



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA
Cu-Ni-Be PARA FINS ELETRO-ELETRÔNICOS**

SÉRGIO LUÍS DE JESUS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.**

**Orientador:
Dr. Waldemar Alfredo Monteiro**

**São Paulo
2000**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA Cu-Ni-Be
PARA FINS ELETRO-ELETRÔNICOS**

Sérgio Luís de Jesus



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador: Dr. Waldemar Alfredo Monteiro

SÃO PAULO

2000

SUMÁRIO

Página

1. Introdução.....	11
1.1. A pesquisa e suas aplicações.....	11
1.2. Objetivo do trabalho.....	13
1.3. Fundamentos teóricos.....	14
1.4. Descrição das famílias de ligas.....	18
1.4.1. Latões.....	19
1.4.2. Estanho-Latão.....	20
1.4.3. Fósforo-Bronze.....	20
1.4.4. Bronzes especiais.....	20
1.4.5. Cobre-Níquel-Estanho.....	21
1.4.6. Cobre-Berílio.....	21
1.4.7. Outras ligas à base de cobre.....	22
1.5. Elementos de conexão x propriedades.....	22
1.6. Propriedades das ligas de cobre.....	24
1.6.1. Resistividade elétrica.....	24
1.6.2. Dureza x condutividade.....	27
1.6.3. Ductilidade.....	29
1.6.4. Resistência à tração.....	29
1.7. Panorama Atual.....	30
2. Materiais e métodos.....	36

3. Análise de Dados e Discussão.....	46
3.1. Descrição dos grãos.....	47
3.2. Descrição dos precipitados	57
3.3. Contorno de grão.....	67
3.4. Endurecimento x partículas finas.....	71
3.5. Encruamento e alívio de tensões.....	79
4. Conclusões.....	83
5. Proposta para trabalhos futuros.....	85
6. Referências Bibliográficas.....	87

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN pelo uso das instalações e do aprendizado ao longo desse árduo trabalho e à FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da FAENQUIL e ao Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP pelo auxílio técnico.

Ao Professor Doutor Waldemar Alfredo Monteiro que durante essa intrépida jornada me apoiou incondicionalmente.

Aos Professores Doutores Luís Filipe P. C. de Lima, Arnaldo H. Paes de Andrade e Pedro Kunihiro Kiyohara que generosamente contribuíram para minha formação e meu trabalho.

Aos amigos Luís Carlos e Edson Souza, por estarem sempre por perto nos momentos mais difíceis, minha eterna gratidão e amizade.

Aos amigos Olandir, Hamilta, Edson Garcia, Edilson e todos aqueles que graciosamente dividiram essa conquista.

À você Danielle, luz em minha vida.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE UMA LIGA Cu-Ni-Be PARA FINS ELETRO-ELETRÔNICOS

Sérgio Luís de Jesus

RESUMO

Conectores, elementos de contato e aquecedores, dentre outros, são produzidos a partir de ligas de cobre que necessariamente devem apresentar boa condutividade elétrica e dureza.

Usualmente tais ligas são obtidas tendo o cobre como elemento base. A adição de berílio na presença de níquel nessas ligas desloca a solubilidade para valores mais elevados e produz um incremento na dureza da liga sem alteração expressiva da sua condutividade elétrica.

Minilingotes foram produzidos à base de Cu-Ni-Be em forno a arco voltaico e por feixe eletrônico para fins de pesquisa e avaliação. Além disso, uma seqüência de tratamentos termomecânicos foi desenvolvida para a liga visando implementar suas propriedades mecânicas e elétricas. O processamento termomecânico bem como os efeitos de dois diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento final foram avaliados e considerados satisfatórios. O processamento mecânico (laminação) seguido de tratamentos térmicos produz evidente influência no arranjo microestrutural da liga devendo ser intercalados para proporcionarem redes de discordâncias e alívios nos campos de tensão.

A caracterização dos precipitados foi realizada por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e por espectroscopia de energia dispersiva (EED). As observações microestruturais estão em acordo com a literatura corrente. Medidas de condutividade elétrica e de microdureza foram obtidas comprovando a melhoria do material.

DEVELOPMENT AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF Cu-Ni-Be ALLOYS FOR ELECTRO-ELECTRONIC DEVICES

Sérgio Luís de Jesus

ABSTRACT

Connectors, contact switches, heaters, among others, are made of copper alloys that must present good electrical conductivity and hardness. Usually copper is base to these alloys. The addition of beryllium with nickel displaces the solubility to higher values and increases the hardness without expressive loss in electrical conductivity.

Mini-ingots were melted by gas-tungsten-arc furnace and electron-beam. Besides, a sequence of thermomechanical treatment (TMT) was developed to increase its electrical and mechanical properties.

The TMT such as the effect of two different thermal aging were evaluated and considered satisfactory. The mechanical processing (cold rolling) altered by thermal treatment introduces changes in alloy microstructure yielding and intense net dislocation with stress relief.

The precipitates characterization was carried out by optical and electronic microscopy (transmission electron microscopy - TEM) and by energy dispersive spectroscopy (EDS). These microstructural observations are in agreement with current literature. Electrical conductivity and Vickers micro hardness measurements show an improvement in materials properties.

TABELAS - SIMBOLOGIA - FIGURAS

Tabelas	Pág.
1 - Sistemas de especificações de materiais	17
2 – Ligas de contato à base de cobre e propriedades importantes	18
3 – Resistência mecânica e condutividade elétrica de algumas ligas à base de cobre	35
4 – Ligas produzidas por fusão a arco voltaico e feixe eletrônico	36
Símbolos/Abreviações	
UNS – Unified Numbering System	
ASTM – American Society for Testing and Materials	
IACS – International Annealed Copper Standard	
E.S.S. – Endurecimento por solução sólida	
E.D. – Endurecimento por dispersão	
E.P. – Endurecimento por precipitação	
1 – Etapa de produção do lingote caracterizada pela fusão	
2 – Etapa subsequente com solubilização à temperatura de 955°C por 1 hora	
3 – Etapa subsequente em que ocorre laminação com redução de 35% da espessura	
4 – Etapa subsequente com tratamento térmico à temperatura de 400°C por 3 horas	
5 – Etapa subsequente em que ocorre laminação com redução de 60% da espessura	
6 – Etapa em que ocorre tratamento térmico à temperatura de 380°C por 6 horas	
7 – Etapa em que ocorre tratamento térmico à temperatura de 425°C por 6 horas	
A – Precedido da etapa indica o tratamento da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be	
B – Precedido da etapa indica o tratamento da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,3%} Be	
C – Precedido da etapa indica o tratamento da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be	
Figuras	Pág.
1 – Diagrama representativo dos minerais constituídos de cobre	14
2 – Ciclo de processamento do cobre	15
3 – Exemplo de aplicação da liga de cobre	16
4 – Aplicação de ligas especiais à base de cobre	16

5 – Diagrama representativo das famílias do cobre	19
6 – Fio conector e suporte com engate mecânico	23
7 – Condutividade elétrica do cobre com introdução de outros elementos	27
8 (a) – Ensaio de tração	30
8 (b) – Gráfico tensão x deformação	30
9 (a) – Gráfico da resistividade elétrica de materiais metálicos	31
9 (b) – Tipos de conectores e pontos de contato de ligas de cobre	32
10 – Gráfico das propriedades de resistência mecânica e condutividade elétrica para diferentes mecanismos de endurecimento	33
11 – Forno de fusão a arco (FAENQUIL)	37
12 – Forno de fusão por feixe eletrônico (UNICAMP)	37
13 – Minilingotes produzidos por forno a arco voltaico	38
14 – Minilingotes produzidos por feixe eletrônico	38
15 – Espectroscopia “EDS” da amostra de cobre como recebida	38
16 (a) – Espectroscopia “EDS” da amostra de cobre-berílio como recebida	38
16 (b) – Espectroscopia “EDS” da amostra de níquel como recebida	39
17 (a) – Forno utilizado nos tratamentos térmicos da liga	39
17 (b) – Laminadora de ourives	39
18 – Fluxograma para amostras	41
19 – Quadro geral envolvendo os três aspectos de desenvolvimento da liga	42
20 (a) – Miliohmímetro utilizado nos ensaios de condutividade	44
20 (b) – Matriz e punção desenvolvida para estampo das amostras	44
20 (c) – Amostras utilizadas nos ensaios de condutividade	44
21 – Esquema da área de contato efetiva durante a passagem da corrente elétrica	45
22 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,3%} Be – Etapa 2B	47
23 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 2A	47
24 – Micrografia óptica estereoscópica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 2A	48
25 – Micrografia óptica estereoscópica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 3A	48
26 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 3A	49
27 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 4A	49
28 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be – Etapa 5C	49
29 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be – Etapa 6C	49
30 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 7A	50
31 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be – Etapa 7C	50

32 – Ilustração da deformação plástica do grãos durante a laminação	52
33 – Deformação ocorrida na estrutura cristalina no processo de laminação	53
34 – Micrografia óptica da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,3%Be	54
35 – Esquema representativo de um lingote no processo de laminação	56
36 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be – Etapa 7C	57
37 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be – Etapa 7C	58
38 – Padrão de difração do precipitado primário da figura anterior	58
39 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,3%Be – Etapa 6B	59
40 – Distribuição do número de partículas em função do tamanho médio da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be	60
41 – Distribuição do número de partículas em função do tamanho médio da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be	60
42 – Relação entre o parâmetro de rede e a composição x nos precipitados	62
43 – Diagrama de fases mostrando as curvas solvus no sistema Cu-Be	63
44 – Modelo das células unitárias	64
45 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be – Etapa 7C	68
46 – Padrão de difração da matriz e precipitado da figura anterior	68
47 – Micrografia óptica da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,1%Be – Etapa 2A	69
48 – Micrografia óptica da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,3%Be – Etapa 3B	69
49 – Micrografia óptica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,1%Be – Etapa 4A	69
50 – Micrografia óptica da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,3%Be – Etapa 4B	69
51 (a) – Esquema representativo da carga aplicada a um monocristal	70
51 (b) – Carga aplicada com a distribuição de forças nos grãos	70
52 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be – 6C	71
53 – Padrão de difração da figura anterior	71
54 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be – Etapa 7C	72
55 – Padrão de difração da figura anterior	72
56 (a) – Gráfico de microdureza Vickers da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,1%Be	74
56 (b) – Gráfico de microdureza Vickers da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,3%Be	74
56 (c) – Gráfico de microdureza Vickers da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be	74
57 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,1%Be – Etapa 6A	76
58 – Padrão de difração da figura anterior	76
59 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu ₂ ,2%Ni ₀ ,6%Be – Etapa 6C	76
60 – Padrão de difração da figura anterior	76

61 – Gráfico de condutividade elétrica das ligas nas etapas finais de tratamento	77
62 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be – Etapa 3C	79
63 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,3%} Be – Etapa 6B	79
64 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be – Etapa 3C	80
65 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,3%} Be – Etapa 3B	80
66 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,1%} Be – Etapa 6A	81
67 – Micrografia óptica da liga Cu _{2,2%} Ni _{0,6%} Be – Etapa 7C	81

1. Introdução

1.1 A pesquisa e suas aplicações

Após a segunda metade do século XX o clima de reorganização das sociedades pós-guerra e o incremento experimentado nas ciências básicas concorreram para o aprimoramento de novos materiais [1].

A comunidade científica mundial, especialmente os laboratórios de pesquisa muito atuantes (AT&T, Bells Laboratories, IBM etc.), foram os precursores para o passo final do relacionamento entre as ciências, a tecnologia e a sociedade civil. Esta relação mostrou-se a orquestração última dos meios e fins. Resultado disso é que atualmente um grande esforço tem sido direcionado no sentido de aprimorar as qualidades de um dado material. Técnicas mais complexas, precisas e mais difundidas têm sido utilizadas.

Um dos segmentos industriais que tem seu crescimento sempre positivo com o passar do tempo é o de eletro-eletrônicos. A indústria da informação que carrega a informática, a computação e a microeletrônica também experimentaram um grande avanço [2]. Esses ramos são intensos sorvedouros de novos materiais cujas qualidades devem superar seus predecessores.

Assim como as indústrias citadas, a automobilística e a medicina em geral, com suas áreas de diagnósticos, são intensos consumidores de inovações tecnológicas. Estas áreas solicitam um crescente desenvolvimento de materiais mais sofisticados, mais precisos e confiáveis. É, nesse sentido que ligas com boa condutividade elétrica e resistência mecânica têm suas aplicações favorecidas [3].

