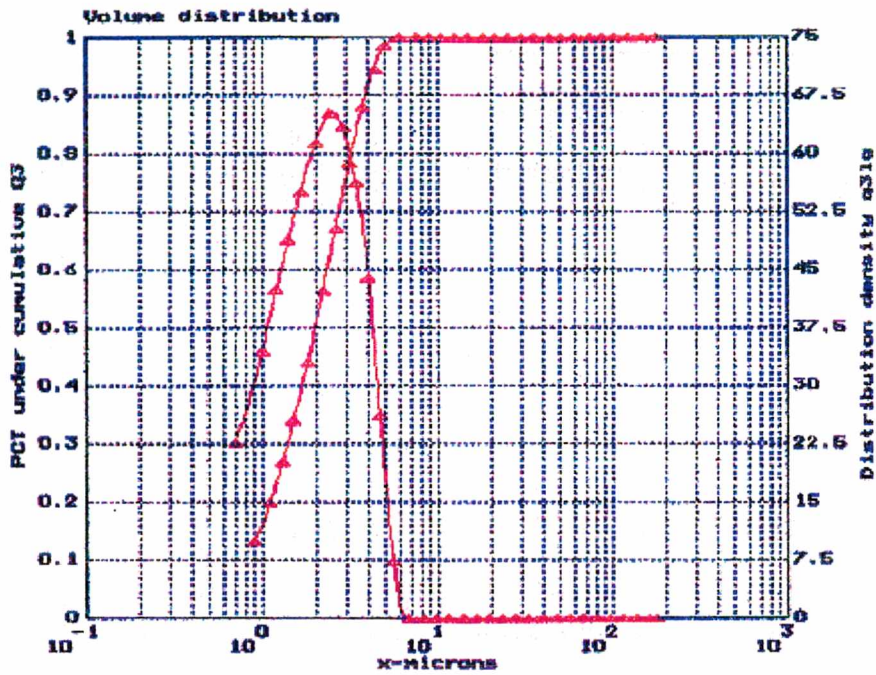


FIGURA 19: Distribuição granulométrica do pó de WC moído por 5 min.

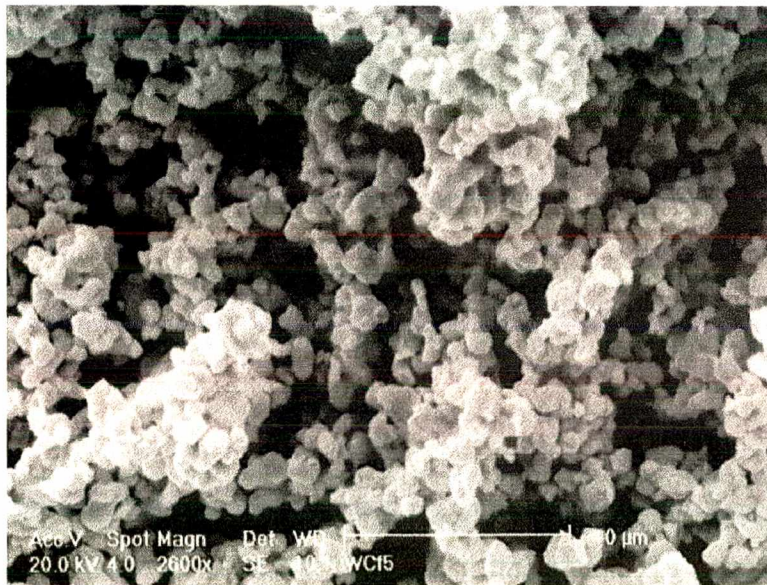


FIGURA 20: Morfologia do pó de WC moído por 5 min. feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

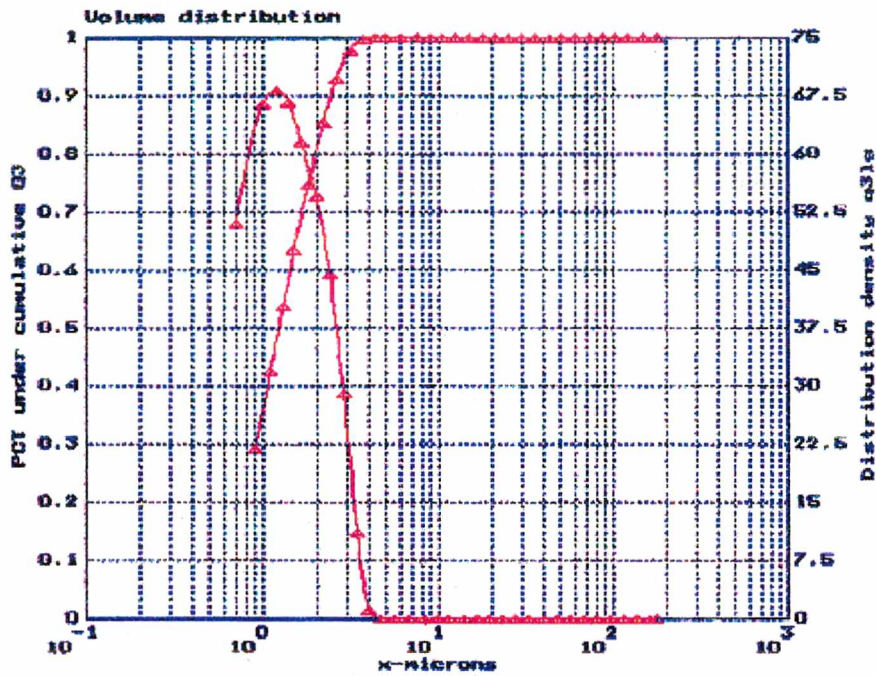


FIGURA 21: Distribuição granulométrica do pó de WC moído por 20 min.

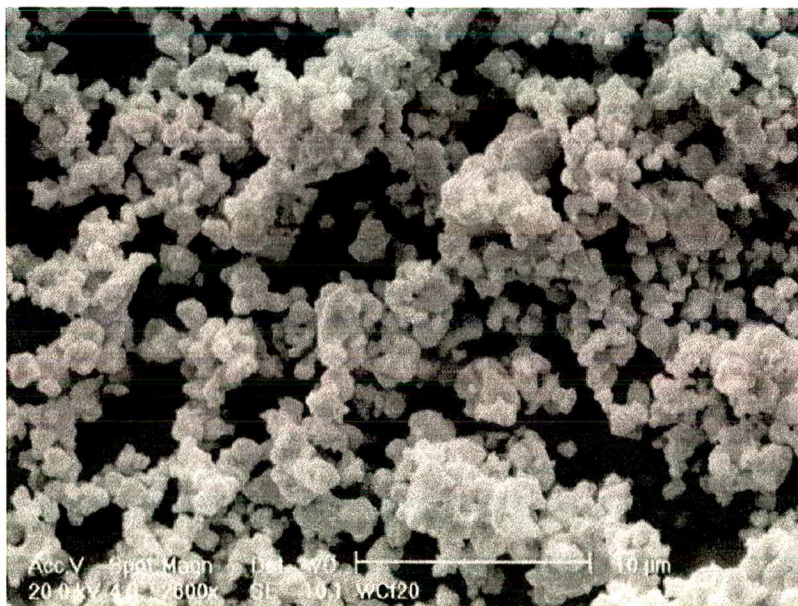


FIGURA 22: Morfologia do pó de WC moído por 20 min. feita no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

5.3 RECOBRIMENTO DO PÓ DE WC COM Ni

O pó de WC foi recoberto quimicamente com 0,5% de Ni, em peso, usando-se NiCl_2 , que é um sal solúvel em água. Como foi usado NiCl_2 , deve-se primeiro fazer a compensação de massa.

A proporção de NiCl_2 em relação à massa de WC é: $\frac{1,1 \text{ g NiCl}_2}{100 \text{ g WC}}$

Para se recobrir pó de WC com Ni, foi utilizada a seguinte metodologia (BROPHY, 1961; GESSINGER, et al, 1972):

- Medir a massa do pó de WC a ser revestida;
- Calcular a quantidade necessária de NiCl_2 , previamente secado;
- Diluir o NiCl_2 em água;
- Adicionar o pó de WC à solução aquosa de NiCl_2 ;
- Secar a solução de NiCl_2 com WC a 150 °C;
- Após a secagem, desaglomerar os grânulos de WC;
- Reduzir em atmosfera de H_2 o NiCl_2 a 800 °C por 1 hora;
- Desaglomerar o pó de WC revestido com Ni (foi utilizado pilão e almofariz juntamente com peneira de 43 μm de abertura).

A redução do NiCl_2 foi realizada em forno tubular marca Jung. Imediatamente após a redução, o tubo de aço inox e a tampa com sistema de alimentação de atmosfera, foram lavados com água e detergente líquido para remover o HCl e resíduos de Cl impregnados na superfície de ambos.

5.4 MISTURA DOS PÓS

Com a moagem e recobrimento com Ni dos pós de WC, obteve-se 6 tipos distintos de pós de WC, os quais receberam a seguinte nomenclatura:

- WCg: sem tratamento;
- WCg_{Ni}: revestido com Ni;
- WCf₅: moído por 5 min.;
- WCf_{5Ni}: moído por 5 min. e revestido com Ni;
- WCf₂₀: moído por 20 min.;
- WCf_{20Ni}: moído por 20 min. e revestido com Ni.

Note que a sigla “f” refere-se ao pó de WC estar fino e “g”, grosso, para designar se o pó de WC foi previamente moído ou não. Assim foram preparados 7 tipos de misturas com as seguintes combinações de pó de Ag e de WC:

- 1- Ag-30WCg
- 2- Ag-30WCg_{Ni}
- 3- Ag-30WCf₅
- 4- Ag-30WCf_{5Ni}
- 5- Ag- 30WCf₂₀
- 6- Ag-30WCf_{20Ni}
- 7-Ag-15WCg

As combinações de mistura de pós de 1 a 6, seguem a composição de 70% de Ag e 30% de WC, em peso. Na sétima combinação, a mistura de pós tem composição de 85% de Ag e 15% de WC, em peso.

A carga de 200 g de pós foi colocado no misturador em Y. Misturou-se os pós de Ag e WC por 1 hora a 60 rpm com 4 esferas de Al₂O₃ de 19,5 mm de diâmetro.

5.5 COMPACTAÇÃO

Foi utilizado uma matriz de dupla ação com punção de 10 mm de diâmetro.

Como os pós não estavam granulados, apresentando má escoabilidade, a quantidade de pó colocada dentro da matriz era previamente pesada. Inicialmente, utilizou-se 4,0 g sendo depois alterada para 3,5 g.

Para os experimentos da seção 6.1, as amostras foram compactadas sob 5 diferentes pressões: 26, 64, 128, 257 e 513 MPa os quais correspondem às seguintes cargas: 2, 5, 10, 20 e 40 kN.

Nos demais ensaios, seções 6.2 e 6.3, foi utilizada somente a pressão de 25 MPa, visto que é nesta pressão que ocorre a maior densificação, como será demonstrado na seção 6.1.

5.6 SINTERIZAÇÃO

As sinterizações foram realizadas em forno tubular marca Jung, usando-se tubo de aço inox e termopar tipo K (chromel-alumel) para a medição de temperatura junto as amostras sinterizadas. Todas as amostras foram colocadas sob uma chapa de Al_2O_3 dentro do tubo de aço inox.

O ciclo de sinterização a 930 °C pode ser visto na Figura 23.

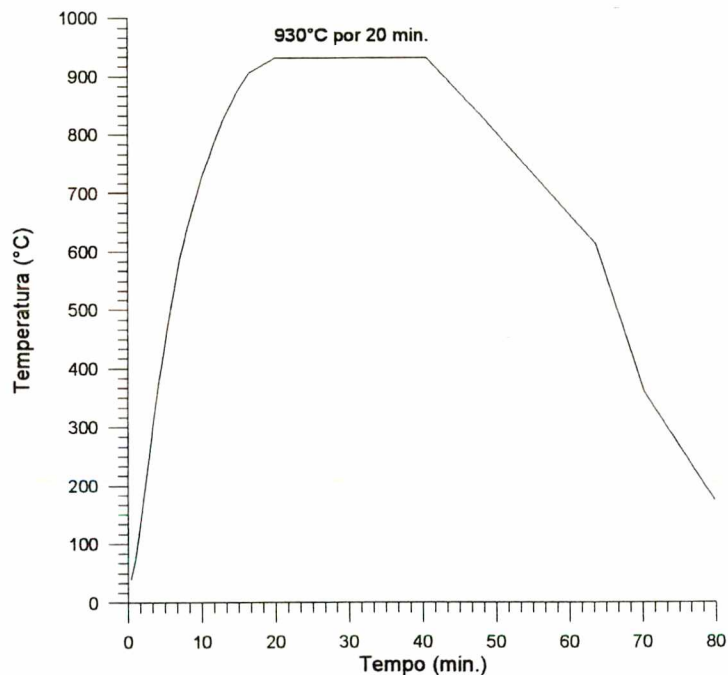


FIGURA 23: Ciclo de sinterização

5.7 RECOMPACTAÇÃO

Foi utilizada a mesma matriz onde foram compactadas as misturas de pós de Ag-WC. A pressão para a recompactação das amostras foi de 750 MPa.

A recompactação é necessária quando a porosidade residual após a sinterização é muito elevada ou quando se quer reduzir mais ainda a porosidade obtida na sinterização.

5.8 MEDIÇÃO DA POROSIDADE RESIDUAL

A porosidade residual das amostras é medida através de sua massa e de suas dimensões, tendo-se como base a massa específica teórica da amostra. Assim, a porosidade residual é calculada pela seguinte equação:

$$P_i = \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_t} \right) = \left(1 - \frac{4 m_i}{\pi d_i^2 h_i \rho_t} \right) 100\% \quad (7)$$

onde: i = v, s ou rec correspondente à verde, sinterizado ou recompactado;

P: porosidade residual [%]

m: massa da amostra [g];

d: diâmetro da amostra [cm];

h: altura da amostra [cm];

ρ_t : massa específica teórica = 10,50 g/cm³ para Ag pura; 11,04 g/cm³ para Ag-15WC e 11,65 g/cm³ para Ag-30WC.

A massa da amostra compactada, sinterizada e recompactada foi medida utilizando-se uma balança digital (0,01 g) e as dimensões, diâmetro e altura, foi medida com micrômetro (0,01 mm).