Neste contexto, as ligas à base de cobre têm encontrado intensa procura, seja pelo elemento cobre ser um dos mais antigos utilizados pelo homem, seja pelas características indiscutíveis de ampla aplicabilidade. É bem verdade que, no caso da liga Cu-

Ni-Be, seu diagrama de fase não é plenamente conhecido, assim como o comportamento elétrico diante da suas diversas composições. Entretanto, devido a melhoria expressiva de suas propriedades mecânicas, sua utilização ocorre *desde componentes eletrônicos a moldes para injetoras*. Recentemente, um dos processadores utilizados em microcomputadores, cujas características superam a dos demais, ficou conhecido como “Coppermine”, demonstrando a importância do cobre na fabricação de microcircuitos.

Conhecer as relações que regem as modificações estruturais e suas respostas mecânicas e elétricas tornou-se, assim, de extrema valia. Verdade é que, não raro para obtenção de ligas especiais, processos elaborados, e por vezes demorados, são desenvolvidos para esses fins.

Portanto, é fundamental obter informações através da sua caracterização microestrutural e elétrica quanto ao desempenho da liga diante de tratamentos termomecânicos permitindo contribuir para a construção de seu diagrama de fase, prevendo o comportamento do material, e possibilitando adequada interpretação dos mecanismos que interferem em suas propriedades.

1.2 Objetivo do trabalho

Desenvolver as propriedades e caracterizar microestruturalmente por microscopia ótica comum, microscopia eletrônica de transmissão, ensaios de dureza e resistividade elétrica, as ligas Cu-2,2%Ni-x%Be ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$) obtidas por duas formas de fusão, forno a arco voltaico e feixe eletrônico, são as premissas básicas deste trabalho.

A obtenção da liga em escala de laboratório impõe a produção de pequenas quantidades de material a fim de comparar e propor formas de produção em larga escala.

1.3 Fundamentos teóricos

O Cobre e suas ligas são materiais preferenciais na indústria de eletro-eletrônicos devido às suas características de boa condutividade elétrica e térmica, resistência à corrosão, conformabilidade e usinabilidade, dentre outras [4]. Além disso, trata-se de um elemento com extensa presença em minerais, havendo assim, grande disponibilidade do material na crosta terrestre, embora o Brasil compareça com 2% das reservas mundiais. A figura 1 apresenta os principais minerais que têm como um de seus constituintes o elemento cobre.

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

Figura 1- Diagrama representativo dos minerais constituídos de cobre.

O ciclo industrial do elemento compreende etapas de desoxidação e retirada de impurezas da carga inicial. Ao longo desse processamento o refugo obtido pode ser

reprocessado tendo, também, aplicações industriais. Entretanto, etapas de purificação do produto semi-acabado tendem a ser mais onerosas, principalmente quando se deseja teores de pureza elevados, como no caso da obtenção do cobre puro por eletrodeposição [5]. A figura 2 apresenta as etapas de processamento desde a prospecção até o produto final.

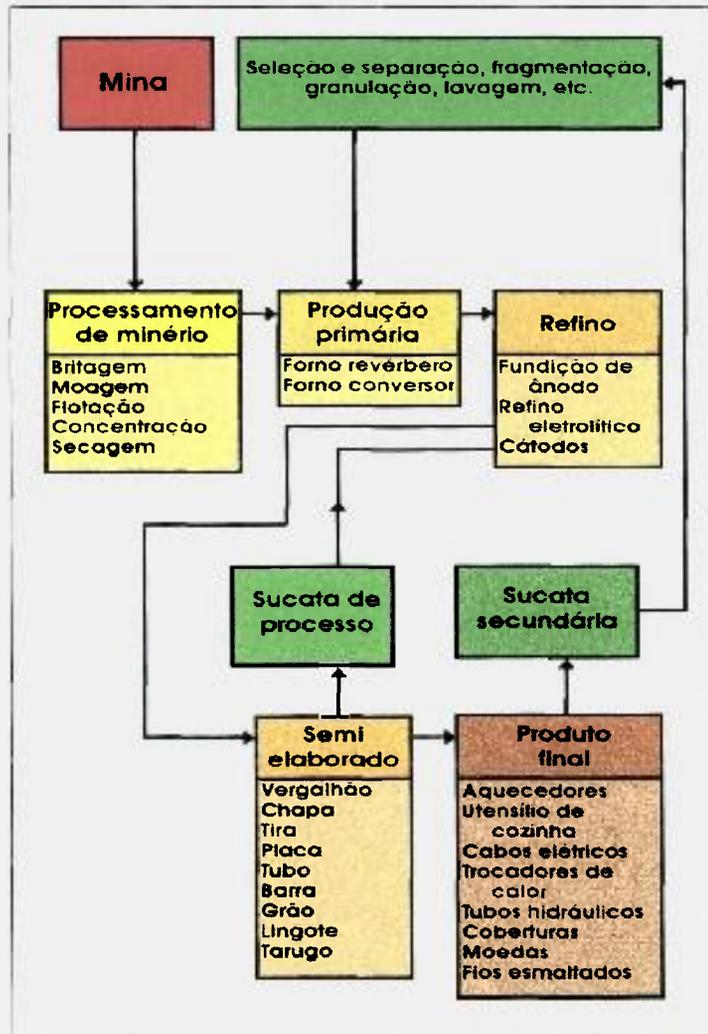


Figura 2 – Ciclo de processamento do cobre

Obtido o produto final, chegamos aos ramos de aplicação das ligas de cobre, podendo citar a indústria automobilística, naval, nuclear, eletro-eletrônicos e de construção, com aplicações elétricas, arquitetônicas, computacionais, variando nos mais diversos elementos como chaves de contato, presilhas elétricas, terminais elétricos, componentes elétricos de motores, enrolamentos, linhas de transmissão, eletrodos etc. [6].

Mas, outros elementos como a prata e ouro despontam como metais que apresentam excelente condutividade elétrica exibida justamente por conta da baixa oposição ao movimento dos elétrons diante de um campo elétrico. Assim como os citados, o cobre, elemento nobre, também é um excelente condutor, justamente porque seu livre percurso médio é da ordem de 100 espaços atômicos antes de ocorrerem colisões, que é um parâmetro para caracterizar um elemento de qualidade para fins elétricos [7].

Alguns metais também apresentam condutividade semelhante, embora necessitem de maior seção transversal para transportar a mesma quantidade de carga sendo, portanto, inadequados quando pequenos espaços estão envolvidos.

Por outro lado, quando o quesito massa se torna imperativo, usualmente o cobre é substituído pelo alumínio contornando essa restrição. Pelo mesmo motivo e, principalmente pelo custo, o ouro e a prata são preteridos diante da possibilidade da utilização do cobre e suas ligas.

Há uma extensa combinação de elementos com o cobre, formando ligas binárias e ternárias com características especiais, muitas delas desenvolvidas nas décadas de 70 e 80 visando mercados em franca expansão como da indústria da computação e indústria automobilística [8]. As figuras 3 e 4 ilustram aplicações da liga de cobre.

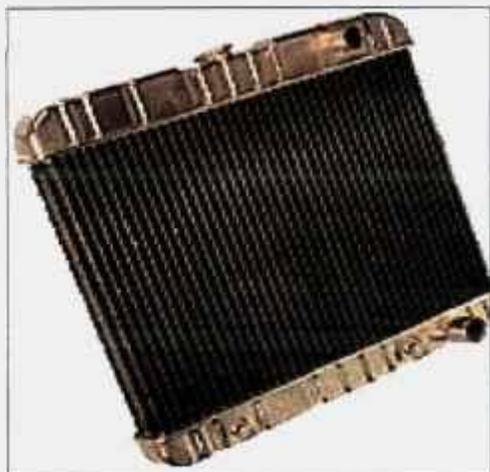


Figura 3 – Exemplo de aplicação da liga de cobre – radiador de calor.

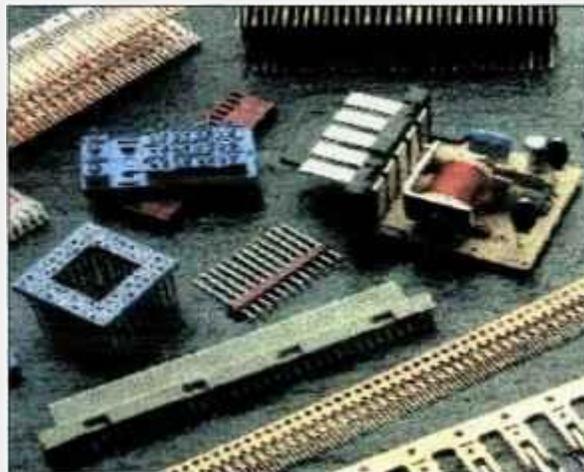


Figura 4 – Aplicação de ligas especiais a base de cobre – componentes eletrônicos.

Para uma exata noção das ligas adequadas a cada caso utiliza-se dado técnico obtido nos Sistemas como apresentados na tabela 1. A partir desses dados tem-se noção da combinação mais adequada entre os elementos da liga e suas propriedades. Leva-se em conta o ambiente em que o material será aplicado e seu comportamento mecânico, como na aplicação de radiadores que podem operar em condições não agressivas e aqueles que atuam em locais corrosivos. Em cada caso um tipo de liga deverá ser utilizado com características adequadas. Uma liga contendo fósforo, por exemplo, oferece boa resistência a tração e conformabilidade, mas sua aplicação não é apropriada na produção de componentes refrigerados a água uma vez que a presença do elemento fósforo diminui a resistência da liga à corrosão.

Tabela 1 - Sistemas de especificação de materiais [8].

Sistema	Descrição/Organização
UNS	Standard Designations for Copper and Copper Alloys, Copper Development Association Inc. (CDA).
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWS	American Welding Society
CEN	European Numbering System for Non-Ferrous Metals
ISO	International Standards Organization

Dentre os Sistemas apresentados na tabela 1 o mais utilizado é o sistema UNS (Unified Numbering System), desenvolvido pelo National Bureau of Standards dos Estados Unidos da América do Norte, que predomina tanto quanto o sistema ASTM. É evidente que cada sistema procura privilegiar os dados mais relevantes para o mercado em questão, sem conflitar com os demais sistemas. Fato é que, recentemente, foi adotado pelo sistema ISO uma nomenclatura que prevê a porcentagem em que comparece um elemento na liga. Por exemplo, um latão contendo 60% de cobre, 38% de zinco e 2% de chumbo é

designado como CuZn38Pb2 [8]. Este sistema é razoável para compreensão do público leigo mas torna-se inviável quando se trata de ligas complexas.

Já o sistema UNS, que apresentava três dígitos desenvolvidos até então para a indústria de cobre e latões, passou a ter cinco dígitos precedidos da letra C. Portanto, o latão designado como “Cartridge Brass” é apresentado como C26000 e encontra correspondência com a nomenclatura da ASTM B19/B36, como exemplifica a tabela 2. Baseado nessas informações, ao se projetar uma liga procura-se uma combinação que atenda às necessidades levando em conta a condutividade produzida, a resistência mecânica da liga e seu comportamento nos diversos meios em que irá atuar.

Tabela 2 - Ligas de contato a base de cobre e propriedades importantes.

Ligas endurecidas por laminação					Ligas endurecidas por tratamento térmico		
C26000	C42500	C51000	C65400	C72500	C72900	C17200	Designação UNS
B36	B591	B103	B96	B122	B740	B194	Especificação ASTM
Zn 30,0	Zn 9,5 Sn 2,0 P 0,2	Sn 5,0 P 0,2	Si 3,1 Sn 1,5 Cr 0,1	Ni 9,5 Sn 2,3	Ni 15 Sn 8	Be 1,9 Co 0,2	Composição nominal %
28	28	15	7	11	7,8	22	Condutividade % IACS
16,0	16,0	16,0	17,0	20,0	18,5	18,5	Módulo de Elasticidade (GPa)

1.4 Descrição das famílias de ligas

O cobre, como elemento principal, com a adição de outros elementos, apresenta-se como liga para fins específicos[9]. Devido à crescente necessidade de ligas com características especiais, novos desenvolvimentos foram obtidos, visando o mercado cativo da indústria microeletrônica e de telecomunicações. Portanto, novas combinações estão à disposição de laboratórios de desenvolvimento que detêm estas patentes. Nessas diversas

composições suas características modificam-se substancialmente recebendo por conta disso nomes diferenciados. O quadro da figura 5 sumariza as adições e os nomes característicos das ligas usuais, sendo que os tópicos subseqüentes descrevem resumidamente tais ligas.

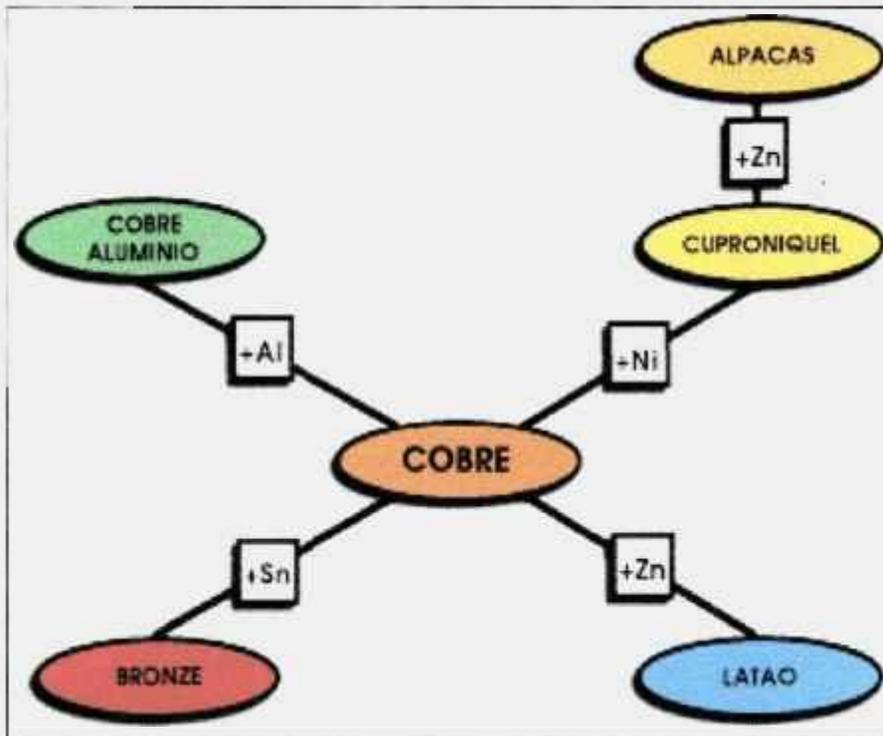


Figura 5 – Diagrama representativo das famílias do cobre e suas ligas

1.4.1 Latões

Esta família inclui a designação C26000 (Cobre-Zinco) e a C36000 com adição de chumbo para contatos usinados. A adição de zinco ao cobre aumenta a resistência à tração, mas estas ligas têm a mais baixa resistência entre as ligas para conectores.

Os latões são usados em componentes operando em baixas condições de tensão e perto da temperatura ambiente. A liga tem vantagens econômicas, por conta da adição de zinco, com seu baixo custo e o alto volume de produção. As tolerâncias (variação máxima

permitida nas dimensões estabelecidas para uma peça) nos trabalhos de conformação das fitas de latão não são expressivas como em outras ligas para conectores e este fator deve ser considerado no custo. A adição de chumbo aos latões aumenta consideravelmente a usinabilidade e por esta razão a liga C36000 é usada para rebites em conectores circulares. A adição de chumbo não compromete a resistência mecânica da liga, como nos casos de latões comuns - que não apresentam chumbo - mas impõe um limite de conformabilidade durante a produção de chapas e fitas tornando tal classe de liga inadequada para esse tipo de aplicação.

1.4.2 Estanho-latão

A liga C42500 é a mais representativa nesta família, cuja parte essencial se dá pela adição de estanho ao latão convencional. Esta liga oferece vantagens sobre o latão, principalmente, alta resistência mecânica e melhor resposta ao esforço de relaxação.

Elas são usadas em uma variedade de conectores, e, em especial, naqueles onde a corrente elétrica é particularmente grande e os pontos onde ocorrerão os contatos apresentem áreas adequadas. A presença de chumbo aumenta a usinabilidade, sendo que, produtos cilíndricos e em chapa estão disponíveis na forma de latões chumbados.

1.4.3 Fósforo bronze

As mais representativas desta família são as ligas C51000 e C52100. Todas as ligas nesta família contêm acima de 0,16% de fósforo como desoxidante na fusão. A adição de estanho contribui nas propriedades mecânicas, particularmente na resistência à fadiga.

A liga é trabalhável e pode ser laminada a partir de fitas resfriadas no molde de fundição, de forma que, com o trabalho a frio sua resistência mecânica aumenta. Assim, as conformações e dobramentos deverão considerar a direção da laminação.

1.4.4 Bronzes especiais

Ligas na série C60000 são constituídas pela adição de alumínio, silício ou cromo ao cobre-estanho, cobre-zinco ou cobre-níquel. Resistência mecânica, conformabilidade e resistência ao esforço de relaxação fazem as ligas apropriadas a alguns tipos de contatos. Outras ligas nesta família incluem C64000 e C65400.

1.4.5 Cobre-níquel-estanho

Há duas famílias de ligas nesta série. A primeira tem somente um membro, C72500, desenvolvido na década de 60 para aplicações em telecomunicação. A segunda é uma série que abrange as ligas C72700 e C72900. A liga C72500 tem resistência moderada e boa conformabilidade. As características freqüentemente citadas incluem boa soldabilidade, usinabilidade devido a facilidade de revestimento (como galvanização, por exemplo) e coloração ligeiramente prateada. Uma liga comercial é o lingote processado C72900 que utiliza tratamento térmico para alcançar alta resistência e incrementar a resistência ao esforço de relaxação.

1.4.6 Cobre-berílio

Os membros desta família são C17410, contendo aproximadamente 0,3% de berílio, C17200 e C17300, contendo acima de 1,9% em peso de berílio. A liga C17510, em

fitas e barras, tem aplicação especial para serviços a altas temperaturas. A alta condutividade e resistência moderada são características da liga C17410.

A liga C17200 apresenta alta resistência mecânica, sendo tradicionalmente utilizada para conectores na indústria. Tal incremento em suas propriedades mecânicas é conseguido através de sucessivos tratamentos termomecânicos sendo estampados posteriormente em sua etapa final. A liga utilizada na condição dura é laminada moderadamente mantendo as duas condições essenciais da liga; resistência mecânica e boa condutividade elétrica.

C17300, nominalmente C17200 com uma pequena adição de chumbo, combina a resistência da liga C17200 com formabilidade em fios e barras.

1.4.7 Outras ligas à base de cobre

Há outros tipos de ligas que são utilizadas ocasionalmente em conectores. Estão incluídas ligas especiais como as de cobre endurecidas por dispersão, ligas à base de níquel e a base de ferro e ligas que são adaptações daquelas descritas anteriormente e suas variantes, a fim de atender especificações do mercado internacional.

1.5 Elementos de conexão x propriedades

Diversas são as características que devem ser satisfeitas por uma liga utilizada como conector ou elemento de contato. Isso se deve ao fato de que sua aplicabilidade envolve tanto a atuação em ambientes agressivos, como solicitações mecânicas de encaixe e desencaixe, por exemplo. As diferentes geometrias que podem ser adotadas na fabricação destes elementos é outro fator que não se pode relegar. Logo, a liga adequada deve

reunir qualidades de elevada resistência mecânica e condutividade. A figura 6 exemplifica um tipo de engate mecânico.

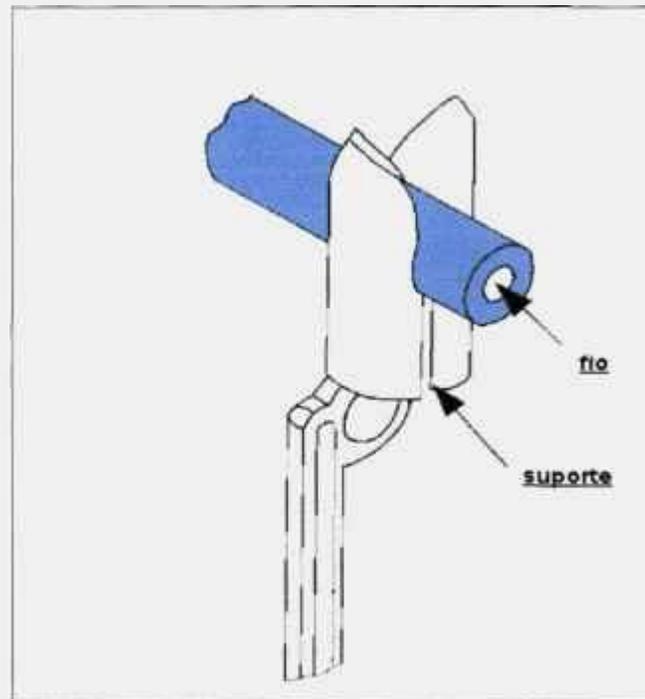


Figura 6 – Fio conector e suporte com engate mecânico

Além das propriedades citadas, outras, como potencial de contato, comportamento mecânico e coeficiente de temperatura, são características decisivas em uma liga metálica. Embora lancemos mão de uma liga em detrimento do metal puro, certamente haverá perda de qualidade em uma dada propriedade. A resistividade, como exemplo, será sempre maior em uma liga do que em cada um dos elementos isolados [10].

Todos esses fatores são computados no sentido da otimização custo/benefício, em que se obtém a relação entre horas de operação do material e o tempo de retorno do investimento.

Enfim, na tentativa de se obter uma liga otimizada, emprega-se tanto técnicas como a engenharia reversa até métodos de produção sofisticados que, evidentemente, encarecem o custo final, o que acaba tornando-se outra variável importante no processo [11].

1.6 Propriedades das ligas de cobre

Como a microestrutura em uma liga é o fator determinante da resistência à deformação durante a fabricação e seu uso, a adição de elementos de liga irá modificar o comportamento do material. Da mesma forma, elementos de liga proporcionam a supersaturação do soluto que, por seu lado, leva a indução da precipitação. É diante deste panorama que passamos a analisar as propriedades da liga.

1.6.1 Resistividade elétrica

Conforme a teoria de Mott e Jones, a resistência elétrica de um metal que contém átomos estranhos é maior do que a do metal puro [12]. Além disso, a regra de Matthiessen demonstra que o incremento da resistividade, pela adição de baixas quantidades de soluto, não dependerá do aumento da temperatura já que a relação dp/dT será sempre constante para pequenas concentrações de soluto [13]. Por outro lado, a explicação para o comportamento do metal diante da passagem de corrente elétrica encontra justificativa na teoria quântica da condutividade, segundo a qual, um elétron pode se movimentar em uma rede cristalina perfeita, só encontrando resistência devido a agitação térmica dos átomos na rede ocorrendo, portanto, desajustes nesta periodicidade [14].

As leis básicas da resistividade elétrica ρ de metais e ligas podem ser qualitativamente entendidas considerando-se as propriedades dos elétrons de condução. As

ondas eletrônicas caminham através de uma estrutura cristalina ideal que apresenta um potencial periódico. Essa estrutura cristalina não exibe nenhuma resistividade elétrica. Se, não obstante, a rede cristalina de um metal ou liga contiver qualquer distorção que provoque uma quebra na periodicidade do potencial, as ondas de elétrons serão espalhadas surgindo daí, a resistividade elétrica.

Há três formas principais de distorção da rede que provocam o aparecimento da resistividade num metal puro ou liga metálica:

- a) Agitação térmica dos átomos (fônons de rede),
- b) Quebra da periodicidade causada por alterações desordenadas dos átomos de diferentes tipos ou pela existência de posições vazias na rede (lacunas) e presença de átomos intersticiais,
- c) Distorção estática da rede, causada pelos deslocamentos dos centros de vibrações dos átomos [14].

Em metais puros que não tenham distorções estáticas ou lacunas em sua estrutura cristalina, a resistividade elétrica dependerá da temperatura, sendo nula no zero absoluto. O espalhamento dos elétrons em metais e ligas que contenham lacunas ou átomos intersticiais causa o aparecimento de uma resistividade adicional, que persiste mesmo no zero absoluto e é denominada de resistividade residual ρ_0 . No caso de ligas metálicas, teremos também a dependência da resistividade com a concentração dos constituintes. Assim, a adição de elementos estranhos causará uma degradação do arranjo cristalino provocando maior desajuste na rede cristalina. Nos pontos onde ocorrer a quebra de periodicidade haverá deflexões maiores dos elétrons transportadores de carga contribuindo para o aumento da resistividade da liga.