As massas específicas teóricas dos compósitos Ag-15WC e Ag-30WC, foram calculadas tomando-se como base 100 g de compósito e as massas específicas da Ag e do WC que são 10,50 e 15,63 g/cm³, respectivamente. Assim temos que:

$$\text{Para Ag-15WC: } \rho_t = \frac{100}{\frac{85}{10,50} + \frac{15}{15,63}} = 11,04 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\text{Para Ag-30WC: } \rho_t = \frac{100}{\frac{70}{10,50} + \frac{30}{15,63}} = 11,65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

5.9 CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO

Para fins de avaliação da intensidade da cinética de sinterização, a porosidade residual é uma medida útil, desde que se compare materiais com a mesma porosidade inicial. No caso de se comparar materiais com distintas porosidades iniciais, o parâmetro de densificação, ϕ (LENEL, 1980), é o que melhor descreve a intensidade de transporte de massa e é definido da seguinte forma:

$$\phi = \frac{\rho_s - \rho_v}{\rho_t - \rho_v} 100 \% \quad (8)$$

ou

$$\phi = - \frac{P_s - P_v}{P_v} 100 \% \quad (9)$$

onde: ρ_i = massa específica (i=v, s, t correspondente a verde, sinterizado e teórica, respectivamente)

P_i = porosidade (i=v, s correspondente a verde, sinterizado, respectivamente)

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão apresentados neste capítulo os resultados dos ensaios relativos aos três estudos de sinterização de contatos elétricos:

- Influência da adição de WCg na Ag;
- Comparação de rotas de processamento e;
- Avaliação da sinterização sob alta temperatura.

A seqüência destas seções representa a sucessão de estudos que foram realizados para a caracterização da sinterização de contatos elétricos à base de Ag com WC, onde se buscou obter um produto com porosidade residual inferior a 5%.

As 5 variáveis estudadas foram: pressão de compactação, estado inicial do pó de WC, atmosfera, temperatura e tempo de sinterização. No primeiro estudo (influência da adição de WC na Ag) foram determinados 2 variáveis: pressão de compactação e atmosfera de sinterização, as quais resultassem em uma maior densificação após a sinterização no estado sólido. Também foi avaliado o fenômeno de expansão quando se sinteriza metais muito dúcteis como a Ag. Estas 2 variáveis foram usadas no estudo seguinte (comparação de rotas de processamento) para se escolher uma rota de processamento que resultasse em uma maior densificação.

No último estudo (Avaliação da sinterização sob alta temperatura) foram determinados a temperatura de sinterização, a influência do estado inicial do WC e o tempo de sinterização que resultasse em menor porosidade residual (acima do ponto de fusão da Ag).

6.1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE WCg NA Ag.

Neste ensaio, avaliou-se a sinterização de 3 diferentes tipos de materiais: Ag pura, Ag com 15% de WC e Ag com 30% de WC, em peso. O pó de WC não foi moído nem revestido com Ni recebendo a denominação de WCg.

As amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Mistura dos pós (Ag-15WCg e Ag-30WCg);
- Compactação sob 5 diferentes pressões: 26, 64, 128, 257 e 513 MPa;
- Sinterização a 930 °C por 20 min. sob 2 atmosferas distintas: H₂ e vácuo;
- Recompactação a 750 MPa.

6.1.1 SINTERIZAÇÃO SOB ATMOSFERA DE H₂

Os resultados obtidos para as amostras compactadas sob 5 diferentes pressões e sinterizadas a 930°C por 20 min. de patamar sob atmosfera de H₂, estão na Tabela 5 onde Pv, Ps e Prec correspondem às porosidades à verde, do sinterizado e do recom-compactado, respectivamente e ϕ , à densificação do sinterizado.

TABELA 5: Sinterização a 930°C, 20 min. sob H₂

| Ag | | | | |
|------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Pressão (MPa) | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
| 25 | 56,4 | 5,5 | 90,2 | 1,4 |
| 64 | 45,4 | 3,5 | 92,2 | 0,8 |
| 128 | 33,7 | 5,5 | 83,5 | 1,3 |
| 257 | 21,8 | 13,2 | 39,5 | 0,2 |
| 513 | 10,5 | 44,1 | -321,3 | --- |

| Ag-15WCg | | | | |
|------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Pressão (MPa) | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
| 25 | 55,2 | 32,9 | 40,5 | 6,5 |
| 64 | 45,3 | 27,0 | 40,5 | 6,7 |
| 128 | 34,8 | 21,9 | 37,1 | 6,7 |
| 257 | 24,5 | 16,7 | 31,7 | 6,5 |
| 513 | 13,9 | 11,5 | 17,2 | 6,1 |

| Ag-30WCg | | | | |
|------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Pressão (MPa) | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
| 25 | 55,8 | 45,8 | 17,9 | 13,0 |
| 64 | 47,0 | 39,6 | 15,8 | 12,8 |
| 128 | 37,9 | 33,7 | 10,9 | 12,9 |
| 257 | 28,4 | 26,7 | 6,3 | 12,4 |
| 513 | 18,8 | 18,2 | 2,9 | 11,8 |

6.1.2 SINTERIZAÇÃO SOB VÁCUO

Os resultados obtidos das amostras compactadas sob 5 diferentes pressões e sinterizadas a 930°C por 20 min. de patamar sob vácuo, estão na Tabela 6.

TABELA 6: Sinterização a 930°C, 20 min sob vácuo

| Ag | | | | |
|------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Pressão (MPa) | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
| 25 | 55,4 | 4,4 | 92,1 | 4,4 |
| 64 | 45,1 | 3,0 | 93,3 | 0,9 |
| 128 | 33,5 | 2,5 | 92,5 | 1,0 |
| 257 | 22,0 | 4,8 | 78,1 | 1,2 |
| 513 | 10,1 | 35,9 | -253,8 | --- |

| Ag-15WCg | | | | |
|------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Pressão (MPa) | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
| 25 | 55,3 | 31,9 | 42,3 | 6,3 |
| 64 | 45,1 | 26,3 | 41,7 | 6,6 |
| 128 | 35,0 | 21,4 | 38,8 | 6,4 |
| 257 | 24,6 | 16,3 | 33,9 | 6,4 |
| 513 | 13,6 | 11,4 | 15,6 | 6,1 |

| Ag-30WCg | | | | |
|------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Pressão (MPa) | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
| 25 | 56,1 | 45,9 | 18,2 | 13,2 |
| 64 | 47,2 | 40,1 | 15,1 | 13,1 |
| 128 | 38,1 | 34,1 | 10,4 | 12,6 |
| 257 | 28,2 | 26,6 | 5,6 | 12,5 |
| 513 | 19,0 | 18,6 | 2,2 | 11,7 |

6.1.3 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE WCg

Com os resultados das Tabela 5 e Tabela 6, fez-se a análise da influência da adição de WC na matriz de Ag, na etapa de compactação, caracterizada pela porosidade residual à verde (Pv), conforme Figura 24.

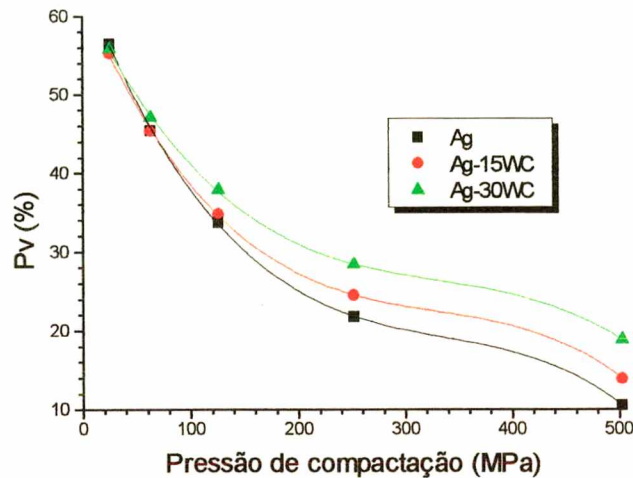


FIGURA 24: Influência da quantidade de WCg na porosidade à verde

Através da Figura 24 observa-se que, como era esperado, o aumento da pressão de compactação faz diminuir a porosidade à verde para os três tipos de materiais.

Para uma mesma pressão de compactação a presença de WCg em quantidade crescente prejudica a plasticidade da mistura Ag-WCg resultando no aumento da porosidade à verde.

Tais resultados são consistentes devido ao fato do WC possuir menor ductilidade que a Ag.

6.1.4 INFLUÊNCIA DO TIPO DE ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO

A influência da presença de WCg na sinterização sob atmosfera de H_2 e sob vácuo, pode ser vista na Figura 25 usando-se os resultados das Tabela 5 e Tabela 6.

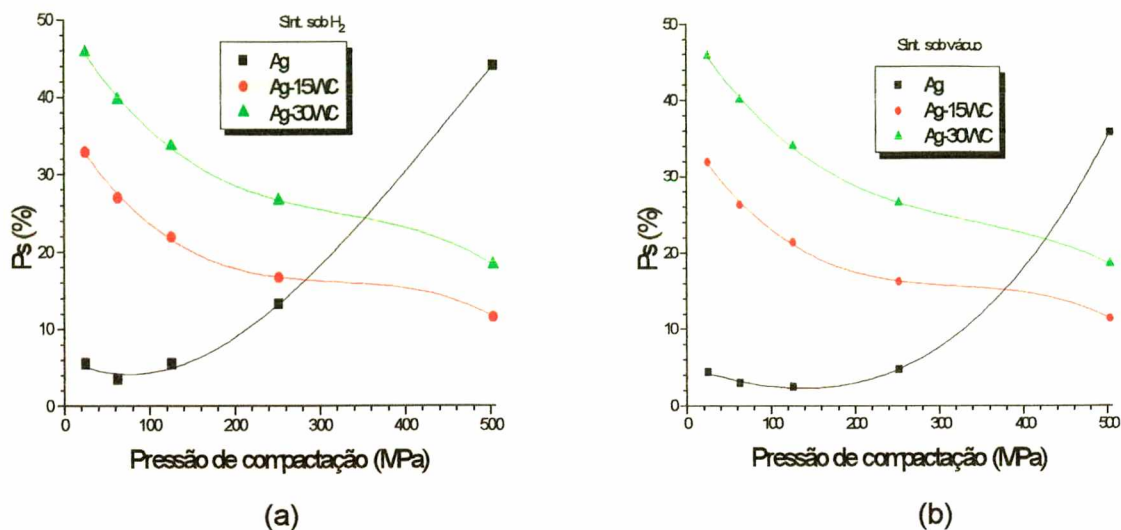


FIGURA 25: Influência do WCg na porosidade sinterizada: (a) sinterização sob atmosfera de H₂ e; (b) sinterização sob vácuo

As amostras de Ag pura sinterizadas sob atmosfera de H₂, quando compactadas acima de 100 MPa (Figura 25a), apresentaram o fenômeno de expansão, caracterizado pelo aumento da porosidade no componente. As amostras de Ag com 15 e 30 % de WCg não apresentaram este fenômeno. O mesmo efeito ocorre quando se sinterizava sob vácuo (Figura 25b), mas a expansão começa já a ocorrer a partir de 175 MPa de pressão de compactação.

Analisando-se a densificação após a sinterização das amostras de Ag com e sem a adição de WCg, temos a Figura 26:

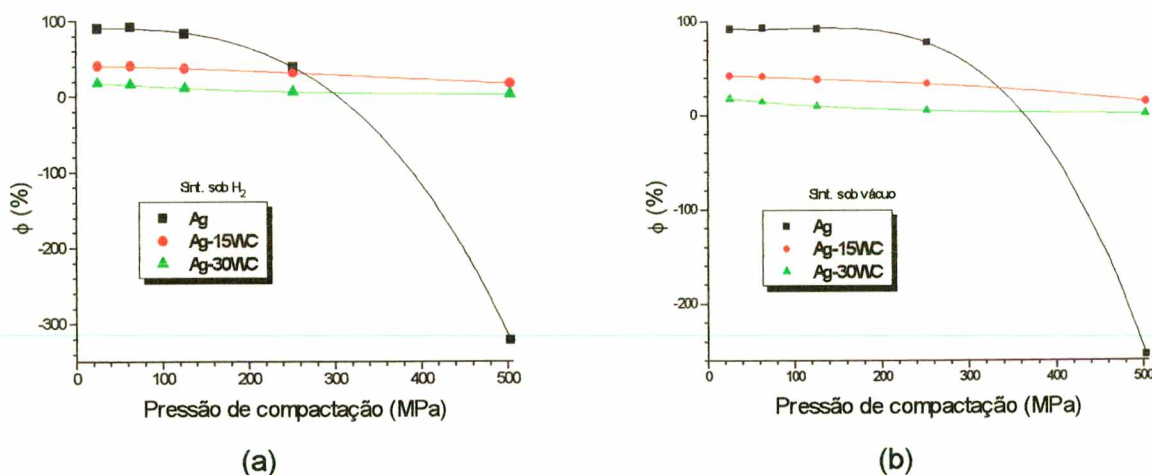


FIGURA 26: Influência do WCg na densificação: (a) sinterização sob atmosfera H₂ e; (b) sinterização sob vácuo

Nota-se que as amostras sinterizadas de Ag pura quando compactadas abaixo de 100 MPa sob atmosfera de H_2 (Figura 26a) e abaixo de 175 MPa sob vácuo (Figura 26b), apresentaram elevada densificação mas, acima destas pressões começaram a apresentar fenômeno de expansão. Com a presença de 15 e 30 % de WCg as amostras não incharam mas, apresentaram menor densificação quando comparadas com às de Ag pura.

Na Figura 27 é feita a comparação entre atmosferas de H_2 e vácuo utilizadas na sinterização da Ag pura.

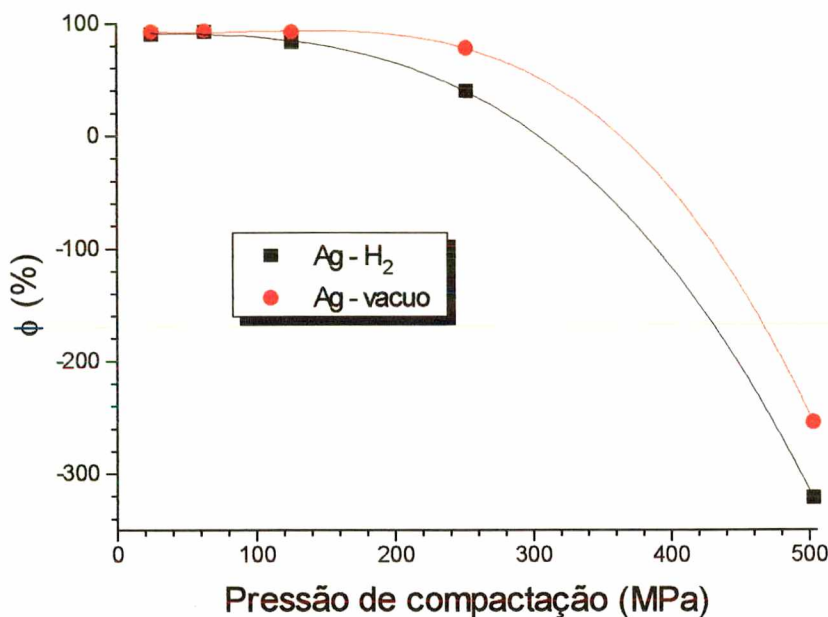


FIGURA 27: Influência da atmosfera na sinterização da Ag pura

Nota-se que as amostras de Ag pura sinterizadas sob vácuo apresentaram menor fenômeno de expansão do que as sinterizadas sob H_2 . O fenômeno de expansão das amostras de Ag é maior quanto maior for a pressão de compactação.