A expressão que relaciona a resistividade da liga é dada por:

$$\rho = (m N e^2) \cdot 1/\tau \quad \text{equação (1)}$$

Onde:

ρ = resistividade da liga em ohms.cm

m = massa do elemento em gramas

N = número de elétrons por unidade de volume – n/cm^3

e = carga elétrica em Coulombs

$1/\tau$ = número de vezes por segundo que o elétron é defletido – segundos⁻¹

É importante lembrar que os transportadores de carga – os elétrons livres no caso da liga metálica – são provenientes dos átomos constituintes da célula cristalina e são deslocados pela ação de uma força externa, porém, no deslocamento dessa nuvem ocorrem choques simultâneos, à parte das deflexões, que resultarão em perda de energia [12].

Essa energia utilizada para o deslocamento é transformada em energia térmica expressa pela lei de Joule – Lenz, dada por:

$$W = \sigma \cdot E^2 \quad \text{equação (2)}$$

Onde,

W = quantidade de energia transmitida pelos transportadores de carga por unidade de tempo (J/s),

E = campo elétrico aplicado (N/C) e

σ = condutividade elétrica (ohm.cm)⁻¹

Visto que na região dessas colisões há aumento de temperatura estabelece-se, então, um gradiente de temperatura cujo fluxo é determinado segundo os princípios básicos da termodinâmica dado pela lei de Fourier, daí que, essas trocas de calor com as regiões adjacentes permitem que um bom condutor elétrico também seja um bom condutor térmico.

As unidades de resistividade são baseadas na “*International Annealed Copper Standard (IACS)*” que consiste nos valores obtidos para uma amostra que apresenta $1/58 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$ à temperatura de 20°C equivalendo assim à condutividade de 100 % do material [15]. Logo, é razoável supor que outras ligas possam apresentar condutividade acima de 100% IACS. Em uma escala maior, temperatura e adição de elementos na liga vão interferir na condutividade elétrica, porém, devem ser balanceados com outras qualidades da liga como resistência à corrosão, conformabilidade e resistência mecânica. A figura 7 apresenta o efeito da adição de diversos elementos na matriz de cobre.

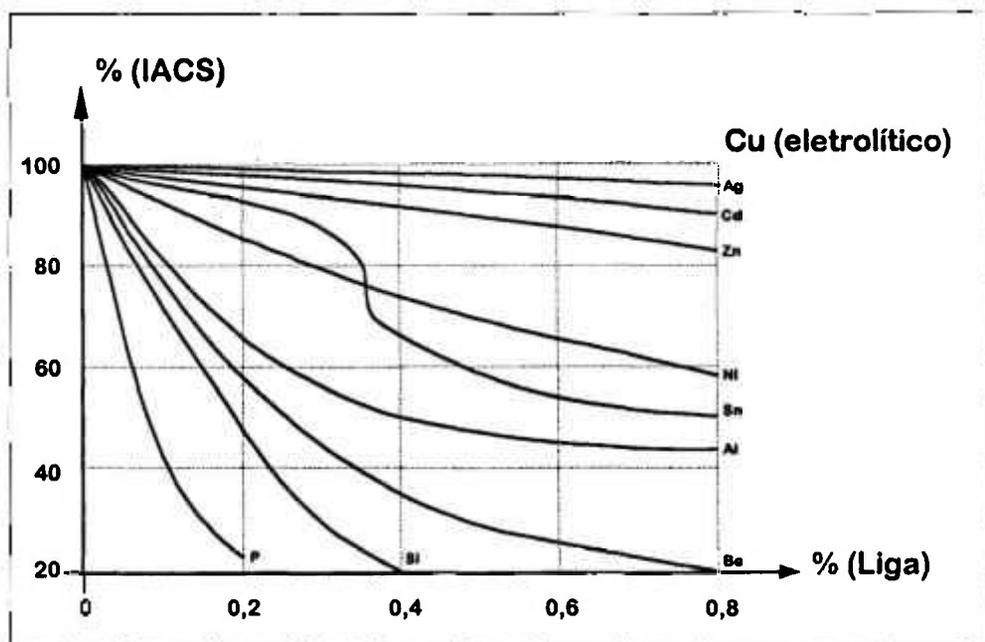


Figura 7 –Condutividade elétrica do cobre com a introdução de outros elementos [10].

1.6.2 Dureza x condutividade

Em um material desenvolvido para aplicações elétricas podemos dividir a sua *área de contato* em duas formas: a *área de contato aparente* e a *área de contato efetiva*. A área de contato efetivo de um elemento condutor é muito menor do que a área de contato aparente,

produzindo, assim, uma área de passagem de corrente ainda menor, já que parte da área de contato efetiva não apresenta plena eficácia devido a presença de isolamentos ou maus contatos [16].

Porém, a área de contato efetiva tem estreita relação com a pressão de contato aplicada ao metal que pode ser expressa por:

$$A = (P / H) \quad \text{equação (3)}$$

Onde:

A = área de contato efetiva em mm²

P = pressão sobre os metais em contato em Newton

H = dureza do material em Pascal

Dessa expressão pode concluir-se que, para o aumento de pressão, aumenta-se a área de contato efetiva e conseqüentemente diminui-se a resistividade da liga, que é dada pela equação:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{A} \quad \text{equação (4)}$$

Em que,

R = resistência da liga em ohms

ρ = resistividade da liga em ohms.cm

L = comprimento em cm e

A = área de contato em cm²

Raciocínio análogo permite concluir que para uma pressão de contato constante o decréscimo da dureza resulta em menor resistência elétrica, mas, simultaneamente, levaria à diminuição de uma outra propriedade igualmente importante: a durabilidade mecânica. Mesmo que a área de passagem de corrente seja menor que a área de contato

efetivo, ainda assim, continua sendo válida a exposição anterior. Diante dessas considerações, estabelece-se uma situação limite de dureza e pressão imposta aos conectores justamente para conciliar a melhor passagem de corrente, ainda que, devido a um suposto valor de baixa dureza, os conectores sejam melhor envolvidos pelos pontos de contato.

1.6.3 Ductilidade

A ductilidade é a propriedade mecânica que informa a medida da deformação plástica imposta à liga antes de ocorrer a fratura [17]. Tradicionalmente são tabelados os valores de alongação ou alongamento, redução de área ou estrição da seção transversal de um material a partir de uma medida inicial (usualmente 2 polegadas).

1.6.4 Resistência à tração

A resistência à tração é a máxima tensão nominal (ponto máximo da curva do diagrama $\sigma \times \epsilon$) que um material pode suportar em ensaio de tração uniaxial. Essas definições usuais tornam-se especialmente necessárias, pois são valores que, ao projetar-se conectores, devem ser levados em conta [18]. As figuras 8 (a) e (b) ilustram a relação tensão-deformação de uma liga após um ensaio de tração.

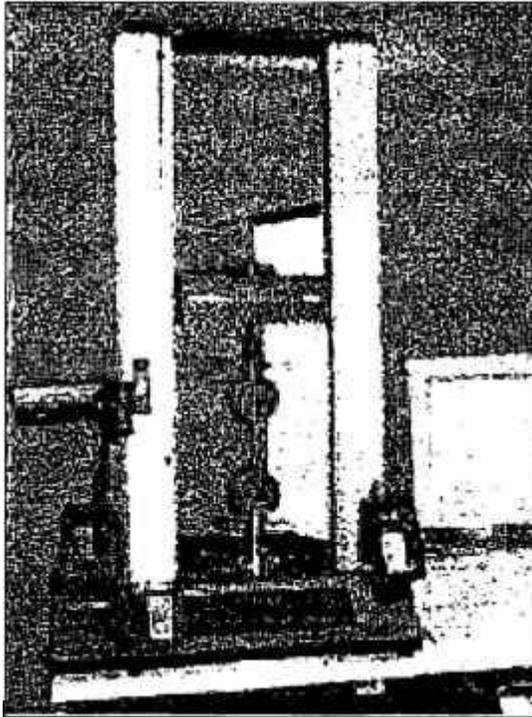


Figura 8 (a) – Ensaio de tração.

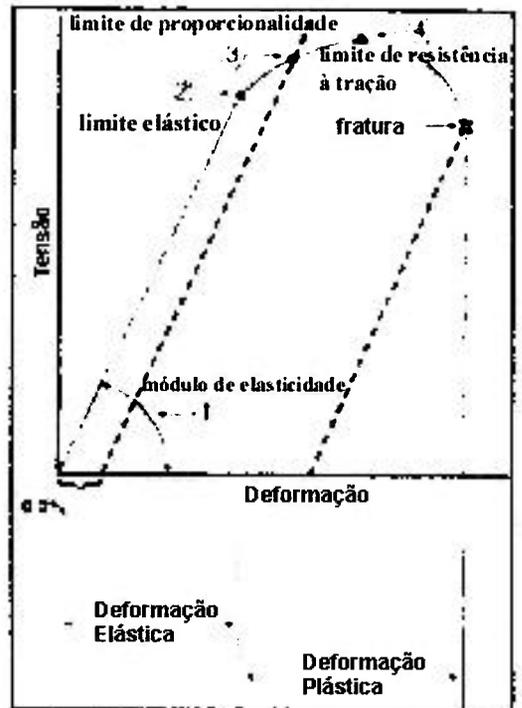


Figura 8 (b) – Gráfico tensão x deformação com os pontos principais.

1.7 Panorama atual

Diversas classes de materiais que apresentam propriedades de resistência mecânica e boa condutividade elétrica têm sido objeto de pesquisa. Dentre estes podemos relatar os compósitos metálicos, óxidos, polímeros e diversos metais [19].

A liga UNS C17510 – Cu-Ni-Be apresenta condutividade elétrica na faixa de 50 a 55% IACS e dureza 279 HV. Após tratamento térmico adequado desenvolvido para a liga, os autores relatam um aumento de 25% em sua condutividade inicial [20], sendo que a liga binária Cu-Be apresenta limite de resistência à tração de 750 MPa, dureza 250 HV e condutividade de 45% IACS [21].

Também as ligas Cu-Be, Cu-Cr, Cu-alumina e Cu-Ag têm sido comumente utilizadas como condutores em eletroímãs [21]. A liga Cu-Ag apresenta limite de resistência à

tração de 400 Mpa, 133 HV e 90% IACS conforme resultados obtidos para ligas com fins magnéticos. A título de comparação é estabelecido que, usualmente, a combinação de limite de resistência à tração maior que 700 MPa e condutividade acima de 75% IACS são condições para uma liga utilizável em eletroímãs com campos magnéticos elevados [22]. Atualmente, uma das melhores ligas é constituída de Cu-Nb com filamentos extremamente finos dispersos na matriz [23].

Estudos têm sido realizados com ligas Cu-Be que apresentam resistência à fadiga. Para isso são trabalhadas durante ciclos diferentes de temperatura, a fim de serem determinadas as razões de composição estequiométrica otimizada [24].

O gráfico da figura 9 (a) exemplifica o atual estágio de desenvolvimento de materiais com aplicações elétricas.