Sinterizando-se sob vácuo, o fenômeno de expansão começa a ocorrer para as amostras compactadas acima de 100 MPa, e sinterizando-se sob H_2 , acima de 175 MPa.

A Figura 28 mostra o efeito da atmosfera de sinterização sobre as amostras Ag-15WCg.

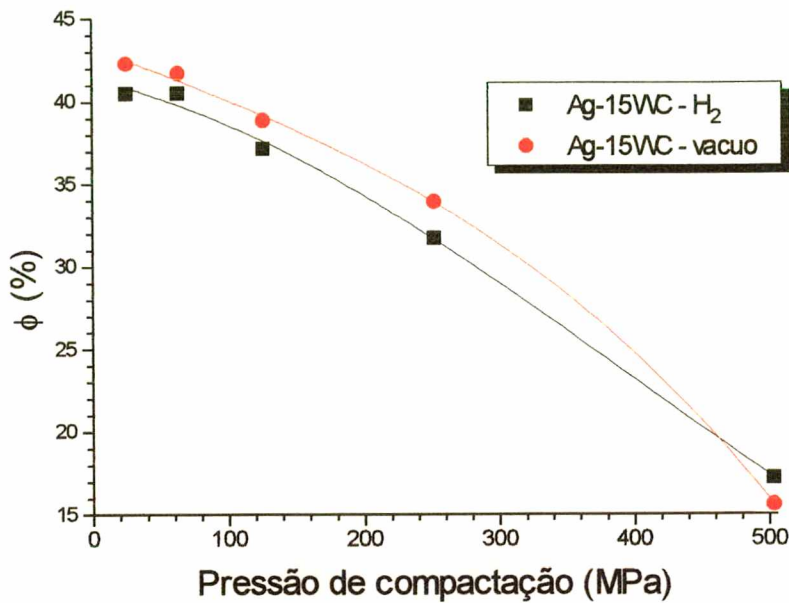


FIGURA 28: Influência da atmosfera na sinterização Ag-15WCg

Pela Figura 28, nota-se que o uso de vácuo na sinterização propicia uma densificação ligeiramente maior do que a da sinterização sob atmosfera de H₂.

A Figura 29 mostra a influência da atmosfera na sinterização do Ag-30WCg.

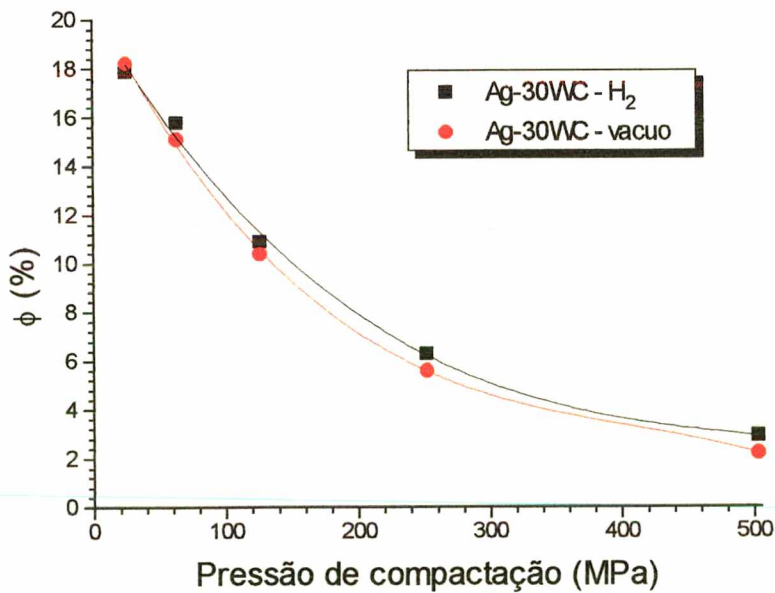


FIGURA 29: Influência da atmosfera na sinterização Ag-30WCg

Pela Figura 29, nota-se que a atmosfera tem pouca influência na sinterização do Ag-30WCg.

6.1.5 INFLUÊNCIA DA RECOMPACTAÇÃO

Com os dados da porosidade após recompactação (Prec) das Tabela 5 e Tabela 6, pode-se avaliar, através da Figura 30, o efeito da recompactação nas amostras de Ag pura, Ag-15WCg e Ag-30WCg, sinterizadas sob atmosfera H₂ e vácuo.

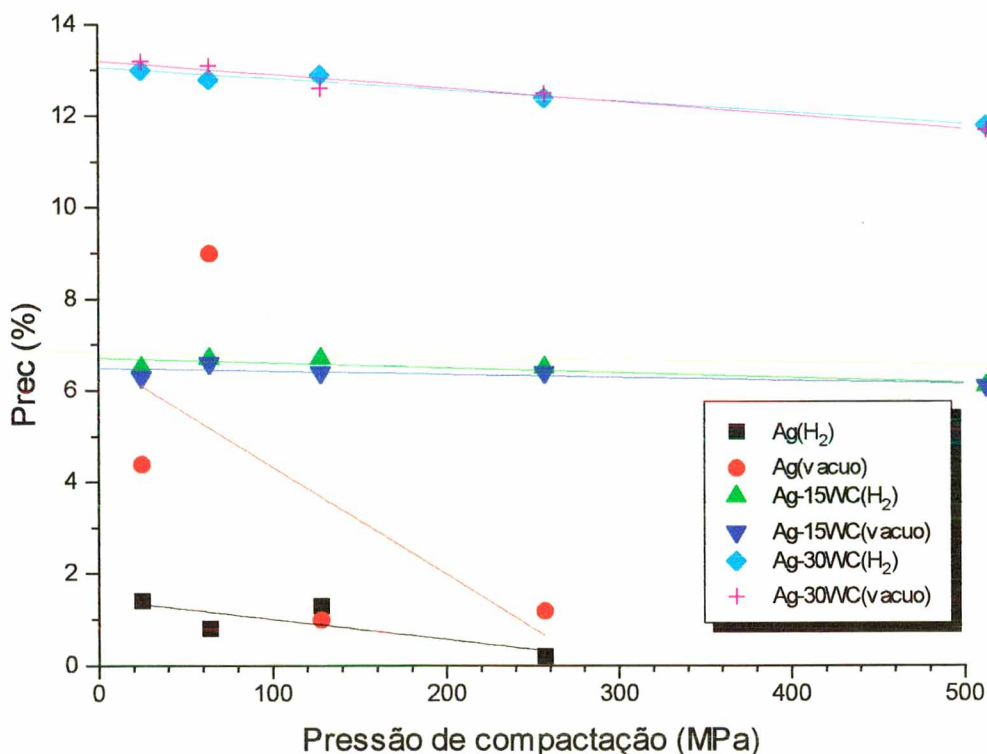


FIGURA 30: Densificação das amostras após a recompactação

Observa-se pela Figura 30 acima, que a Ag pura, compactada sob diferentes pressões de compactação, tem baixa porosidade após a recompactação, a qual é função da sua alta plasticidade. Com a adição de 15 e 30 % de WCg, ocorre aumento proporcional da porosidade após a recompactação, demonstrando a forte influência do WCg sobre a plasticidade da mistura Ag-WC.

Desta seção 6.1, pode-se fazer alguns comentários sobre a sinterização de metais dúcteis como a Ag:

- Para se sinterizar Ag pura, deve-se compactar sob baixa pressão (menos que 100 MPa), conforme Figura 25, para se evitar a formação de poros fechados que são formados durante a compactação devido à alta plasticidade da Ag. Os gases aprisionados dentro destes poros fechados começam a se expandir durante a sinterização expandindo a amostra.
- O uso de vácuo na sinterização minimiza o efeito do fenômeno de expansão das amostras de Ag pura compactadas acima de 150 MPa, conforme foi demonstrado na Figura 27.

Quanto à adição de WCg e sua influência na sinterização, nota-se que:

- O aumento da quantidade de WCg na mistura com a Ag diminui proporcionalmente a sua plasticidade durante a compactação ocasionando o aumento da porosidade à verde da amostra, conforme Figura 24. Isto é causado pelo fato do WCg ser menos dúctil que a Ag;
- O aumento da quantidade de WCg na Ag prejudica a densificação, conforme Figura 26. Como a sinterização é realizada no estado sólido, a presença de WC reduz o número de contatos Ag-Ag diminuindo assim, a cinética de sinterização.

Quanto a pressão de compactação e sua influência na sinterização, nota-se que:

- O aumento da pressão de compactação diminui, como era esperado, a porosidade à verde da amostra.
- O aumento da pressão de compactação diminui fortemente a densificação das amostras Ag-15WCg e Ag-30WCg. Assim, deve-se utilizar baixa pressão de compactação para se sinterizar amostras Ag-WCg, conforme Figura 28 e Figura 29.

Destas observações, decidiu-se que, para os próximos experimentos, serão utilizados baixa pressão de compactação (25 MPa) e atmosfera de H₂, porque o uso de vácuo é industrialmente mais caro e, principalmente, porque na sinterização da mistura

Ag-30WC não há diferença entre o uso de vácuo ou atmosfera de H₂, conforme Figura 29.

6.2 COMPARAÇÃO DE ROTAS DE PROCESSAMENTO

Foram estudadas 4 rotas de processamento onde todas as amostras foram compactadas a 25 MPa e sinterizadas sob atmosfera de H₂, com o objetivo de se determinar qual delas proporciona a maior densificação. Cada uma das rotas aqui empregadas é descrita a seguir.

6.2.1 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

Para esta rota de processamento, as etapas de preparação de amostras foram as seguintes:

- Moagem do pó de WCg por 5 min. o qual recebeu a denominação de WCf₅;
- Mistura dos pós: 70%, em peso, de Ag e 30% com os dois tipos de WC: o normal, WCg, e o moído, WCf₅;
- Compactação dos pós a 25 MPa;
- Sinterização a 930 °C por 20 min. sob atmosfera de H₂;
- Recompactação a 750 MPa.

Os resultados obtidos após a sinterização a 930°C, mantido a 20 min. neste patamar, sob atmosfera de H₂, estão na Tabela 7.

TABELA 7: Sinterização convencional

| Amostra | Pv (%) | Ps (%) | φ (%) | Prec (%) |
|-----------------------|-----------|-----------|----------|-------------|
| Ag-30WCg | 55,8 | 45,8 | 17,9 | 13,0 |
| Ag-30WCf ₅ | 50,7 | 39,7 | 21,7 | 11,6 |

6.2.2 SINTERIZAÇÃO ATIVADA COM Ni

Para esta rota de processamento as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Moagem do pó de WCg por 5 min.;
- Recobrimento dos pós de WCg e WCf₅ com Ni, descrito na seção 5.3, os quais receberam a denominação de WCg_{Ni} e WCf_{5Ni}, respectivamente;
- Mistura dos pó: 70%, em peso, de Ag e 30% com os dois tipos de WC;
- Compactação a 25 MPa;
- Sinterização a 930 °C por 20 min. sob atmosfera de H₂;
- Recompactação a 750 MPa.

Os resultados obtidos após a sinterização a 930°C, mantido a 20 min. neste patamar, sob atmosfera de H₂, estão na Tabela 8.

TABELA 8: Sinterização ativada com Ni

| Amostra | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
|-------------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Ag-30WCg _{Ni} | 55,5 | 42,4 | 23,5 | 10,4 |
| Ag-30WCf _{5Ni} | 52,0 | 38,7 | 25,7 | 11,9 |

6.2.3 SINTERIZAÇÃO COM FASE LÍQUIDA

Para esta rota de processamento, as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Mistura dos pós: 63% Ag, 7% Cu e 30% WCg;
- Compactação a 25 MPa;
- Sinterização a 850 °C por 20 min. sob atmosfera de H₂;
- Recompactação a 750 MPa.

Os resultados obtidos após sinterização a 850°C, mantido a 20 min. neste patamar, sob atmosfera de H₂, estão na Tabela 9.

TABELA 9: Sinterização com fase líquida da amostra 63Ag-7Cu-30WCg

| Atmosfera | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
|----------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| H ₂ | 55 | 48 | 13 | 13 |
| vácuo | 55 | 48 | 13 | 12 |

A temperatura de sinterização foi reduzida para 850 °C porque ao se tentar sinterizar a 930 °C houve exsudação de Ag das amostras.

6.2.4 SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA

Para esta rota de processamento as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Moagem do pó de WCg por 5 min. o qual recebeu a denominação de WCf₅;
- Recobrimento do pó WCg e WCf₅ com Ni;
- Mistura dos pós: 70%, em peso, de Ag e 30% com os quatro tipos de WC: WCg, WCg_{Ni}, WCf₅ e WCf_{5Ni};
- Compactação a 25 MPa;
- Sinterização a 1075 °C por 20 min. sob atmosfera de H₂;
- Recompactação.

O termo alta temperatura foi usado porque esta sinterização foi realizada acima do ponto de fusão da Ag que é de 962 °C. Era de se esperar que a amostra perdesse totalmente a sua forma inicial, cilíndrica, porque o volume de Ag em fusão é de cerca de 78%, mas a amostra sinterizada permaneceu com seu formato inicial. Isto pode ser explicado da seguinte forma: a Ag líquida penetra na porosidade formada pelas partículas de WC formando um fluido tixotrópico, ou seja, quando não há aplicação de esforços externos sobre o fluido, este se comporta como um sólido (está técnica é utilizada na reofundição, ver seção 4.3). Assim, o formato da amostra permaneceu cilíndrico.

Os resultados obtidos após a sinterização a 1075°C, mantido a 20 min. neste patamar, sob atmosfera de H₂, estão na Tabela 10.

TABELA 10: Sinterização sob alta temperatura

| Amostra | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
|-------------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| Ag-30WCg | 55,6 | 26,5 | 52,4 | 9,3 |
| Ag-30WCg _{Ni} | 55,2 | 5,7 | 89,6 | 5,7 |
| Ag-30WCf ₅ | 52,4 | 16,3 | 68,9 | 6,6 |
| Ag-30WCf _{5Ni} | 53,8 | 4,0 | 92,6 | 4,0 |

Nota-se que para as amostras com WC revestido com Ni, o uso da recompactação não diminuiu a porosidade. Além disso, a porosidade obtida na sinterização já atingiu o nível da quantidade desejada (menos de 5%). Portanto, a recompactação é necessária somente quando a porosidade, após a sinterização, for maior que 10%.

Usando-se os melhores resultados de cada rota de processamento, temos os seguintes resultados como pode ser visto na Tabela 11.

TABELA 11: Síntese dos melhores resultados das 4 rotas de processamento

| Rota de processamento | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) | Prec (%) |
|-----------------------------------|-----------|-----------|---------------|-------------|
| sinterização convencional | 50,7 | 39,7 | 21,7 | 11,6 |
| sinterização ativada | 55,5 | 42,4 | 23,5 | 10,4 |
| sinterização com fase líquida | 55,0 | 48,0 | 13,0 | 13,0 |
| sinterização sob alta temperatura | 53,8 | 4,0 | 92,6 | 4,0 |

Em termos relativos, a Figura 31 ilustra melhor os resultados da Tabela 11.

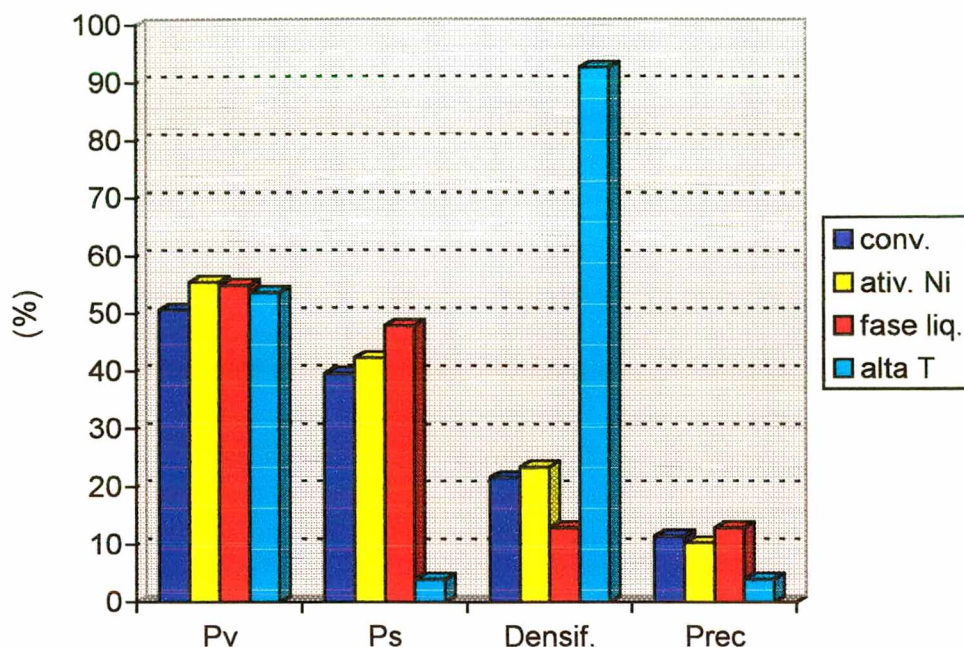


FIGURA 31: Síntese dos melhores resultados de cada rota de processamento via sinterização

A rota de processamento que propiciou a maior densificação foi a que utilizou a sinterização sob alta temperatura resultando em 4 % de porosidade residual somente com sinterização não necessitando, portanto, recorrer à recompactação. A intensa densificação se deve à elevada quantidade de fase líquida (78 % em volume), pois a sinterização foi realizada acima do ponto de fusão da Ag.

Nas outras 3 rotas, a porosidade residual após a sinterização ficou em torno de 40 % sendo necessário recompactar mas, mesmo assim, seu valor final ficou em torno de 10 %.

Tomando-se como referência a sinterização convencional, a sinterização com fase líquida não melhorou a cinética de sinterização devido provavelmente a insuficiência de volume de fase líquida. Além disso, a rota não é promissora pois, para aumentar a quantidade de fase líquida deve-se aumentar a quantidade de Cu na mistura Ag-WC, alterando significativamente as especificações do material. Em relação à sinterização ativada com Ni, a cinética foi melhorada mas, de modo insuficiente. Conforme era esperado, o uso de Ni intensificou a densificação; possivelmente, por propiciar

uma camada externa rica em defeitos cristalinos acentuando assim, o transporte de massa.

Assim, na seção 6.3 será feito um estudo mais detalhado sobre a sinterização das amostras acima do ponto de fusão da Ag, sobre o tipo de WC e sobre o tempo de patamar de sinterização.

A Figura 32 demonstra como as características do estado inicial do pó de WC exerce forte influência sobre a sinterização, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 10.

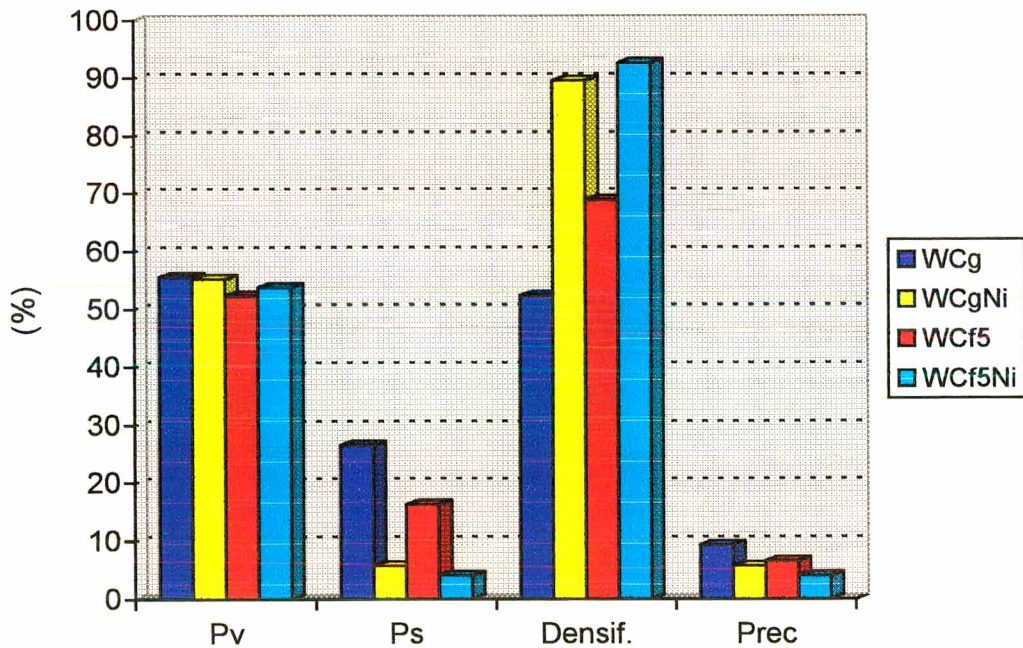


FIGURA 32: Influência do tipo de WC na sinterização sob alta temperatura (1075 °C) e na recompactação a 750 MPa

Assim na seção 6.3 as amostras foram preparadas com mais dois tipos de WC cujos pós de WCg foram previamente moídos por 20 min e, posteriormente, revestidos quimicamente com Ni.

6.3 AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA

De acordo com os resultados da seção 6.2, chegou-se a conclusão de que a sinterização sob alta temperatura (acima do ponto de fusão da Ag) é a que propiciou a maior densificação ($\phi = 92,6\%$) e porosidade residual de 4% sem necessidade de se recompactar, usando-se WC moído por 5 min. (tamanho de partícula com moda igual a $2,6\ \mu\text{m}$ e revestido com Ni). Assim, nesta seção será estudado a influência da temperatura e do tempo de sinterização sob atmosfera de H_2 . As temperaturas de sinterização estudadas foram: 960, 1000, 1075 e 1150 °C. As amostras foram sinterizadas nestas 4 temperaturas com e sem patamar de 20 min., ou seja, aquecimento seguido de resfriamento com ou sem patamar isotérmico, conforme Figura 33.

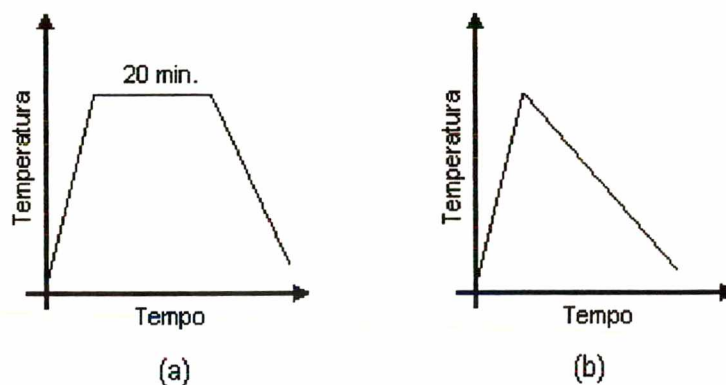


FIGURA 33: Ciclo de sinterização: (a) com patamar de 20 min. e; (b) sem patamar

Na seção 6.2, foram usados 4 tipos diferentes de WC. Nesta seção, foram acrescentados mais 2 tipos de pós de WC:

- $\text{WC}_{f_{20}}$: moído por 20 min.;
- $\text{WC}_{f_{20\text{Ni}}}$: moído por 20 min. e revestido com Ni.

Nesta rota de processamento, as amostras foram preparadas da seguinte forma:

- Moagem do pó de WC por 5 e 20 min.: WC_{f_5} e $\text{WC}_{f_{20}}$;
- Recobrimento dos pós WC_g , WC_{f_5} e $\text{WC}_{f_{20}}$ com Ni;
- Mistura dos pós: 70%, em peso, de Ag e 30% com os 6 tipos de WC: WC_g , $\text{WC}_{g\text{Ni}}$, WC_{f_5} , $\text{WC}_{f_{5\text{Ni}}}$, $\text{WC}_{f_{20}}$ e $\text{WC}_{f_{20\text{Ni}}}$;
- Compactação a 25 MPa;
- Sinterização 960, 1000, 1075 e 1150 °C por 20 min. sob atmosfera de H_2 ;

6.3.1 SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA COM PATAMAR DE 20 MIN.

Os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

TABELA 12: Sinterização a 960 °C por 20 min.

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 56 | 31 | 45 |
| WCg _{Ni} | 56 | 7 | 87 |
| WCf ₅ | 53 | 27 | 50 |
| WCf _{5Ni} | 54 | 8 | 85 |
| WCf ₂₀ | 51 | 27 | 46 |
| WCf _{20Ni} | 53 | 15 | 72 |

TABELA 13: Sinterização a 1000 °C por 20 min.

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 56,6 | 26,2 | 53,6 |
| WCg _{Ni} | 56,0 | 5,9 | 89,4 |
| WCf ₅ | 53,0 | 19,7 | 63,0 |
| WCf _{5Ni} | 54,1 | 4,6 | 91,4 |
| WCf ₂₀ | 50,7 | 15,9 | 68,6 |
| WCf _{20Ni} | 52,7 | 4,1 | 92,3 |

TABELA 14: Sinterização a 1075 °C por 20 min.

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 55,8 | 20,8 | 62,8 |
| WCg _{Ni} | 56,0 | 6,2 | 89,0 |
| WCf ₅ | 52,3 | 11,0 | 78,9 |
| WCf _{5Ni} | 53,9 | 4,3 | 91,9 |
| WCf ₂₀ | 50,6 | 8,6 | 83,1 |
| WCf _{20Ni} | 52,7 | 3,7 | 93,0 |

TABELA 15: Sinterização a 1150 °C por 20 min.

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 55,3 | 16,0 | 71,0 |
| WCg _{Ni} | 55,2 | 6,8 | 87,7 |
| WCf ₅ | 52,4 | 7,0 | 86,6 |
| WCf _{5Ni} | 53,6 | 4,9 | 90,8 |
| WCf ₂₀ | 49,5 | 5,4 | 89,0 |
| WCf _{20Ni} | 52,2 | 4,7 | 90,9 |

Sintetizando-se os resultados das densificações obtidas após a sinterização das 4 tabelas anteriores mais os das Tabela 7 e Tabela 8, cuja sinterização foi realizada a 930 °C por 20 min. sob atmosfera de H₂, tem-se a Tabela 16.

TABELA 16: Síntese das densificações das sinterizações sob alta temperatura com patamar de 20 min.

| Tipo de WC | Densificação (%) | | | | |
|---------------------|------------------|--------|---------|---------|---------|
| | 930 °C | 960 °C | 1000 °C | 1075 °C | 1150 °C |
| WCg | 17,9 | 45,5 | 53,6 | 62,8 | 71,0 |
| WCg _{Ni} | 23,5 | 87,4 | 89,4 | 89,0 | 87,7 |
| WCf ₅ | 21,7 | 50,4 | 63,0 | 78,9 | 86,6 |
| WCf _{5Ni} | 25,7 | 84,8 | 91,4 | 91,9 | 90,8 |
| WCf ₂₀ | --- | 45,9 | 68,6 | 83,1 | 89,0 |
| WCf _{20Ni} | --- | 72,3 | 92,3 | 93,0 | 90,9 |

Os resultados da Tabela 16 podem melhor ser visualizados pela Figura 34 a seguir.

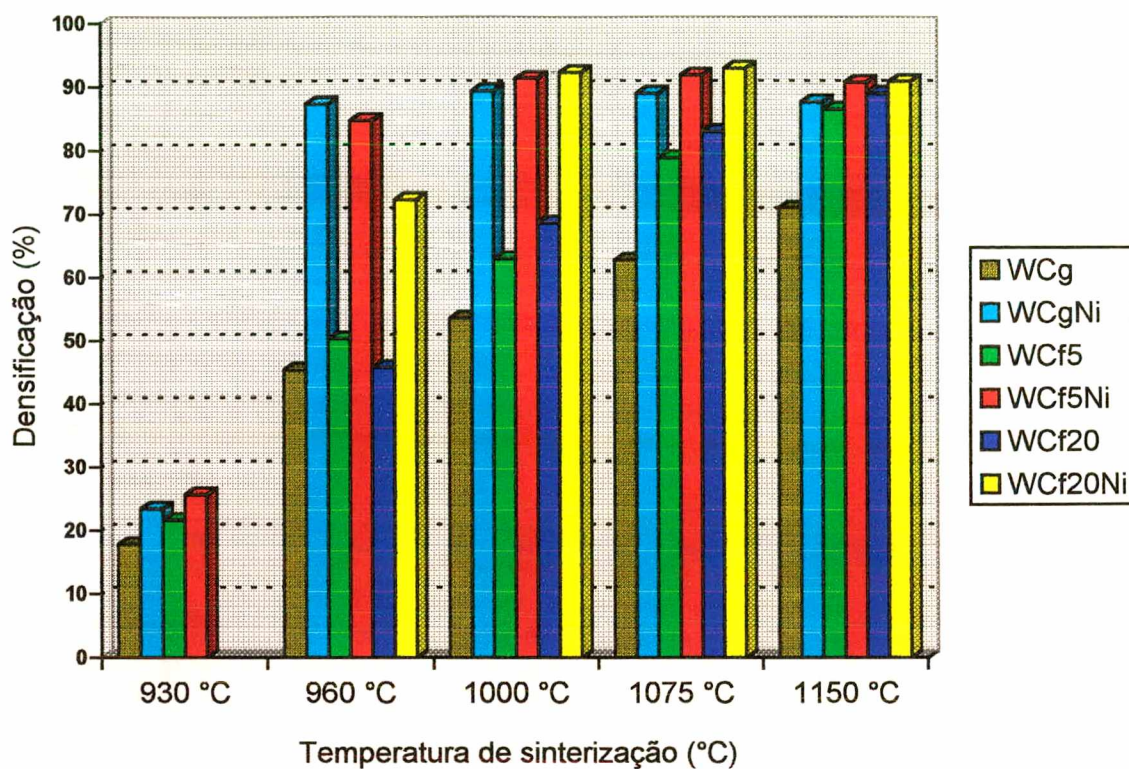


FIGURA 34: Densificação das amostras sinterizadas por 20 min.