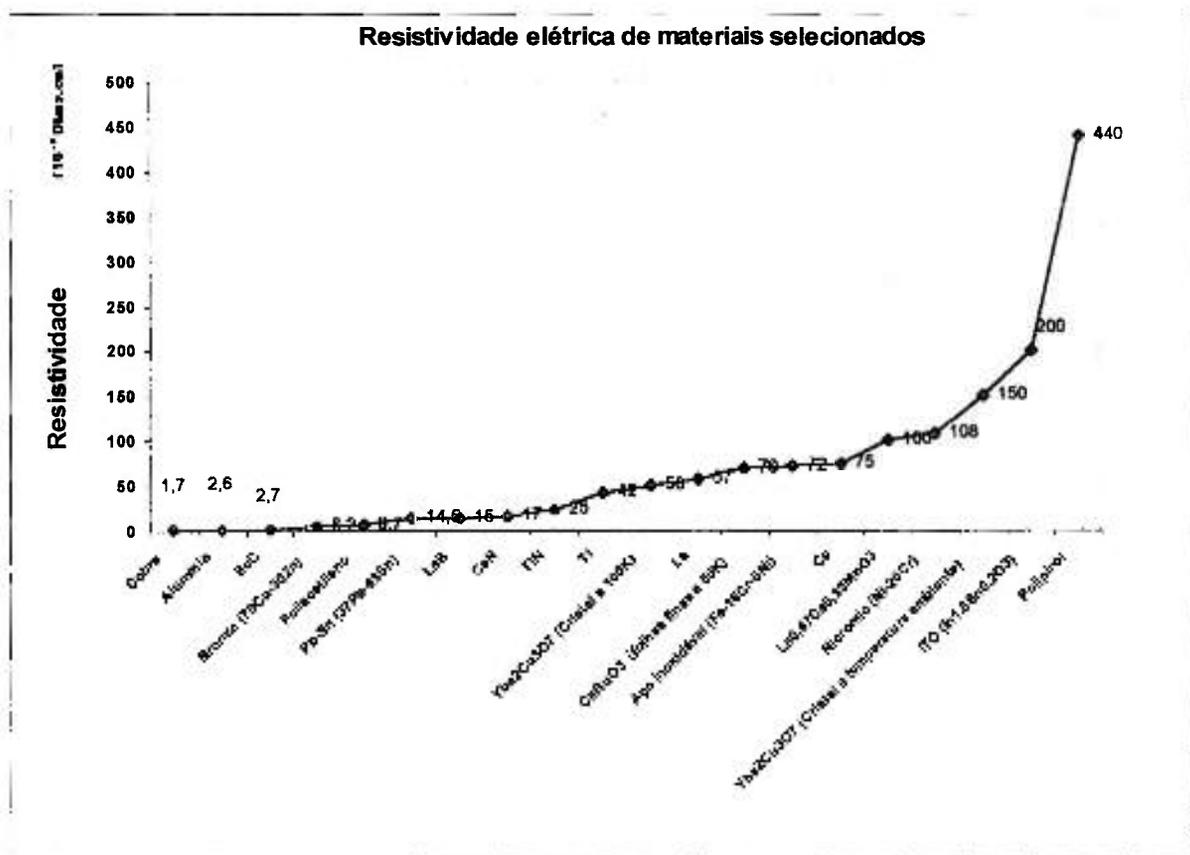


Figura 9 (a) – Gráfico da resistividade elétrica de alguns materiais metálicos, óxidos e compostos atuais.

A classe de ligas com resistência mecânica maior que 650 MPa e condutividade acima de 80% IACS, apresentam as propriedades para materiais eletro-eletrônicos especiais [25]. Como a liga Cu-Ni-Be (% Be 0,1 – 0,6) apresenta resultados expressivos em dureza e condutividade, os desenvolvimentos atuais demonstram que tal liga tem viabilidade técnica. Estas ligas que apresentam alta resistência mecânica e alta condutividade elétrica são utilizadas como, conectores, molas condutoras, contatos elétricos, comandos elétricos, condutores eletrônicos de alto desempenho, lâminas de contato para relês, condutores de corrente ou para fontes aquecedoras (lâminas e elementos de termostatos) entre outras aplicações [26].

Características importantes como recuperação elástica são decisivas na fabricação de contatos miniaturizados devido aos processos de conformação e corte [27]. A figura 9 (b) apresenta alguns exemplos de aplicações como conectores.

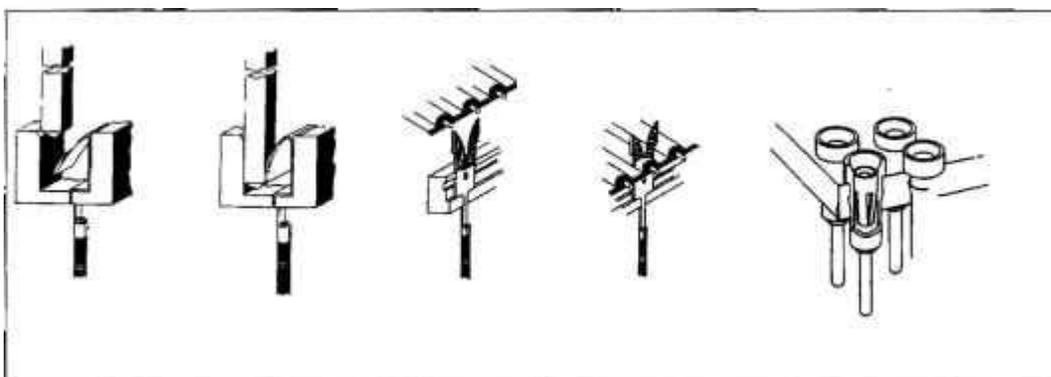


Figura 9 (b) – Tipos de conectores e pontos de contato produzidos a partir de ligas de cobre.

As ligas binárias Cu-Be contendo menos de 1% Be não endurecem apreciavelmente por tratamentos térmicos de envelhecimento. Assim sendo, um terceiro elemento, como por exemplo, Ni ou Co é freqüentemente adicionado para que desloque a solubilidade para temperaturas mais elevadas com relação ao sistema binário Cu-Be [28]. O papel dos elementos de liga é aumentar a supersaturação do soluto que, por seu lado, leva a indução da precipitação. Mesmo com adição de elementos e tratamentos térmicos de

solubilização e de envelhecimento não se obtém ligas com a mais alta resistência mecânica, necessitando-se de etapas de trabalho a frio e tratamentos de recozimento intermediários para um real aumento da resistência mecânica e manutenção da alta condutividade elétrica da liga metálica.

Acredita-se que a alta resistência mecânica resultante em ligas Cu-Ni-Be obtida após processamento termomecânico seja devido, em parte, ao acréscimo de precipitação de fases intermetálicas de níquel ricas em berílio, provenientes da solução sólida supersaturada e a presença da subestrutura de discordâncias e textura formada após os tratamentos termomecânicos [29]. O mecanismo de endurecimento escolhido e o tratamento termomecânico associados devem garantir que o aquecimento da liga, quando em uso, não seja prejudicial às suas características. Via de regra podemos tomar o gráfico da figura 10 como forma de selecionar o mecanismo mais adequado.

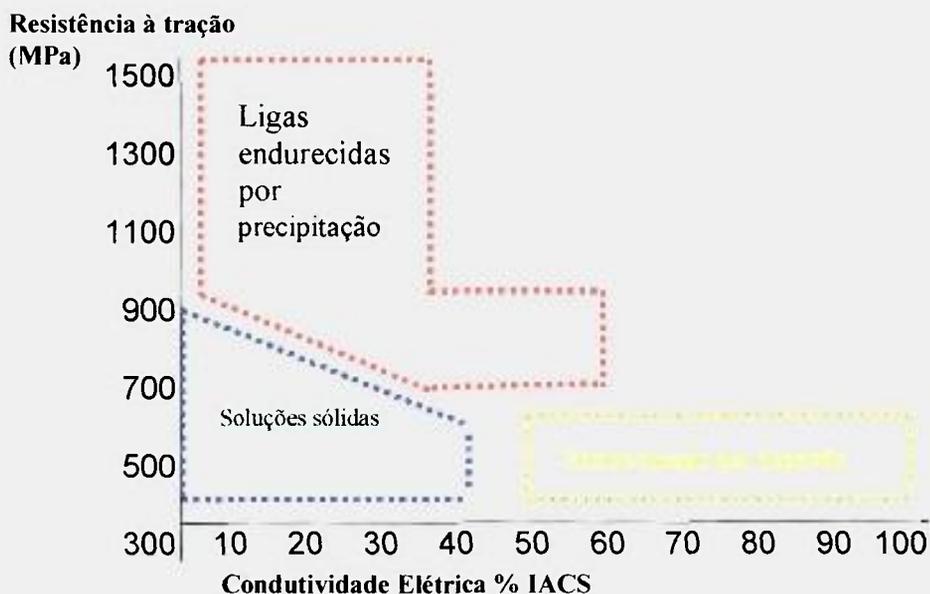


Figura 10 – Gráfico das propriedades de resistência mecânica e condutividade elétrica para diferentes mecanismos de endurecimento.

É imediata a dedução de que as soluções sólidas têm valores intermediários quanto à resistência mecânica e condutividade elétrica, enquanto que o endurecimento por precipitação proporciona alta resistência mecânica da liga, muito embora também possa apresentar condutividade e resistências intermediárias. Assim, as ligas endurecidas por precipitação demonstram um espectro de atuação maior do que os outros mecanismos de endurecimento. Como citado anteriormente, a adição de novos elementos a uma liga altera sua condutividade, mas, esta alteração depende do soluto. Como exemplo, a adição de prata à liga de cobre não é tão prejudicial quanto a adição de fósforo.

Portanto, nestas adições podemos resumir em dois fatores ao considerarmos elementos de liga: primeiro eles podem interagir com outros componentes formando compostos definidos como segunda fase. Desta forma removem elementos da solução sólida originando compostos intermetálicos que interferem pouco com a condutividade. É por isso que o fósforo na liga de cobre reduz seu efeito prejudicial quando liga-se ao oxigênio. Segundo, ligas endurecidas por precipitação apresentam alta condutividade nas condições endurecidas como resultado da combinação de átomos dissolvidos para formar compostos.

Também, como se observa na tabela 3, o mecanismo mais adequado para o endurecimento desse tipo de liga é por precipitação. Em razão do direito de propriedade industrial dos produtores de processos termomecânicos, detalhes dos tratamentos termomecânicos não estão disponíveis, esse é o caso da liga comercial C17510, de composição Cu-1,9Ni-0,4Be (% em peso).

Tabela 3 – Resistência mecânica e condutividade elétrica de algumas ligas à base de cobre

Materiais Metálicos	Resistência Mecânica (MPa)	Condutividade Elétrica (%IACS)	Mecanismo De Endurecimento
Cu Puro	240	100	E.S.S
Cu-0,1Ag	300	95	E.S.S
Cu-0,1Zr	300	90	E.S.S
Cu-Zn	440	24	E.S.S
Cu-Sn-P	600	12	E.S.S
Cu-Zn-Ni	680	10	E.S.S
Cu-2Be	1100	24	E.D
Cu-2,3Fe-0,05P	500	64	E.P
Cu-3Ti	960	12	E.P
Cu-Ni-Be*	≅740	≅60	E.P

Observação: (E.S.S.) - Endurecimento por Solução Sólida; (E.P.) - Endurecimento por Precipitação; (*) - resultados obtidos no presente trabalho.

2 Materiais e métodos

Obteve-se minilingotes por fusão com forno a arco e por feixe eletrônico com as composições de acordo com a tabela 4, apresentando a pesagem antes e após a fusão com balança digital analítica modelo Master digital.

Tabela 4 – Ligas produzidas por fusão a arco voltaico e feixe eletrônico - Pesagem em gramas – precisão por duas casas decimais.

AMOSTRAS / COMPOSIÇÃO	Porcentagem de Be na Liga	COBRE (g)	NÍQUEL (g)	COBRE- BERÍLIO (3,91% Be)	TOTAL (ANTES DA FUSÃO - g)	TOTAL (APÓS FUSÃO g)
Amostra 1A	0,6	6,44	0,17	1,20	7,81	7,35
Amostra 2A	0,3	7,04	0,17	0,60	7,81	7,12
Amostra 3A	0,1	40,94	0,94	1,10	42,98	42,07
Amostra 4B	0,3	17,60	0,43	1,50	19,53	19,03
Amostra 5B	0,6	16,10	0,43	3,00	19,53	19,11
Amostra 1C	0,1	40,94	0,94	1,10	42,98	42,79
Amostra 2C	0,3	35,20	0,86	3,00	39,06	38,63
Amostra 3C	0,6	32,20	0,86	6,00	39,06	37,98
Amostra 1D	0,1	40,94	0,94	1,10	42,98	42,84
Amostra 2D	0,3	35,20	0,86	3,00	39,06	39,02
Amostra 3D	0,6	32,20	0,86	6,00	39,06	38,15

Visto que o forno de fusão a arco possui um cadinho pequeno os lotes produzidos guardam semelhanças e a notação utilizada (lotes A, B, C e D) deve-se ao controle dessas produções. As figuras 11 e 12 abaixo ilustram os tipos de fornos utilizados.