Note que a sinterização a 930 °C (estado sólido) apresenta densificação muito inferior à da sinterização realizada a temperatura igual ou acima da temperatura de fusão da Ag.

6.3.2 SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA SEM PATAMAR

Os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

TABELA 17: Sinterização a 960 °C sem patamar

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 56,2 | 32,7 | 41,8 |
| WCg _{Ni} | 56,6 | 27,9 | 64,6 |
| WCf ₅ | 53,5 | 31,6 | 41,0 |
| WCf _{5Ni} | 54,2 | 24,3 | 55,2 |
| WCf ₂₀ | 50,7 | 35,1 | 30,7 |
| WCf _{20Ni} | 52,7 | 28,6 | 45,6 |

TABELA 18: Sinterização a 1000 °C sem patamar

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 55,1 | 30,0 | 45,6 |
| WCg _{Ni} | 55,5 | 11,8 | 78,8 |
| WCf ₅ | 52,4 | 26,5 | 49,5 |
| WCf _{5Ni} | 52,7 | 6,5 | 87,6 |
| WCf ₂₀ | 48,3 | 22,0 | 54,4 |
| WCf _{20Ni} | 51,1 | 6,2 | 87,9 |

TABELA 19: Sinterização a 1075 °C sem patamar

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 55,4 | 28,1 | 49,2 |
| WCg _{Ni} | 56,1 | 6,8 | 87,9 |
| WCf ₅ | 52,4 | 21,7 | 58,6 |
| WCf _{5Ni} | 53,7 | 4,9 | 90,8 |
| WCf ₂₀ | 49,2 | 18,7 | 62,1 |
| WCf _{20Ni} | 52,4 | 4,3 | 91,8 |

TABELA 20: Sinterização a 1150 °C sem patamar

| Tipo de WC | Pv (%) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|--------|--------|------------|
| WCg | 55,7 | 24,0 | 56,8 |
| WCg _{Ni} | 55,9 | 6,0 | 89,3 |
| WCf ₅ | 52,4 | 15,3 | 70,8 |
| WCf _{5Ni} | 53,5 | 4,8 | 91,0 |
| WCf ₂₀ | 49,7 | 12,6 | 74,6 |
| WCf _{20Ni} | 50,9 | 3,9 | 92,3 |

Agrupando-se os resultados das densificações, após a sinterização das 4 tabelas anteriores, tem-se a Tabela 21 para facilitar a comparação dos resultados.

TABELA 21: Síntese das densificações das sinterizações sob alta temperatura sem patamar

| Tipo de WC | Densificação (%) | | | |
|---------------------|------------------|---------|---------|---------|
| | 960 °C | 1000 °C | 1075 °C | 1150 °C |
| WCg | 41,8 | 45,6 | 49,2 | 56,8 |
| WCg _{Ni} | 64,6 | 78,8 | 87,9 | 89,3 |
| WCf ₅ | 41,0 | 49,5 | 58,6 | 70,8 |
| WCf _{5Ni} | 55,2 | 87,6 | 90,8 | 91,0 |
| WCf ₂₀ | 30,7 | 54,4 | 62,1 | 74,6 |
| WCf _{20Ni} | 45,6 | 87,9 | 91,8 | 92,3 |

Os resultados da Tabela 21 estão graficamente representados na Figura 35.

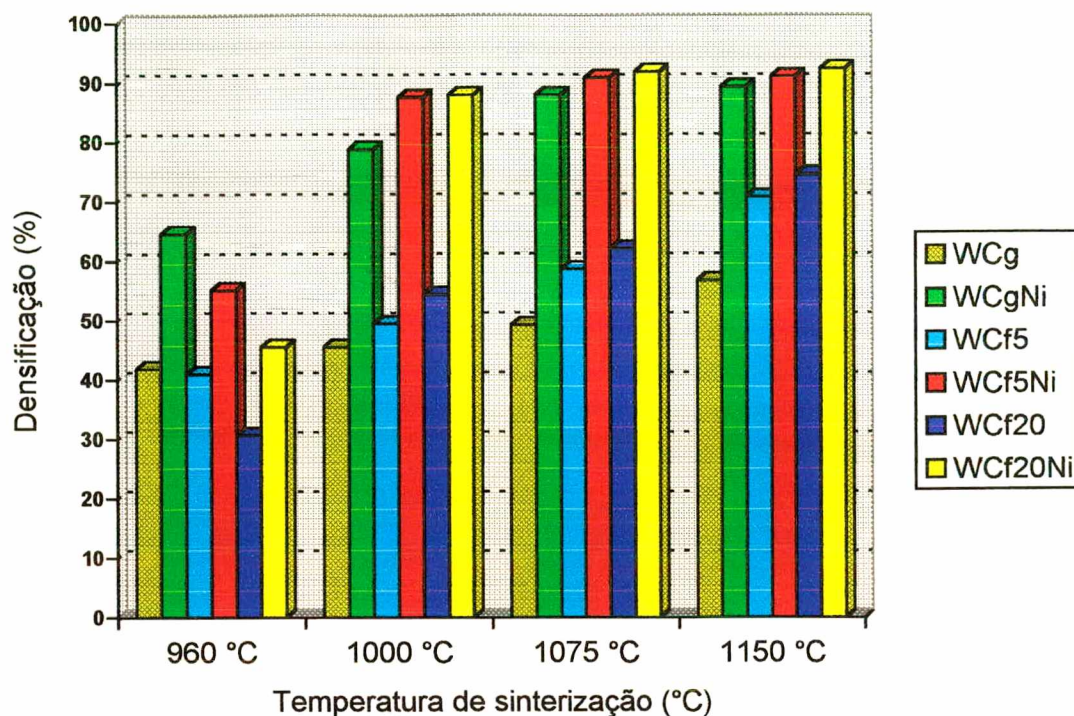


FIGURA 35: Densificação das amostras sinterizadas sem patamar

Note que mesmo sem a utilização de um patamar de sinterização, ocorreu uma grande densificação das amostras. Serão feitas a seguir as análises da influência do tipo de WC e da utilização ou não do patamar isotérmico sobre a densificação das amostras.

6.3.3 INFLUÊNCIA DO WCg NA SINTERIZAÇÃO

Analisando-se a influência do WC não moído com e sem recobrimento de Ni (WC_g e WC_{gNi}), com patamar de 20 min. e sem patamar, pode-se avaliar a influência deste tipo de WC sobre a sinterização a diferentes temperaturas, Figura 36.

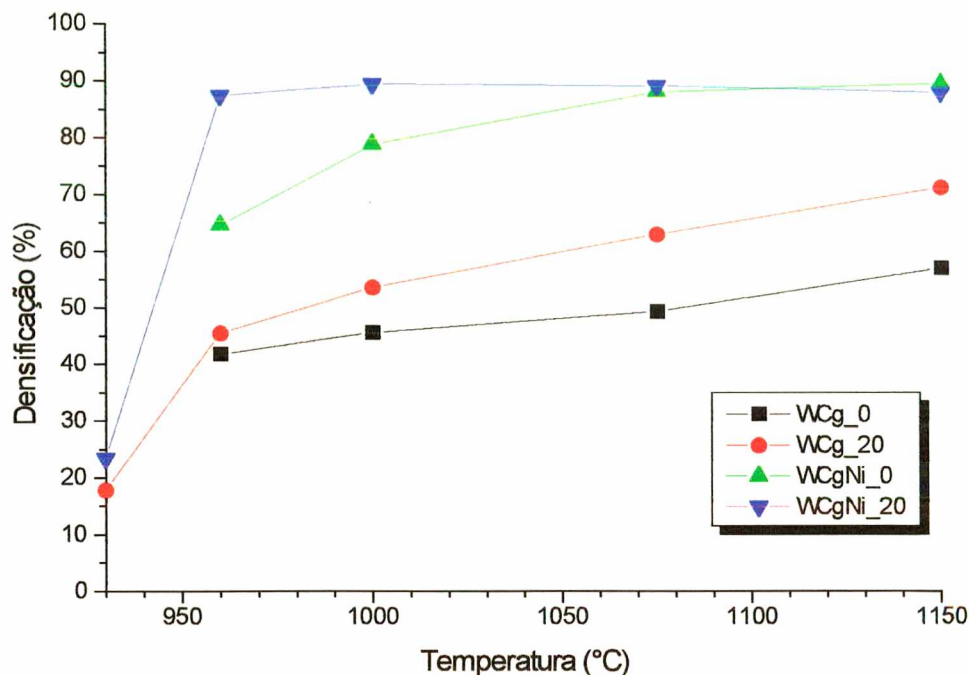


FIGURA 36: Influência do WCg na sinterização

Nota-se que, quando se usa WCg, quanto maior o tempo e maior a temperatura, maior é a densificação. Com o uso de WCg_{Ni}, na sinterização sem patamar, a máxima densificação ocorre a temperatura de 1150 °C enquanto que com o uso de 20 min. de patamar, a densificação permanece praticamente a mesma nas temperaturas acima do ponto de fusão da Ag.

O melhor resultado foi obtido quando se usou WCg_{Ni} na sinterização a 1000 °C com 20 min. de patamar.

6.3.4 INFLUÊNCIA DO WCf₅ NA SINTERIZAÇÃO

Para o caso do WC moído por 5 min. sendo sinterizado com e sem recobrimento de Ni (WCf₅ e WCf_{5Ni}), sinterizado com patamar de 20min. e sem patamar, sob 5 diferentes temperaturas de sinterização temos a Figura 37.

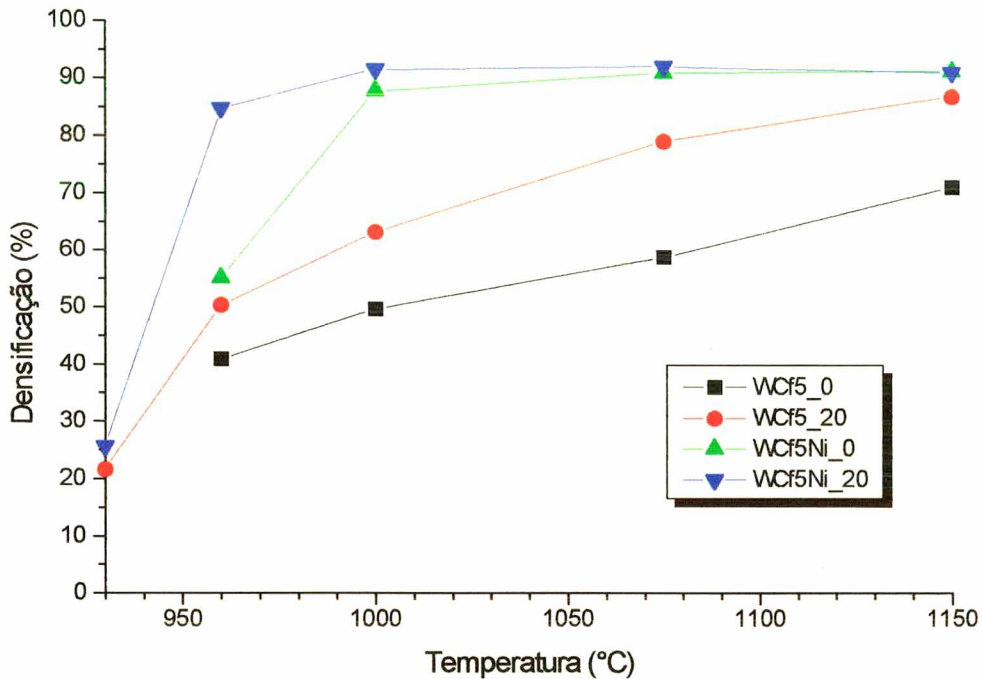


FIGURA 37: Influência do WCf_5 na sinterização

Nota-se que, com o uso de WCf_5 , quanto maior a temperatura e maior o tempo, maior será a densificação repetindo o mesmo efeito apresentado no uso do WCg . Quando se usa WCf_{5Ni} , para a sinterização com 20 min. de patamar, a máxima densificação ocorre já a 1000 °C permanecendo praticamente constante com o aumento de temperatura. Na sinterização sem patamar há uma grande diferença de densificação entre 960 e 1000 °C mas, acima desta, a densificação é praticamente a mesma.

O melhor resultado foi obtido quando se usou WCf_{5Ni} na sinterização a 1075 °C com 20 min. de patamar. Note que na sinterização com WCf_5 (sem recobrimento químico de Ni) após a sinterização a 1150 °C por 20 min. de patamar, a densificação ficou muito próximo da obtida com WCf_{5Ni} .

6.3.5 INFLUÊNCIA DO WCf_{20} NA SINTERIZAÇÃO

Para o caso do WC moído por 20 min. sendo sinterizado com e sem recobrimento com Ni (WCf_{20} e WCf_{20Ni}) com e sem de patamar de 20 min. e sob 5 diferentes temperaturas de sinterização temos a Figura 38.

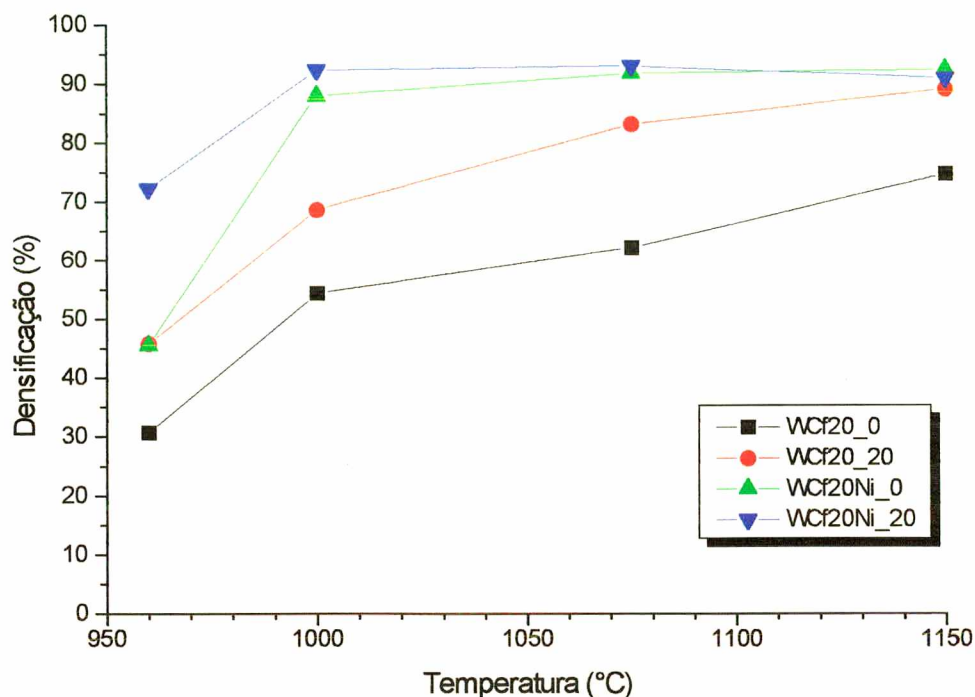


FIGURA 38: Influência do WCf_{20} na sinterização

Com o uso de WCf_{20} quanto maior a temperatura e maior o tempo de sinterização, maior será a densificação repetindo a mesma tendência apresentado na sinterização com o uso de WCg e WCf_5 . Ao se usar WCf_{20Ni} a máxima densificação, na sinterização com patamar de 20 min., ocorreu a 1000 °C permanecendo praticamente constante com o aumento de temperatura (mesmo efeito apresentado na sinterização com WCf_{5Ni}). Na sinterização sem patamar, a máxima densificação ocorreu a 1150 °C mas já a partir de 1000 °C, a diferença relativa é mínima.

O melhor resultado foi obtido com o uso de WCf_{20Ni} na sinterização a 1075 °C com 20 min. de patamar. Note que, novamente, ao final da sinterização a 1150 °C por 20 min. a amostra com WCf_{20} apresentou uma densificação muito próxima da obtida com WCf_{20Ni} .

6.3.6 COMPARAÇÃO DAS DENSIFICAÇÕES NA SINTERIZAÇÃO COM WC REVESTIDO COM Ni

Como os melhores resultados foram obtidos na sinterização com patamar e com WC revestidos com Ni, a análise da influência do tamanho de partícula deste tipo de pó de WC, sobre a densificação, é apresentada na Figura 39.

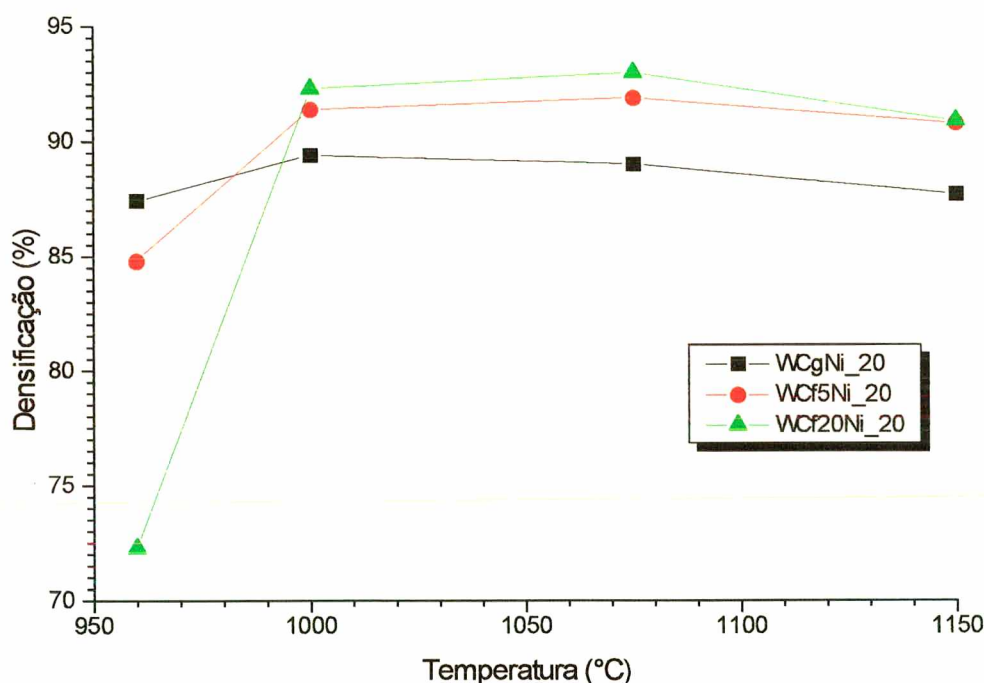


FIGURA 39: Comparação das densificações obtidas após a sinterização com WC de diferentes tamanhos de partícula e revestido com Ni

O melhor resultado foi obtido com o uso de WCf_{20Ni} o qual apresenta o menor tamanho de partícula, após a sinterização a 1075 °C por 20 min. de patamar.

As porosidades residuais correspondentes as variações de temperatura, usando-se pó de WC revestido com Ni, relativos às densificações da Figura 39, podem ser vistas na Figura 40.

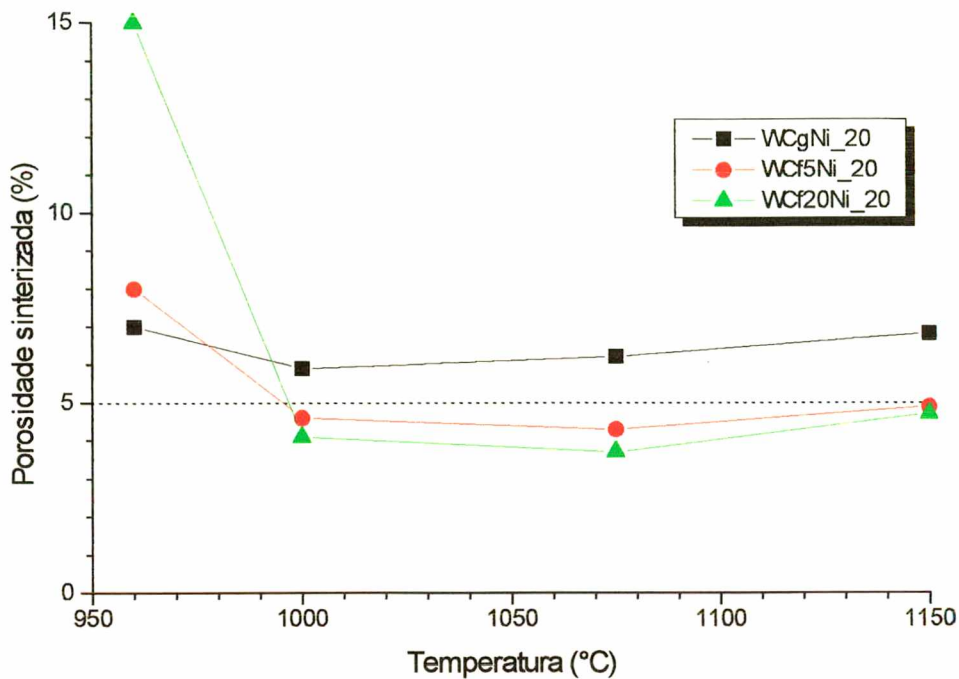


FIGURA 40: Porosidades residuais medidas após a sinterização à alta temperatura

Note que o uso de pó de WC não moído (WCg), a porosidade residual fica acima de 5%, independentemente da temperatura de sinterização. Com a moagem do pó de WC (WCf₅ e WCf₂₀), as porosidades residuais ficam abaixo de 5%.

O melhor resultado foi obtido com o uso de WCf_{20Ni} na sinterização a 1075 °C com patamar de 20 min. A porosidade residual, nestas condições, foi de 3,7%.

Quanto à dispersão dos resultados note pelas Figura 34 e Figura 40 que, acima do ponto de fusão da Ag, os valores de densificação e porosidade residual apresentam pouca variação na faixa compreendida entre 1000 e 1150 °C, ou seja, 150 °C de variação de temperatura nas amostras que contém WC revestido com Ni. Como a variação de densificação ou de porosidade é função da temperatura e, numa faixa de 150 °C, os valores são praticamente estáveis, ficam assegurados os resultados perante a dispersão de resultados.

A Figura 41 mostra o resultado final desta dissertação.

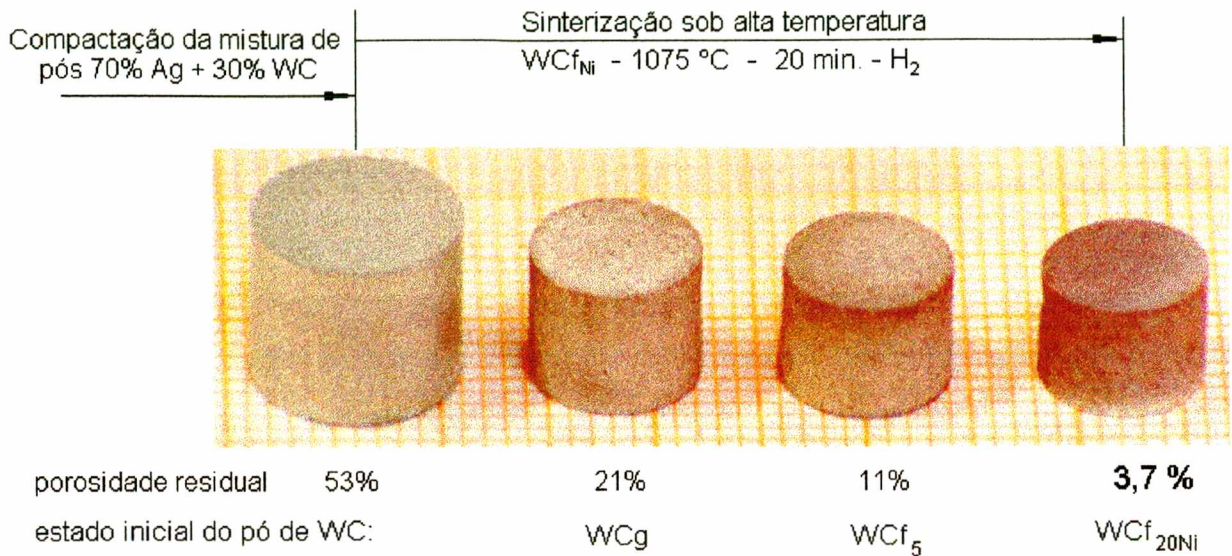


FIGURA 41: Resultado final desta dissertação

As micrografias (100X de aumento) das amostras sinterizadas à 1075 °C por 20 min. sob atmosfera de H₂, condições estas que apresentaram melhores resultados, são mostradas nas figuras a seguir.

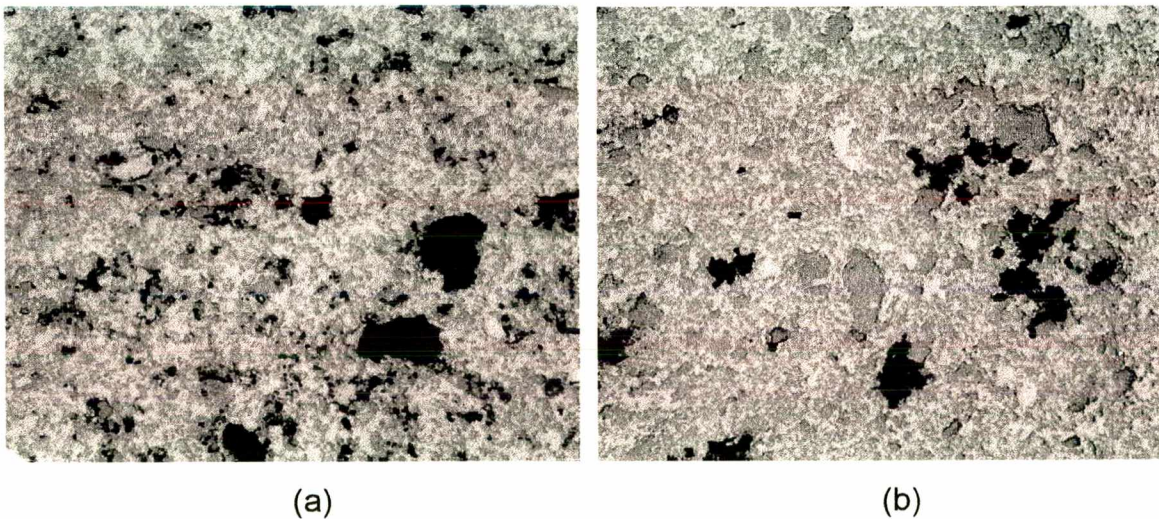


FIGURA 42: Micrografias das amostras (100X) sinterizadas com: (a) WCg e; (b) WCg_{Ni}

As porosidades residuais das micrografias apresentadas na Figura 42 são de 20,8 % e 6,2 % relativos aos itens (a) e (b), respectivamente.

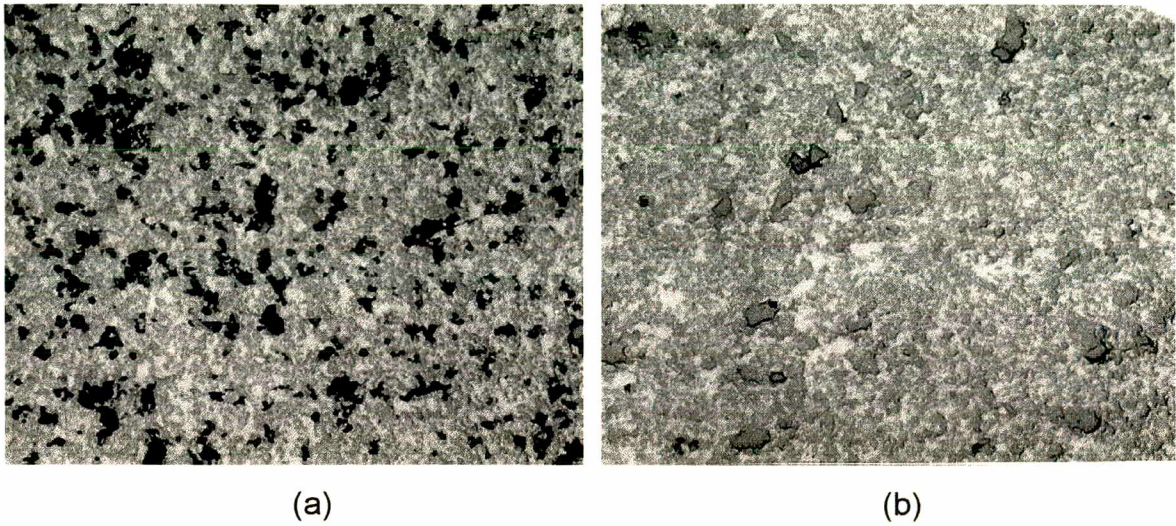


FIGURA 43: Micrografias das amostras (100X) sinterizadas com: (a) WCf_5 e; (b) WCf_{5Ni}

As porosidades residuais das micrografias apresentadas na Figura 43 são de 11,0 % e 4,3 % relativos aos itens (a) e (b), respectivamente.