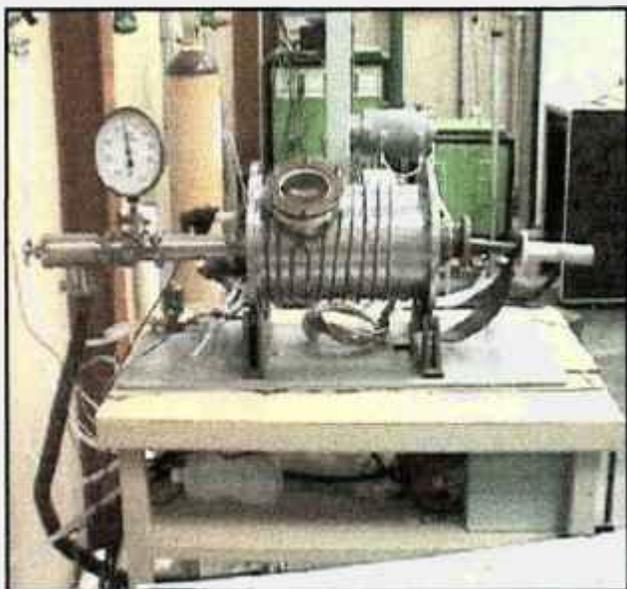


Figura 11 - Forno de fusão a arco voltagem para os lingotes da liga Cu-Ni-Be (FAENQUIL)



Figura 12– Forno de fusão por feixe eletrônico utilizado na produção de botões Cu-Ni-Be (UNICAMP)

O material de partida adquirido da empresa Brush Wellman Inc. constava de dois lingotes de 25 kg de Cobre e 22,7 kg da liga Cobre-Berílio e lingotes de níquel, sendo que, o lingote de Cobre-Berílio é acompanhado de certificado de qualidade atestando percentual de 3,91 em peso de berílio na liga. As figuras 13 e 14 apresentam os minilingotes produzidos.

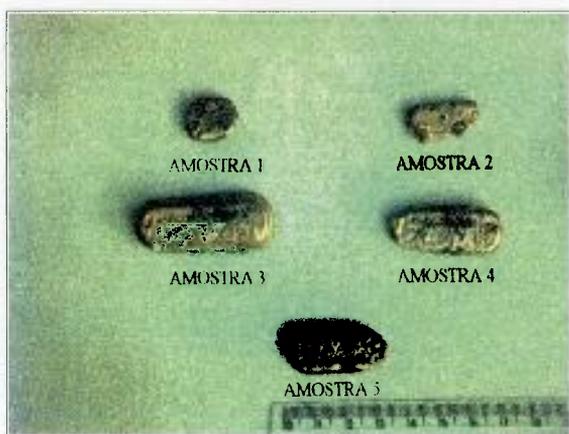


Figura 13 - Minilingotes produzidos por arco voltaico

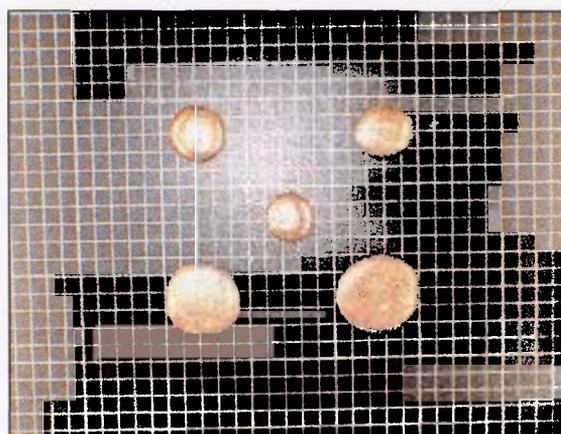


Figura 14 - minilingotes produzidos por feixe eletrônico

As figuras 15 e 16 apresentam a espectroscopia qualitativa por energia dispersiva (EDS) dos elementos antes do processo de fusão. As microanálises obtidas demonstram que o teor do elemento cobre nos lingotes de Cobre-Berílio e Cobre é de 96,9, e 99,1%, respectivamente, e o elemento níquel comparece em 99,4% em peso nos minilingotes de níquel utilizados.

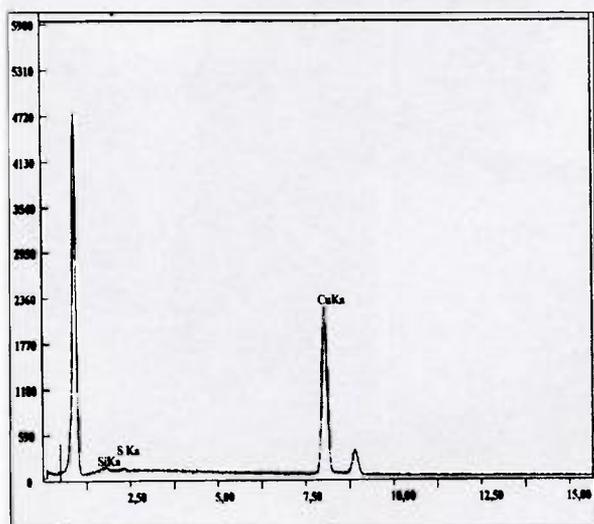


Figura 15 - Espectroscopia “EDS” da amostra de cobre como recebida utilizada na fusão.

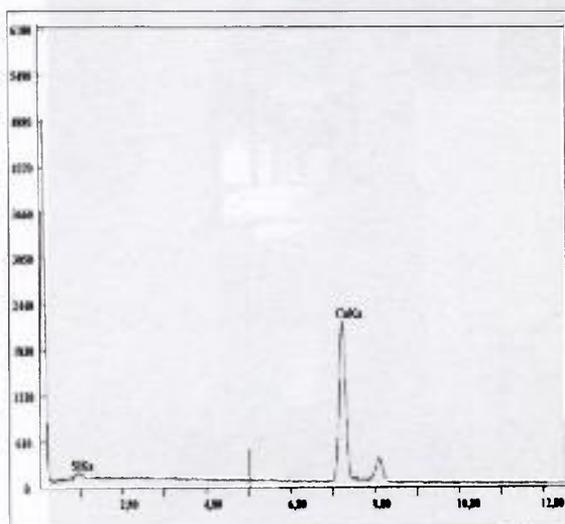


Figura 16 - Espectroscopia “EDS” da amostra da liga cobre-berílio como recebida.

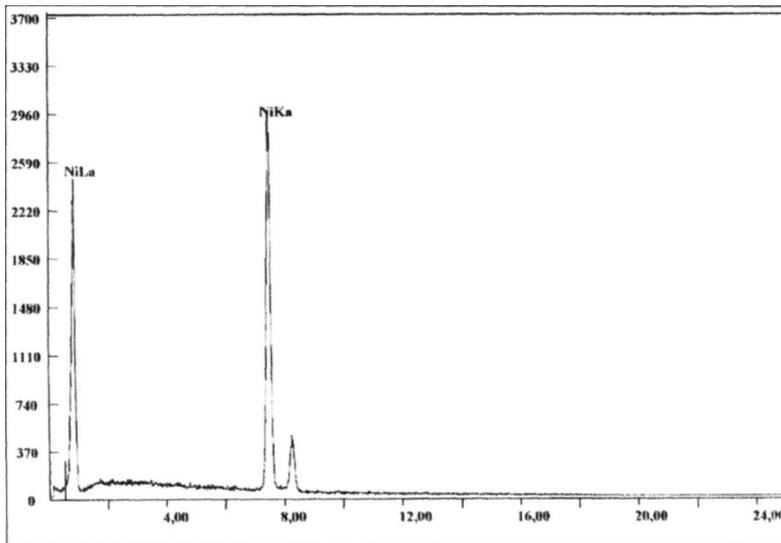


Figura 16 –Espectroscopia “EDS” de amostra de níquel como recebida.

Todas as amostras após a fusão foram homogeneizadas a 955 °C durante 1h em forno de resistência em tubo de quartzo. O vácuo de 10^{-2} Torr foi obtido com auxílio de bomba mecânica e o resfriamento com água à temperatura ambiente (23°C), figura 17 (a).

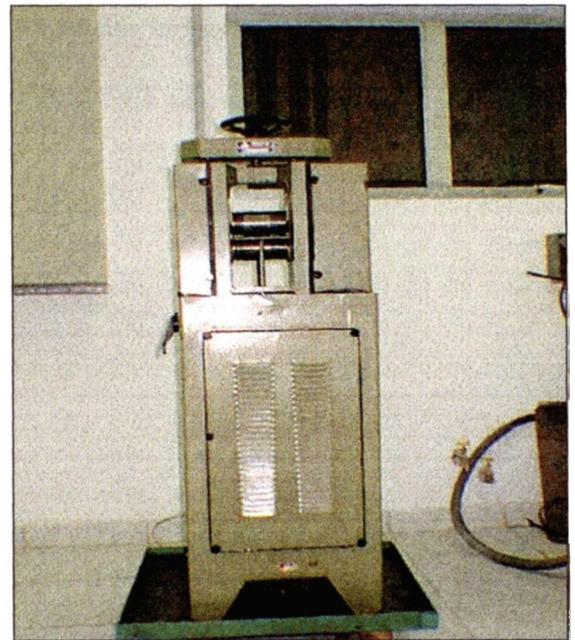


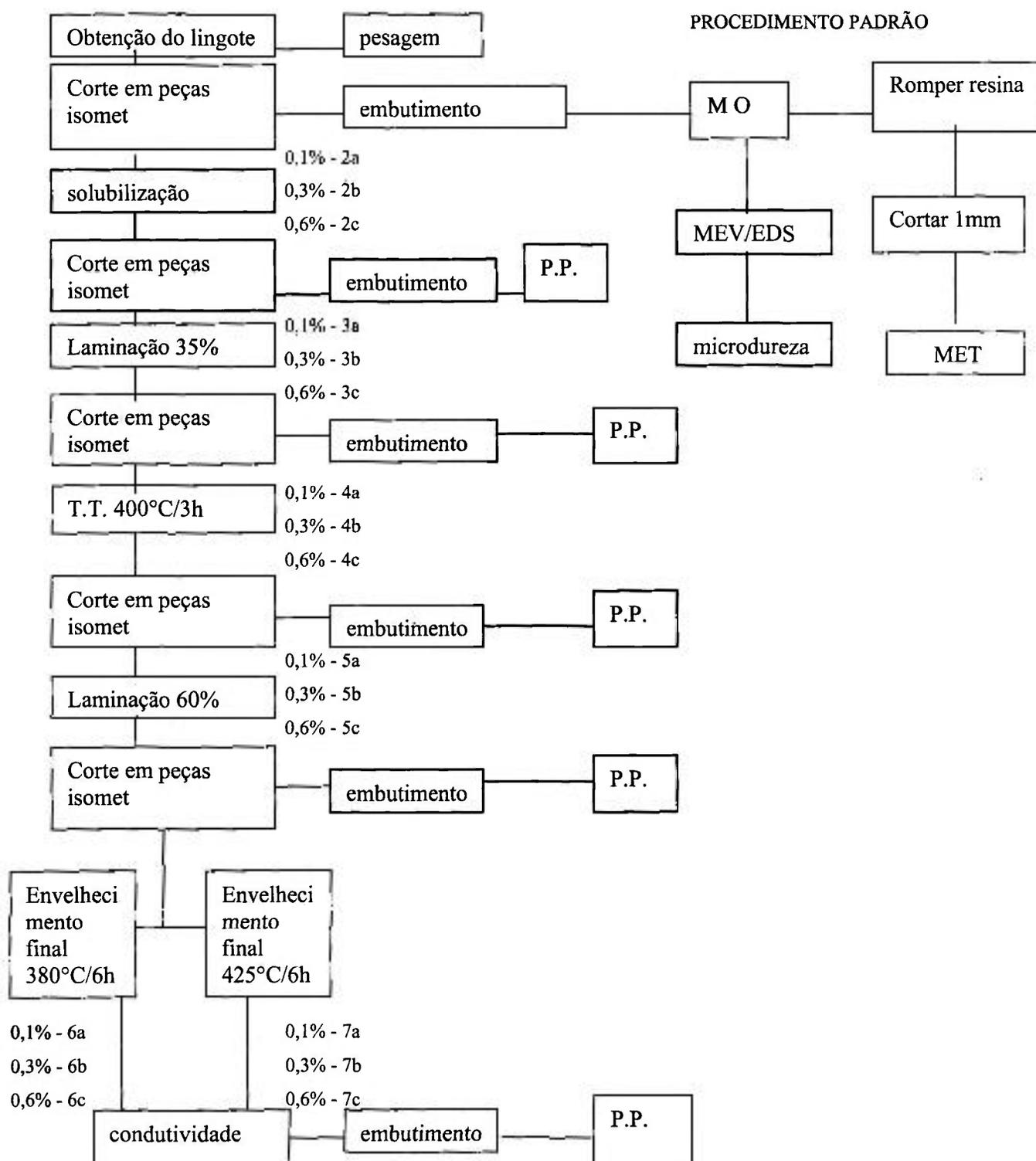
Figura 17 (a)– Forno utilizado nos tratamentos térmicos da liga Cu-Ni-Be (alto vácuo-1500°C). Figura 17 (b) - Laminadora de ourives.