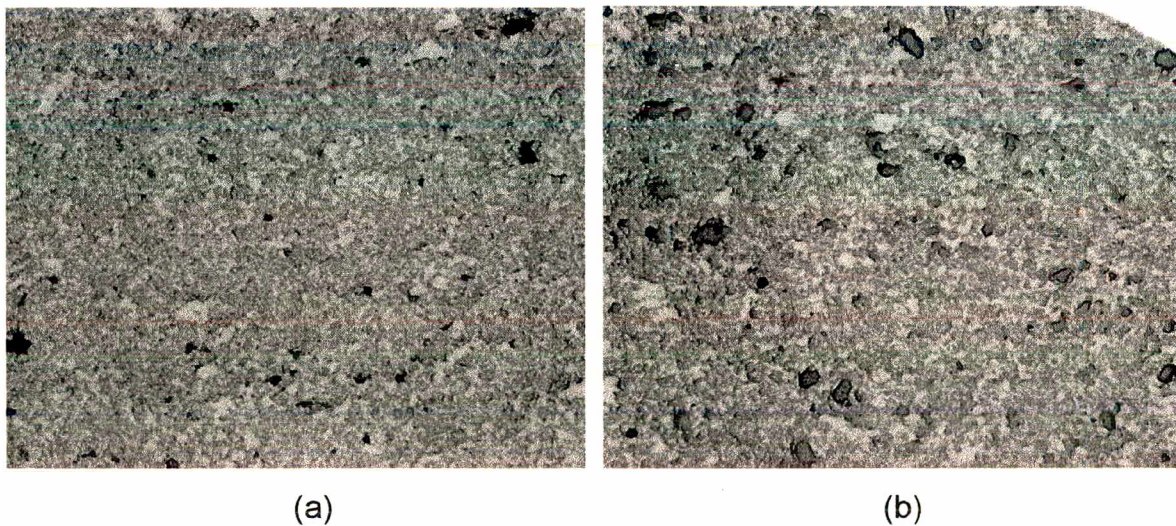


FIGURA 44: Micrografias das amostras (100X) sinterizadas com: (a) WCf_{20} e; (b) WCf_{20Ni}

As porosidades residuais das micrografias apresentadas na Figura 44 são de 8,6 % e 3,7 % relativos aos itens (a) e (b), respectivamente.

7. CONCLUSÕES

- A fabricação do contato elétrico à base de Ag com 30% em peso WC é viável pois conseguiu-se obter um produto com baixa porosidade residual (3,7%) somente sinterizando-o a 1075 °C com 20 min. de patamar, cujas condições operacionais estão abaixo do que são empregados industrialmente (o processo de infiltração é realizado a 1180 °C com 30 min. de patamar isotérmico);
- As condições necessárias para se obter um sinterizado com baixa porosidade foram:
 - i) pó de WC com tamanho de partícula inferior a 3 μm e;
 - ii) temperatura de sinterização acima de 1000 °C com patamar de 20 min.;
- Com o uso de pó WC moído e revestido quimicamente com 0,5% de Ni consegue-se ativar a sinterização, ou seja, é possível empregar uma temperatura menor e menos tempo de sinterização;
- As sinterizações realizadas no estado sólido resultaram em porosidades residuais de cerca de 40%, devendo-se recompactar as amostras. Entretanto as porosidades residuais ainda ficaram acima de 10%.

8. SUGESTÕES

Para a continuidade deste trabalho, as sugestões são:

- Medir o desempenho dos contatos elétricos (condutividade elétrica, resistência ao arco voltaico e outros) sinterizados acima do ponto de fusão da Ag;
- Avaliar com mais detalhes a pressão de compactação sobre a variação dimensional. O uso de alta pressão de compactação pode gerar expansão da amostra sinterizada;
- Experimentar outros tipos de sais de Ni para se fazer o recobrimento químico dos pós de WC;
- Investigar até que ponto pode-se reduzir a quantidade de WC na mistura com a Ag para que o sinterizado retenha a sua forma após a sinterização acima do ponto de fusão da Ag.

ANEXO 1: MECHANICAL ALLOYING

Na tentativa de se melhorar a densificação das amostras de Ag com 30% em peso de WC, fazendo-se com que as partículas de WC ficassem distribuídas dentro da matriz de Ag, aumentando-se dessa forma os contatos Ag-Ag, foi utilizado a moagem de alta energia (mechanical alloying).

Foi utilizado o moinho de alta energia SPEX. As dimensões internas do cilindro de moagem eram Ø38 x 57,4 mm, sendo utilizado 1 esfera de Al₂O₃ de Ø19,5 mm. Material do revestimento interno: aço ferramenta.

As moagens foram realizadas em 5 diferentes tempos de duração: 2, 5, 10, 15 e 20 min. a seco.

Antes da moagem propriamente dita, foi realizado a mistura de 15 g de pós de Ag e WC no SPEX por 3 min. mas, sem a utilização da esfera de Al₂O₃.

Após a moagem, foi observado que quanto maior o tempo de moagem maior era a quantidade de aglomerados de Ag. Isto acontece porque a Ag é muito dúctil e durante a moagem as partículas de Ag vão caldeando entre si.

Fazendo-se a granulometria com peneiras de 43 e 75 µm dos pós moídos no SPEX (por peneiramento forçado, utilizando-se um pincel), tem-se:

TABELA 1: granulometria da mistura de pós Ag-30WC moídos no SPEX

| Tempo (min.) | Massa (g) | Fração >75 µm (%) | Fração >43 µm <75 µm (%) | Fração <43 µm (%) |
|-----------------|--------------|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 0 | 12,74 | 4,6 | 1,6 | 93,7 |
| 2 | 14,87 | 22,9 | 2,3 | 74,8 |
| 5 | 14,89 | 44,9 | 2,4 | 52,8 |
| 10 | 14,82 | 57,2 | 4,7 | 38,1 |
| 15 | 14,82 | 66,2 | 7,0 | 26,9 |
| 20 | 11,77 | 68,6 | 8,2 | 23,3 |

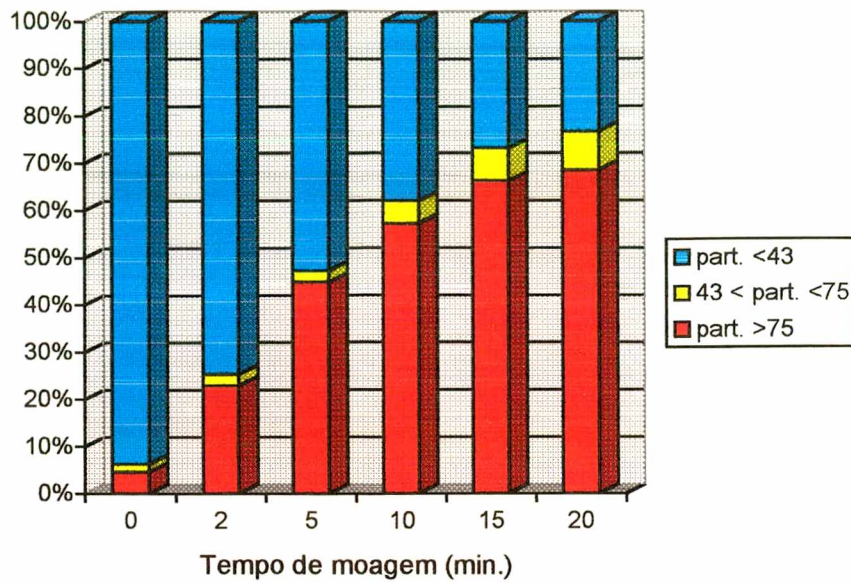


FIGURA 1: Distribuição granulométrica dos pós moídos no SPEX em função do tempo de moagem

Os pós moídos foram recozidos, dentro de uma barca de alumina, em um forno tubular marca Jung a 715 °C por 30 min. em atmosfera de H₂.

Para a compactação, foi utilizada somente a fração fina de pós (pós que passaram pela peneira de 75 μm). A carga de compactação foi de 25 MPa em uma matriz de dupla ação com punções de 10 mm.

A sinterização foi realizada em forno tubular marca Jung a 930 °C sob atmosfera de H₂ por 20 min.

Os resultados obtidos foram:

TABELA 2: Resultados da sinterização dos pós moídos por mechanical alloying

| Tempo (min.) | P _v (%) | P _s (%) | φ (%) | P _{rec} (%) |
|--------------|--------------------|--------------------|-------|----------------------|
| 0 | 56 | 44 | 21 | 12 |
| 2 | 55 | 46 | 16 | 12 |
| 5 | 51 | 44 | 14 | 11 |
| 10 | 46 | 40 | 13 | 10 |
| 15 | 44 | 39 | 11 | 10 |
| 20 | 42 | 40 | 5 | 9 |

As Figuras 2 ilustra a influência do tempo de moagem sobre a densificação após a sinterização.

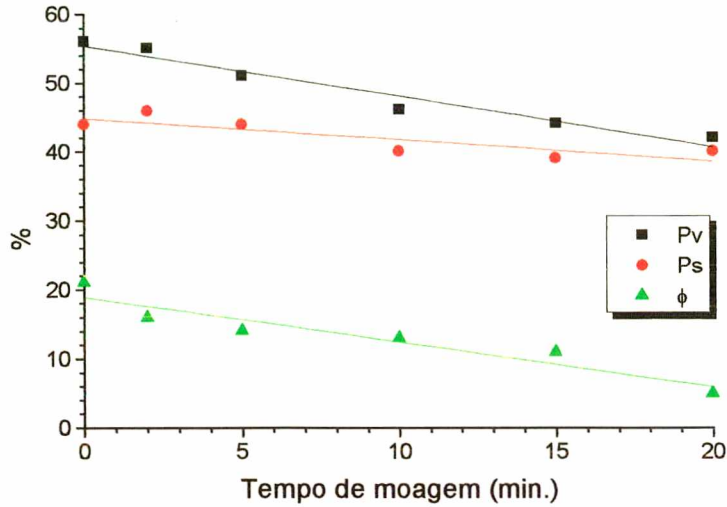


FIGURA 2: Influência do tempo de moagem no mechanical alloying na sinterização

Nota-se pela Figura 2 que quanto maior o tempo de moagem menor é a densificação após a sinterização, ou seja, com o aumento do tempo de duração da moagem ocorre maior dispersão das partículas de WC dentro da matriz de Ag prejudicando os contatos Ag-Ag.

CONCLUSÃO

Apesar do mechanical alloying melhorar a distribuição das partículas de WC na matriz de Ag, fazendo com também haja uma diminuição de tamanho das partículas de WC, as amostras sinterizadas apresentaram porosidades residuais em cerca de 10%, após a recompactação.

Com o aumento de tempo de moagem, ocorre diminuição da densificação do sinterizado. Esta redução da cinética de sinterização é devido a menor quantidade de contatos Ag-Ag, devido à presença de partículas dispersas de WC ao redor da Ag. Este fato é evidente na recompactação, cujos resultados demonstram que quanto maior o tempo de moagem menor é a porosidade recompactada (Prec, Tabela 2).

Portanto, a técnica de mechanical alloying não é viável para a fabricação de contatos elétricos com baixa porosidade pois, além do fato de não apresentar potencial de densificação é um processo que envolve custos mais elevados pois há perda de pós devido ao caldeamento de partículas de Ag e, além disso, é necessário o recozimento dos pós após o mechanical alloying.

ANEXO 2: RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS

1 INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE WC NA Ag

TABELA 1: Ag pura sinterizada sob H₂

| pressão (MPa) | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|------------------|--------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|----------|
| 25 | 3,95 | 9,95 | 11,12 | 56,4 | 7,59 | 8,81 | 5,5 | 90,2 |
| 63 | 3,96 | 9,96 | 8,86 | 45,4 | 8,12 | 7,56 | 3,5 | 92,2 |
| 126 | 3,97 | 9,96 | 7,31 | 33,7 | 8,76 | 6,63 | 5,5 | 83,5 |
| 252 | 3,96 | 9,96 | 6,19 | 21,8 | 9,56 | 6,06 | 13,2 | 39,5 |
| 504 | 3,97 | 9,97 | 5,41 | 10,5 | 10,29 | 8,15 | 44,1 | -321,3 |

TABELA 2: Recompactação a 750 MPa da Ag pura sinterizada sob H₂

| pressão (MPa) | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 25 | 3,96 | 9,98 | 4,89 | 1,4 |
| 63 | 3,96 | 9,97 | 4,87 | 0,8 |
| 126 | 3,94 | 9,97 | 4,87 | 1,3 |
| 252 | 3,95 | 9,97 | 4,83 | 0,2 |

TABELA 3: Ag pura sinterizada sob vácuo

| pressão (MPa) | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|------------------|--------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|----------|
| 25 | 3,98 | 9,95 | 10,92 | 55,4 | 7,60 | 8,75 | 4,4 | 92,1 |
| 63 | 3,98 | 9,96 | 8,85 | 45,1 | 8,10 | 7,57 | 3,0 | 93,3 |
| 126 | 3,98 | 9,96 | 7,32 | 33,5 | 8,68 | 6,56 | 2,5 | 92,5 |
| 252 | 3,98 | 9,96 | 6,23 | 22,0 | 9,32 | 5,83 | 4,8 | 78,1 |
| 504 | 3,98 | 9,97 | 5,40 | 10,1 | 10,53 | 6,78 | 35,9 | -253,8 |

TABELA 4: Recompactação a 750 MPa da Ag pura sinterizada sob vácuo

| pressão (MPa) | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 25 | 3,88 | 9,98 | 4,94 | 4,4% |
| 63 | 3,98 | 9,96 | 4,91 | 0,9% |
| 126 | 4,00 | 9,98 | 4,92 | 1,0% |
| 252 | 4,01 | 9,98 | 4,94 | 1,2% |

TABELA 5: Ag-15WC sinterizada sob H₂

| pressão (MPa) | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|------------------|--------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|---------------|
| 25 | 3,97 | 9,95 | 10,32 | 55,2 | 8,64 | 9,12 | 32,9 | 40,5 |
| 63 | 3,98 | 9,96 | 8,44 | 45,3 | 8,99 | 7,77 | 27,0 | 40,5 |
| 126 | 3,96 | 9,96 | 7,06 | 34,8 | 9,35 | 6,69 | 21,9 | 37,1 |
| 252 | 3,96 | 9,97 | 6,09 | 24,5 | 9,65 | 5,89 | 16,7 | 31,7 |
| 504 | 3,96 | 9,97 | 5,33 | 13,9 | 9,90 | 5,26 | 11,5 | 17,2 |

TABELA 6: Recompactação a 750 MPa da Ag-15WC sinterizada sob H₂

| pressão (MPa) | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 25 | 3,96 | 9,97 | 4,91 | 6,5 |
| 63 | 3,96 | 9,97 | 4,92 | 6,7 |
| 126 | 3,95 | 9,97 | 4,91 | 6,7 |
| 252 | 3,98 | 9,97 | 4,88 | 5,5 |
| 504 | 3,92 | 9,97 | 4,84 | 6,1 |

TABELA 7: Ag-15WC sinterizada sob vácuo

| pressão (MPa) | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|------------------|--------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|---------------|
| 25 | 3,90 | 9,95 | 10,15 | 55,3 | 8,59 | 8,95 | 31,9 | 42,3 |
| 63 | 3,90 | 9,96 | 8,24 | 45,1 | 8,95 | 7,60 | 26,3 | 41,7 |
| 126 | 3,89 | 9,96 | 6,95 | 35,0 | 9,32 | 6,57 | 21,4 | 38,8 |
| 252 | 3,89 | 9,96 | 5,99 | 24,6 | 9,64 | 5,77 | 16,3 | 33,9 |
| 504 | 3,89 | 9,97 | 5,22 | 13,6 | 9,93 | 5,13 | 11,4 | 15,6 |

TABELA 8: Recompactação a 750 MPa da Ag-15WC sinterizada sob vácuo

| pressão (MPa) | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 25 | 3,88 | 9,97 | 4,8 | 6,3 |
| 63 | 3,89 | 9,97 | 4,83 | 6,6 |
| 126 | 3,9 | 9,98 | 4,82 | 6,4 |
| 252 | 3,89 | 9,98 | 4,81 | 6,4 |
| 504 | 3,87 | 9,98 | 4,77 | 6,1 |

TABELA 9: Ag-30WC sinterizada sob H₂

| pressão (MPa) | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|------------------|--------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|---------------|
| 25 | 3,96 | 9,95 | 9,87 | 55,8 | 9,28 | 9,26 | 45,8 | 17,9 |
| 63 | 3,93 | 9,96 | 8,18 | 47,0 | 9,51 | 7,87 | 39,6 | 15,8 |
| 126 | 3,91 | 9,96 | 6,93 | 37,9 | 9,74 | 6,80 | 33,7 | 10,9 |
| 252 | 3,93 | 9,97 | 6,03 | 28,4 | 9,88 | 5,98 | 26,7 | 6,3 |
| 504 | 3,93 | 9,97 | 5,31 | 18,8 | 9,95 | 5,30 | 18,2 | 2,9 |

TABELA 10: Recompactação a 750 MPa da Ag-30WC sinterizada sob H₂

| pressão (MPa) | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 25 | 3,93 | 9,98 | 4,95 | 13,0 |
| 63 | 3,93 | 9,97 | 4,95 | 12,8 |
| 126 | 3,9 | 9,98 | 4,91 | 12,9 |
| 252 | 3,9 | 9,97 | 4,89 | 12,4 |
| 504 | 3,87 | 9,97 | 4,82 | 11,8 |

TABELA 11: Ag-30WC sinterizada sob vácuo

| pressão (MPa) | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|------------------|--------------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|----------|
| 25 | 3,90 | 9,95 | 9,80 | 56,1 | 9,24 | 9,21 | 45,9 | 18,2 |
| 63 | 3,91 | 9,96 | 8,14 | 47,2 | 9,51 | 7,87 | 40,1 | 15,1 |
| 126 | 3,90 | 9,97 | 6,92 | 38,1 | 9,75 | 6,81 | 34,1 | 10,4 |
| 252 | 3,91 | 9,97 | 5,98 | 28,2 | 9,89 | 5,94 | 26,6 | 5,6 |
| 504 | 3,90 | 9,98 | 5,27 | 19,0 | 9,96 | 5,27 | 18,6 | 2,2 |

TABELA 12: Recompactação a 750 MPa da Ag-30WC sinterizada sob vácuo

| pressão (MPa) | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 25 | 3,88 | 9,98 | 4,90 | 13,2 |
| 63 | 3,9 | 9,98 | 4,92 | 13,1 |
| 126 | 3,89 | 9,97 | 4,89 | 12,6 |
| 252 | 3,92 | 9,98 | 4,91 | 12,5 |
| 504 | 3,86 | 9,97 | 4,8 | 11,7 |

2 COMPARAÇÃO DE ROTAS DE PROCESSAMENTO

TABELA 13: Sinterização convencional: 930 °C, 20 min., sob H₂

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|
| WCg | 3,96 | 9,95 | 9,87 | 55,8 | 9,28 | 9,26 | 45,8 | 17,9 |
| WCf ₅ | 3,50 | 9,96 | 7,81 | 50,7 | 9,31 | 7,31 | 39,7 | 21,7 |

TABELA 14: Recompactação das amostras da sinterização convencional

| tipo de WC | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| WCg | 3,93 | 9,98 | 4,95 | 13,0 |
| WCf ₅ | 3,49 | 9,98 | 4,33 | 11,6 |

TABELA 15: Sinterização ativada: 930 °C, 20 min., sob H₂

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|--------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|
| WCg _{Ni} | 3,50 | 9,95 | 8,67 | 55,5 | 9,14 | 7,95 | 42,4 | 23,5 |
| WCf _{5Ni} | 3,50 | 9,96 | 8,03 | 52,0 | 9,17 | 7,41 | 38,7 | 25,7 |

TABELA 16: Recompactação das amostras da sinterização ativada: 930 °C

| tipo de WC | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| WCg _{Ni} | 3.58 | 9.97 | 4.39 | 10.4 |
| WCf _{5Ni} | 3.49 | 9.97 | 4.35 | 11.9 |

TABELA 17: Sinterização sob alta temperatura: 1075 °C por 20 min. sob H₂

| amostra | massa | Dv | Hv | Pv | Ds | Hs | Ps | ϕ |
|--------------------|-------|------|------|------|------|------|------|--------|
| WCg | 3,50 | 9,96 | 8,69 | 55,6 | 8,50 | 7,21 | 26,5 | 52,4 |
| WCg _{Ni} | 3,50 | 9,96 | 8,77 | 55,2 | 7,90 | 6,51 | 5,7 | 89,6 |
| WCf ₅ | 3,49 | 9,95 | 8,09 | 52,4 | 8,36 | 6,53 | 16,3 | 68,9 |
| WCf _{5Ni} | 3,51 | 9,95 | 8,37 | 53,8 | 7,95 | 6,32 | 4,0 | 92,6 |

TABELA 18: Recompactação das amostras da sinterização sob alta temperatura

| tipo de WC | massa (g) | Drec (mm) | Hrec (mm) | Prec (%) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|----------|
| WCg | 3,51 | 9,96 | 4,26 | 9,3 |
| WCg _{Ni} | 3,52 | 9,97 | 4,11 | 5,7 |
| WCf ₅ | 3,48 | 9,96 | 4,10 | 6,6 |
| WCf _{5Ni} | 3,52 | 9,93 | 4,09 | 4,0 |

3 AVALIAÇÃO DA SINTERIZAÇÃO SOB ALTA TEMPERATURA

TABELA 19: Sinterização a 960 °C sob H₂ com patamar de 20 min.

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|---------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|------------|
| WCg | 3,47 | 9,96 | 8,69 | 56,0 | 8,66 | 7,30 | 30,6 | 45,5 |
| WCg _{Ni} | 3,48 | 9,96 | 8,74 | 56,1 | 7,90 | 6,57 | 7,1 | 87,4 |
| WCf ₅ | 3,47 | 9,96 | 8,22 | 53,4 | 8,63 | 6,95 | 26,5 | 50,4 |
| WCf _{5Ni} | 3,48 | 9,96 | 8,41 | 54,4 | 7,99 | 6,54 | 8,2 | 84,8 |
| WCf ₂₀ | 3,48 | 9,96 | 7,78 | 50,8 | 8,79 | 6,80 | 27,4 | 45,9 |
| WCf _{20Ni} | 3,48 | 9,96 | 8,14 | 53,0 | 8,25 | 6,63 | 14,7 | 72,3 |

TABELA 20: Sinterização a 1000 °C sob H₂ com patamar de 20 min.

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|---------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|
| WCg | 3,49 | 9,96 | 8,84 | 56,6 | 8,43 | 7,26 | 26,2 | 53,6 |
| WCg _{Ni} | 3,49 | 9,96 | 8,73 | 56,0 | 7,93 | 6,45 | 5,9 | 89,4 |
| WCf ₅ | 3,50 | 9,96 | 8,20 | 53,0 | 8,43 | 6,70 | 19,7 | 63,0 |
| WCf _{5Ni} | 3,52 | 9,96 | 8,44 | 54,1 | 7,97 | 6,35 | 4,6 | 91,4 |
| WCf ₂₀ | 3,49 | 9,96 | 7,79 | 50,7 | 8,43 | 6,37 | 15,9 | 68,6 |
| WCf _{20Ni} | 3,50 | 9,96 | 8,16 | 52,7 | 7,98 | 6,26 | 4,1 | 92,3 |

TABELA 21: Sinterização a 1075 °C sob H₂ com patamar de 20 min.

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|---------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|
| WCg | 3,50 | 9,96 | 8,71 | 55,8 | 8,30 | 6,99 | 20,8 | 62,8 |
| WCg _{Ni} | 3,49 | 9,96 | 8,74 | 56,0 | 7,91 | 6,49 | 6,2 | 89,0 |
| WCf ₅ | 3,50 | 9,96 | 8,08 | 52,3 | 8,22 | 6,35 | 11,0 | 78,9 |
| WCf _{5Ni} | 3,47 | 9,96 | 8,28 | 53,9 | 7,97 | 6,23 | 4,3 | 91,9 |
| WCf ₂₀ | 3,49 | 9,96 | 7,77 | 50,6 | 8,22 | 6,16 | 8,6 | 83,1 |
| WCf _{20Ni} | 3,48 | 9,96 | 8,09 | 52,7 | 7,99 | 6,19 | 3,7 | 93,0 |

TABELA 22: Sinterização a 960 °C sob H₂ sem patamar de sinterização

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | φ (%) |
|---------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|
| WCg | 3,48 | 9,96 | 8,75 | 56,2 | 8,68 | 7,51 | 32,7 | 41,8 |
| WCg _{Ni} | 3,48 | 9,96 | 8,82 | 56,6 | 8,25 | 6,99 | 20,0 | 64,6 |
| WCf ₅ | 3,49 | 9,96 | 8,27 | 53,5 | 8,77 | 7,24 | 31,6 | 41,0 |
| WCf _{5Ni} | 3,47 | 9,96 | 8,35 | 54,2 | 8,46 | 7,03 | 24,3 | 55,2 |
| WCf ₂₀ | 3,48 | 9,96 | 7,78 | 50,7 | 9,10 | 7,10 | 35,1 | 30,7 |
| WCf _{20Ni} | 3,48 | 9,96 | 8,09 | 52,7 | 8,75 | 7,07 | 28,6 | 45,6 |

TABELA 23: Sinterização a 1000 °C sob H₂ sem patamar de sinterização

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|----------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|------------|
| WCg | 3,49 | 9,96 | 8,57 | 55,1 | 8,67 | 7,25 | 30,0 | 45,6 |
| WCgNi | 3,49 | 9,96 | 8,64 | 55,5 | 8,11 | 6,57 | 11,8 | 78,8 |
| WCf ₅ | 3,50 | 9,96 | 8,08 | 52,4 | 8,70 | 6,86 | 26,5 | 49,5 |
| WCf ₅ Ni | 3,50 | 9,96 | 8,14 | 52,7 | 8,10 | 6,23 | 6,5 | 87,6 |
| WCf ₂₀ | 3,49 | 9,96 | 7,43 | 48,3 | 8,75 | 6,38 | 22,0 | 54,4 |
| WCf ₂₀ Ni | 3,49 | 9,96 | 7,86 | 51,1 | 8,14 | 6,13 | 6,2 | 87,9 |

TABELA 24: Sinterização a 1075 °C sob H₂ sem patamar de sinterização

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|----------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|------------|
| WCg | 3,49 | 9,96 | 8,60 | 55,4 | 8,59 | 7,18 | 28,1 | 49,2 |
| WCgNi | 3,48 | 9,96 | 8,73 | 56,1 | 7,94 | 6,47 | 6,8 | 87,9 |
| WCf ₅ | 3,47 | 9,96 | 8,03 | 52,4 | 8,54 | 6,64 | 21,7 | 58,6 |
| WCf ₅ Ni | 3,47 | 9,96 | 8,25 | 53,7 | 8,01 | 6,21 | 4,9 | 90,8 |
| WCf ₂₀ | 3,47 | 9,96 | 7,53 | 49,2 | 8,61 | 6,30 | 18,7 | 62,1 |
| WCf ₂₀ Ni | 3,48 | 9,96 | 8,05 | 52,4 | 8,02 | 6,18 | 4,3 | 91,8 |

TABELA 25: Sinterização a 1150 °C sob H₂ sem patamar de sinterização

| tipo de WC | massa (g) | Dv (mm) | Hv (mm) | Pv (%) | Ds (mm) | Hs (mm) | Ps (%) | ϕ (%) |
|----------------------|-----------|---------|---------|--------|---------|---------|--------|------------|
| WCg | 3,49 | 9,96 | 8,66 | 55,7 | 8,41 | 7,10 | 24,0 | 56,8 |
| WCgNi | 3,50 | 9,96 | 8,74 | 55,9 | 7,93 | 6,46 | 6,0 | 89,3 |
| WCf ₅ | 3,49 | 9,96 | 8,07 | 52,4 | 8,32 | 6,52 | 15,3 | 70,8 |
| WCf ₅ Ni | 3,48 | 9,96 | 8,24 | 53,5 | 8,01 | 6,23 | 4,8 | 91,0 |
| WCf ₂₀ | 3,49 | 9,96 | 7,63 | 49,7 | 8,38 | 6,20 | 12,6 | 74,6 |
| WCf ₂₀ Ni | 3,49 | 9,87 | 7,96 | 50,9 | 8,05 | 6,12 | 3,9 | 92,3 |

BIBLIOGRAFIA

ASKELAND, D. R., **The Science and Engineering of Materials**, 2nd Edition, Chapman & Hall, London, 1988

BROPHY, J.H., **The Sintering and Strength of Coated and Co-Reduced Nickel Tungsten Powder**, transactions of The Metallurgical Society of AIME, vol 221, December 1961

JOHNSON, J.L.; GERMAN, R.M., **Chemically Activated Liquid Phase Sintering of Tungsten-Cooper**, American Powder Metallurgy Institute, vol. 30, no 1, 1994

GESSINGER, G.H.; FISCHMEISTER, H.F., **A Modified Model for the Sintering of Tungsten with Nickel Additions**, J. Less-Common Metals, 27, 1972

GERMAN, R. M., **Powder Metallurgy Science**, Metal Powder Industries Federation, NJ, 1984

GERMAN, R. M., **Liquid Phase Sintering**, Plenum Press, New York, 1985

KOTHARI, N.C., **Factors Affecting Tungsten-Copper and Tungsten-Silver Electrical Contact Materials**, Powder Metallurgy International, vol. 14, No.3, 1982

LENEL, F. V., **Powder Metallurgy Principles and Applications**, Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 1980

LIDE, D. R., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 74th Edition 1993-1994, CRC Press, Florida

METALS HANDBOOK, 9th Edition, vol.7 Powder Metallurgy, ASM, 1984

METALS HANDBOOK - Desk Edition, American Society for Metal, ASM, Ohio, 1985

PARIKH, N.M.; HUMENIK, M., **Cermets: II Wettability and Microstructure Studies in Liquid-Phase Sintering**, Journal of American Society, 1957, vol.40

RABIN, B.H.; GERMAN, R.M.; **Developmnets in Liquid Phase Sintering**, MPR
March 96

SCHMIDT, W., **Materiais Elétricos - Condutores e Semicondutores Vol.1**, Editora
Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1979.

THÜMLER, F.; OBERACKER, R., **Introduction to Powder Metallurgy**, The Uni-
versity Press, Cambrdge, 1993

TOTH, I.J.; LOCKINGTON, N.A., *J. Less-Common Metals*, 27, 1967

PANICHKINA, V.V.; SKOROKHOD, V.V.; KHRIENKO, A.F., *Sov. Powder Metallurgy*,
7 (55), 1967

ZAPATA, W.C., **Metalurgia do Pó, Estado da Arte no Brasil**, ABM, São Paulo,
1987