Após o tratamento inicial os materiais foram laminados a frio – laminador à figura 17 (b) - obtendo-se redução de 35% da espessura original (5mm) e levados a tratamento térmico à temperatura de 400°C durante 3 horas em forno de resistência.

Em seguida as amostras obtidas foram laminadas novamente a frio com 60% de redução em espessura e, cada amostra, dividida em duas partes finais sendo envelhecidas a 380°C e a 425°C, respectivamente, durante 6h.

Para cada fase dessa seqüência – da homogeneização até o envelhecimento final – foram retiradas amostras que seguiram os procedimentos de preparação e caracterização conforme figura 18. Nesse fluxograma, cada etapa do tratamento termomecânico é identificada por um número de 2 a 7 (com exceção da 1ª etapa em que ocorre a fusão). Os percentuais de berílio na liga são referenciados por letra minúscula a, b ou c indicando 0,1%, 0,3% ou 0,6%, respectivamente. Portanto, em vista do fluxograma da figura 18, na etapa de solubilização, para o percentual de Berílio na liga correspondente a 0,1%, teremos a notação 2a, e assim, sucessivamente. Após os processos de fusão dos minilingotes, obteve-se a pesagem com balança semiquantitativa para avaliação das eventuais perdas de material. A finalidade é controlar a estequiometria da liga, já que, o ponto de vapor dos elementos utilizado é muito diferentes entre si, o que poderia provocar perda de material por via gasosa.

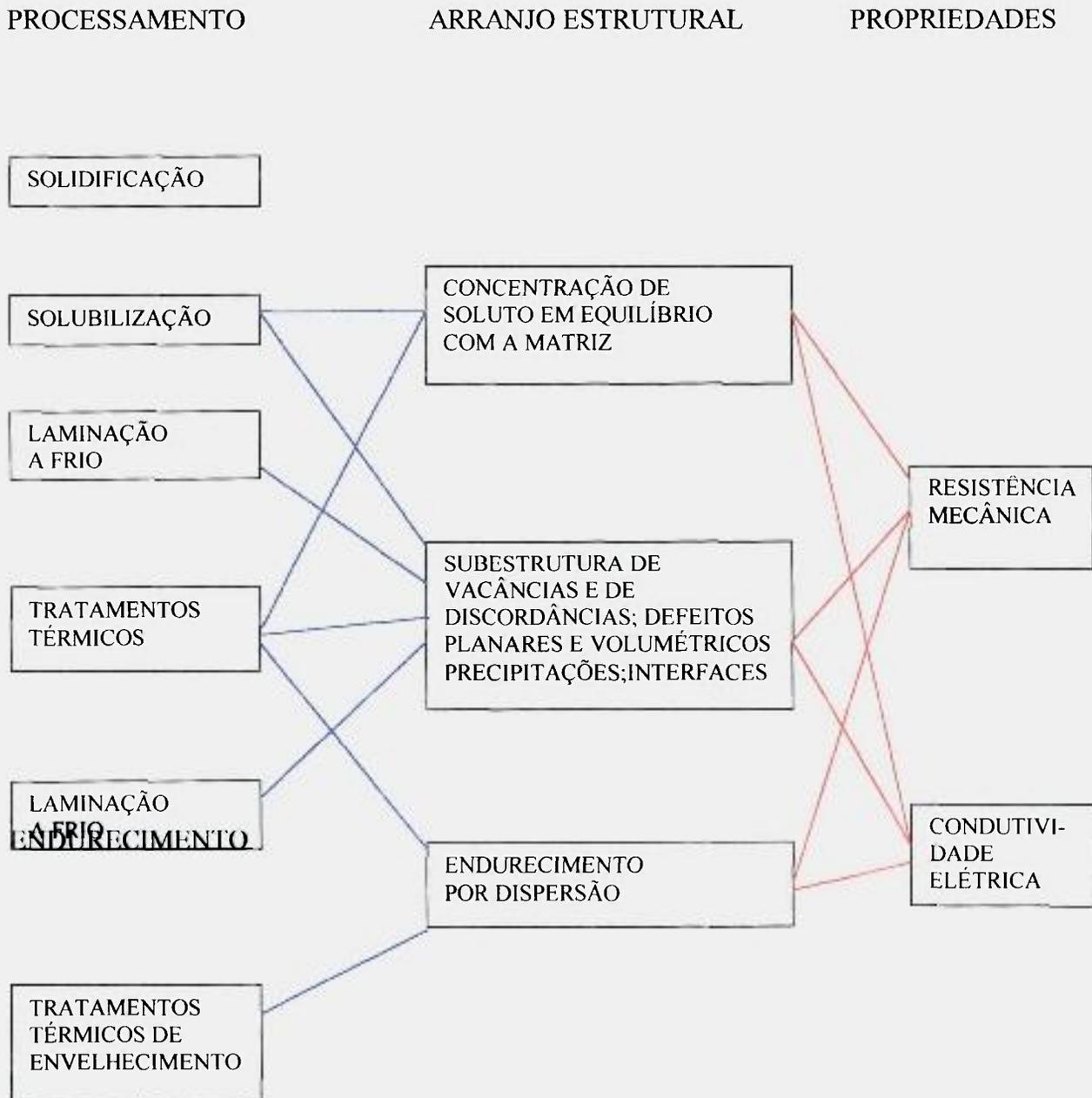
Figura 18 - Fluxograma para amostras 0,1% Be / 0,3% Be / 0,6% Be



Nos ensaios de microdureza Vickers foi utilizada uma máquina Wolpert, com carga de 0,1 kg e na microscopia óptica um microscópio do tipo Zeiss com câmera digital de imagem acoplada.

O objetivo da caracterização microestrutural e mecânica foi relacionar a formação de intermetálicos devido a otimização da liga com as etapas de tratamento, arranjo estrutural obtido e propriedades mecânicas como estão esquematizados na figura 19.

Figura 19- Quadro geral envolvendo os três aspectos de desenvolvimento das ligas Cu-Ni-Be



Na preparação das amostras para a metalografia óptica aplicou-se lixamento de granulometria 280/320/400/600/1200 e polimento 6/3/1 μm . O ataque químico utilizado para a observação metalográfica foi Nital 15%, uma vez que os ataques à base de NH_4OH ou perclorato férrico não demonstraram eficácia [30-31].

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva (EDS) foi executada em um equipamento Philips XL-30 equipado com detector EDAX - 40. Foram realizadas análises por EDS quantitativa via MET (microscopia eletrônica de transmissão) e raios-X da distribuição, estrutura e química de precipitados. Análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), difração de área selecionada (DAS), foram realizadas por equipamentos JEM - 200C (Jeol) e HU - 300 (Hitachi).

A espectroscopia “EDS” (MEV) foi realizada em pontos diversos da matriz. Tais análises em MEV foram obtidas por método convencional e por MET em precipitados que se encontravam nas bordas das folhas finas (MET) procurando minimizar interferências com a matriz que normalmente circunda os referidos precipitados. Para análise química quantitativa foi utilizada a aproximação do fator “K” de “Cliff-Lorimer” com a constante teórica $K_{\text{Ni/Cu}}=1,08$ [32].

Pequenas amostras dos minilingotes (aproximadamente 1,2 mm de comprimento) foram cortadas com auxílio de Isomet 1000 em baixa rotação evitando alterações na estrutura da liga, para ensaios elétricos. Para os ensaios de condutividade foi utilizado o método de quatro terminais, empregando um miliohmímetro da Hewlett Packard modelo 4338 B e procedendo-se o preparo das amostras e avaliações de desempenho elétrico a partir de amostras padrão. Tais amostras empregadas devem ter suas superfícies livres de óxidos, graxas ou quaisquer filmes que venham a dificultar a passagem da corrente elétrica.

O equipamento utilizado (miliohmímetro) está ilustrado na figura 20 (a), a matriz e o punção mostrado na figura 20 (b) e as tiras das amostras para os ensaios de condutividade elétrica na figura 20 (c).

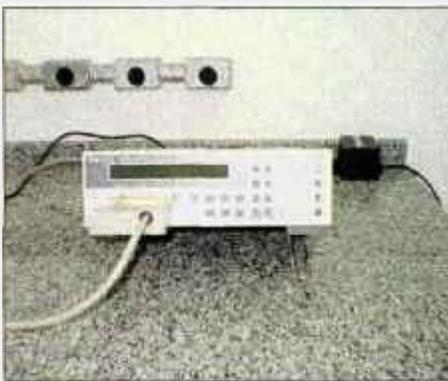


Figura 20 (a) – Miliohmímetro utilizado nos ensaios de condutividade



Figura 20 (b) – Matriz e punção desenvolvidos para estampar a amostra



Figura 20 (c) – Amostras utilizadas nos ensaios de condutividade elétrica

Deve-se ter em conta a uniformidade da espessura das amostras e a regularidade das suas dimensões. Uma alternativa a essas condições é levar em conta o volume das amostras e avaliar seu desempenho elétrico relativo, a partir das amostras padrão. Igualmente importantes são os pontos de contato oferecidos aos ‘jumpers’ do equipamento, a fim de não causar distorção na leitura tendo em vista a extrema sensibilidade na passagem da corrente elétrica. A figura 21 apresenta o esquema de superfícies colocadas em contato para passagem de corrente elétrica.

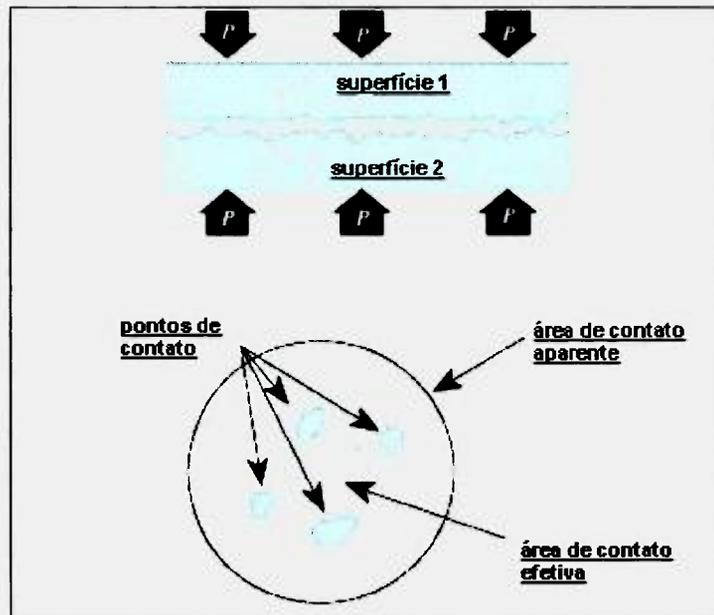


Figura 18– Esquematisando a área de contato efetiva durante a passagem de corrente elétrica

Como pode se observar, o preparo não adequado da amostra possibilita zonas de estrangulamento na passagem da corrente, visto que as cargas elétricas de mesmo sinal tendem a se repelir nessa região, causando ineficiência ou erros de leitura no ensaio. Recomenda-se, portanto, o lixamento granulometria 1200 e polimento da amostra com muita cautela ou um leve ataque químico, seguido de secagem, evitando formação de óxidos de cobre (maus condutores), garantindo a regularidade da superfície. Como os ensaios de condutividade são afetados pela temperatura ambiente e pela umidade, é necessário conduzir os testes durante a mesma seqüência e, caso a temperatura não possa ser mantida constante, equações de correção podem ser utilizadas [33].

Em todas as etapas foram retiradas amostras e preparadas por estampagem e eletroerosão com diâmetros de aproximadamente 3 mm e 0,20mm de espessura média, polidos mecânica e eletroliticamente (Tenupol/Struers) em solução de metanol e ácido nítrico (na razão de 2:1) a -30°C e ddp de 12V.

3 Análise de dados e discussão

Nos tópicos deste capítulo serão discutidos os diversos mecanismos que atuam no aumento da dureza das ligas e no incremento da condutividade elétrica. Tendo em vista que as micrografias das ligas apresentaram similaridades em suas diversas etapas de processamento, houve preferência por uma discussão mais abrangente utilizando as figuras mais elucidativas em cada caso, independente das concentrações do soluto. Fatores atuantes, como contorno de grão, forma e tamanho dos precipitados e presença de precipitação fina foram articulados com as micrografias, macrografias e estereografias, no sentido de se obter uma explicação mais abrangente entre processamento, caracterização e propriedades. Ao final de cada item, um parágrafo conclusivo propõe a síntese do texto. Nas figuras em que não houver citação, deve-se tomar as amostras, quanto à observação, no sentido longitudinal à laminação.

3.1 Descrição dos grãos

Considerando as ligas nas diversas concentrações de berílio e a seqüência de tratamentos, pode se classificar os grãos quanto ao seu aspecto ressaltando que ocorrem nítidas semelhanças para diferentes percentuais da liga. Portanto, a microscopia óptica comum é uma técnica adequada para a caracterização microestrutural, mas não é suficiente para resolver as sensíveis diferença de concentração de átomos do soluto. Demonstração cabal disso são as figuras 22 e 23 apresentando os mesmos estágios de tratamento, porém, diferentes quantidades de berílio na liga. Como a solubilidade de níquel na matriz de cobre pode chegar à plena substituição daquele elemento e levando em conta o tamanho dos precipitados (a serem abordados no item “Descrição dos precipitados”), torna-se impraticável maior informação por meio da microscopia óptica.

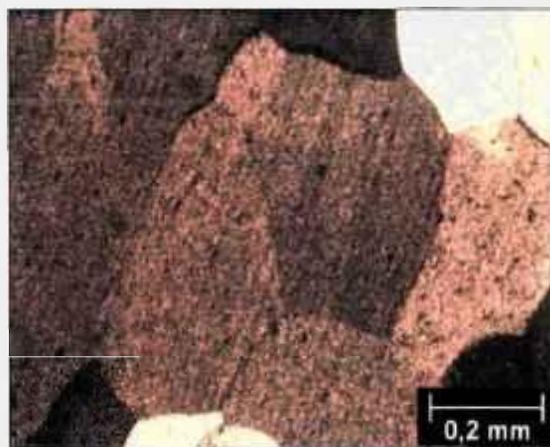
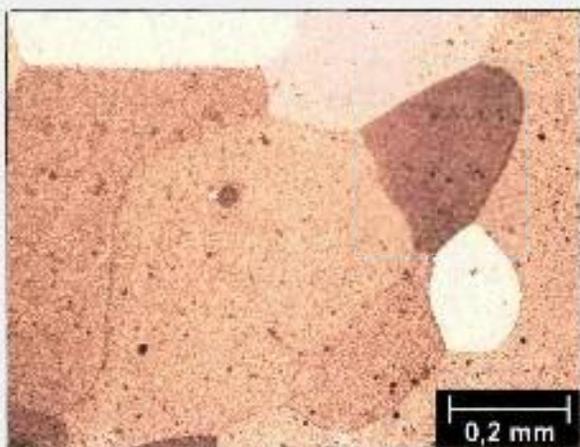


Figura 22 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,3% Be – solubilizada a 955 °C/1h.

Figura 23 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1% Be – solubilizada a 955°C/1h.

Nas figuras 22 e 23 observam-se grãos quase-poligonais com contornos nítidos, mas com diferentes graus de ataque químico. As amostras foram cortadas no sentido

transversal de produção do minilingote e, em algumas, regiões apresentam maclas de recozimento.

Nestes estágios (solubilização e laminação de 35%), após o ataque químico, os grãos chegam a ser facilmente identificáveis por inspeção visual conforme as figuras 24 e 25 obtidas com auxílio de microscópio óptico estereoscópico.

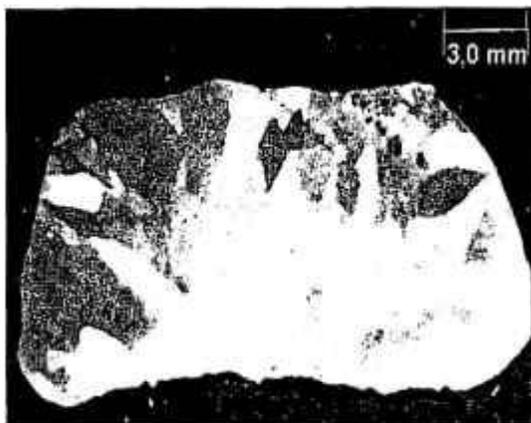


Figura 24–Micrografia óptica estereoscópica da liga Cu-2,2%Ni-0,1% Be – solubilizada a 955°C/1h – corte transversal.



Figura 25 – Micrografia óptica estereoscópica da liga Cu-2,2%Ni-0,1% Be – solubilizada e laminada a 35% - corte transversal.

Tais semelhanças persistem nos tratamentos posteriores, como alongamento dos grãos e presença de maclas de deformação. A coloração demonstra a orientação dos grãos refletindo em diferentes direções, sendo que as regiões de contorno permitem um ataque eficaz e apresentação nítida. As figuras 26 e 27 apresentam condições sucessivas de tratamento para o mesmo percentual de berílio na liga.



Figura 26 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be – solubilizada e laminada 35% – corte transversal

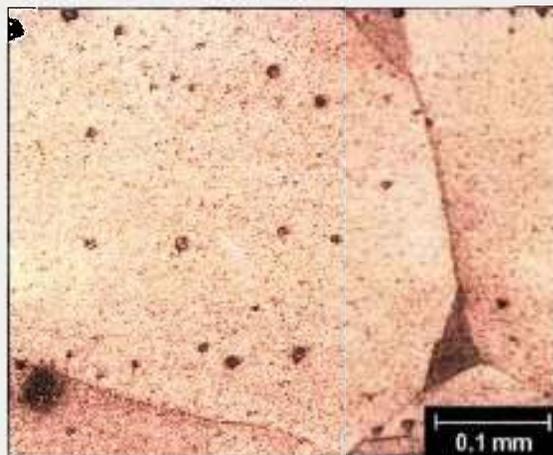


Figura 27 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1% Be – solubilizada, laminada 35% e TT. 400 °C/3h – corte transversal

Após a laminação são visíveis as maclas de deformação e, após a etapa de tratamento térmico, pode se observar maclas térmicas. Estes dois casos são ilustrativos dos processos pelos quais a liga passa. As figuras 28 e 29 evidenciam novas modificações nos grãos, em virtude dos tratamentos termomecânicos posteriores.



Figura 28 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,6% Be – após laminação 60% - corte longitudinal.

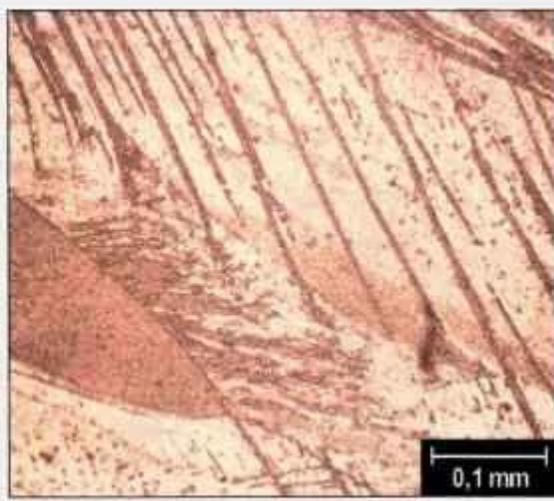


Figura 29 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,6% Be – TT. 380°C/6h – corte longitudinal.

Este estágio contém informações acerca da intensa laminação sob a qual a liga é submetida conforme indicado na figura 28. Observa-se o sentido da laminação e grãos colunares alongados devido ao intenso trabalho a frio. A macrografia da figura 29 apresenta a estrutura resultante da etapa de tratamento térmico na faixa de temperatura de 380°C/6h e percebe-se o crescimento do grão em relação à situação anterior, assim como estrutura celular dendrítica. Persiste o alongamento do grão e regiões de maclas de recozimento. Micrografias posteriores evidenciam o último estágio de tratamento da liga, diferenciando-se do anterior apenas pela temperatura de solubilização.

É de se observar que o cobre e suas ligas são suscetíveis a oxidação intensa a temperaturas acima de 400°C, o que eventualmente pode gerar óxidos do tipo CuO_2 em sua superfície.

Portanto, não raro, um fino filme de constituição frágil forma-se envolvendo a peça tratada termicamente que é rompido durante o resfriamento rápido em água.



Figura 30 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1% Be – TT. 425°C/6h – transversal longitudinal ao plano de laminação.



Figura 31 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,6% Be – TT. 425°C/6h – transversal ao plano de laminação.

O aspecto da liga na figura 30 assemelha-se ao da figura 29, porém, com a evidente presença de maclas de recozimento. Grãos colunares e crescimento dendrítico na imediação dos contornos de grão indicam a forte influência do tratamento no crescimento do grão.

A micrografia da figura 31 foi obtida de um corte transversal em relação ao plano de laminação de forma que os grãos apresentam-se quase-poligonais, não regulares, com variações de tamanho partindo do centro para as extremidades. Embora o corte longitudinal apresente grãos num sentido ordenado o mesmo não acontece no corte transversal.

Os materiais se comportam anisotropicamente com relação à deformação medida, ou seja, as deformações experimentadas em uma direção não coincidem, necessariamente, com as de outra direção. Já que as forças atuantes, compressão ou tração, atuam em grãos dispostos em diferentes orientações em um material policristalino, as alterações nas células dos grãos serão, também, diferentes. Nas figuras 32 e 33 tem-se a representação esquemática da aplicação de carga em uma região da liga Cu-Ni-Be e a deformação ocorrida. Como se vê, cada grão tem uma orientação e, portanto, um grão pode ser mais solicitado do que outro. Na figura 32 o gráfico reproduz a deformação imposta a cada grão tendo como resultado a deformação média obtida em uma leitura de ensaio representada pela linha tracejada na cor azul.

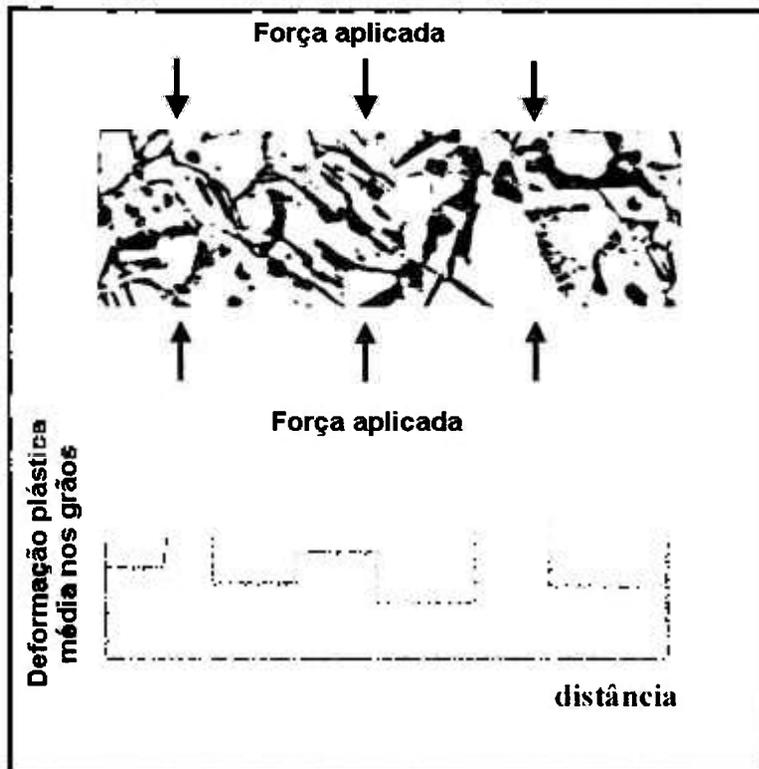


Figura 32 – Ilustração da deformação plástica dos grãos durante a laminação sendo que o gráfico na região inferior da figura reproduz a deformação média do material laminado

Assim, na média, teremos um valor na alteração das células que expressa a variação de dimensões do material. No caso em que ocorreu a laminação tem-se a força imposta pelo cilindro do laminador dividida em duas tensões: de compressão e cisalhamento. A relação com o módulo de elasticidade (E) é dada por:

$$E = 2G (1 + \nu) \quad \text{equação (5),}$$

Onde

E = módulo de elasticidade e

G = módulo de rigidez com unidades em Pascal;

ν = coeficiente de Poisson.

Ao mesmo tempo em que o cilindro comprime o lingote também desloca um plano de átomos em relação ao plano seguinte. Todo esse processo pode ser visto como a energia fornecida durante a laminação necessária para deformar a estrutura cristalina do material. Nas

regiões mais próximas à superfície, no início da laminação, essa deformação é mais evidente do que nas regiões mais profundas.

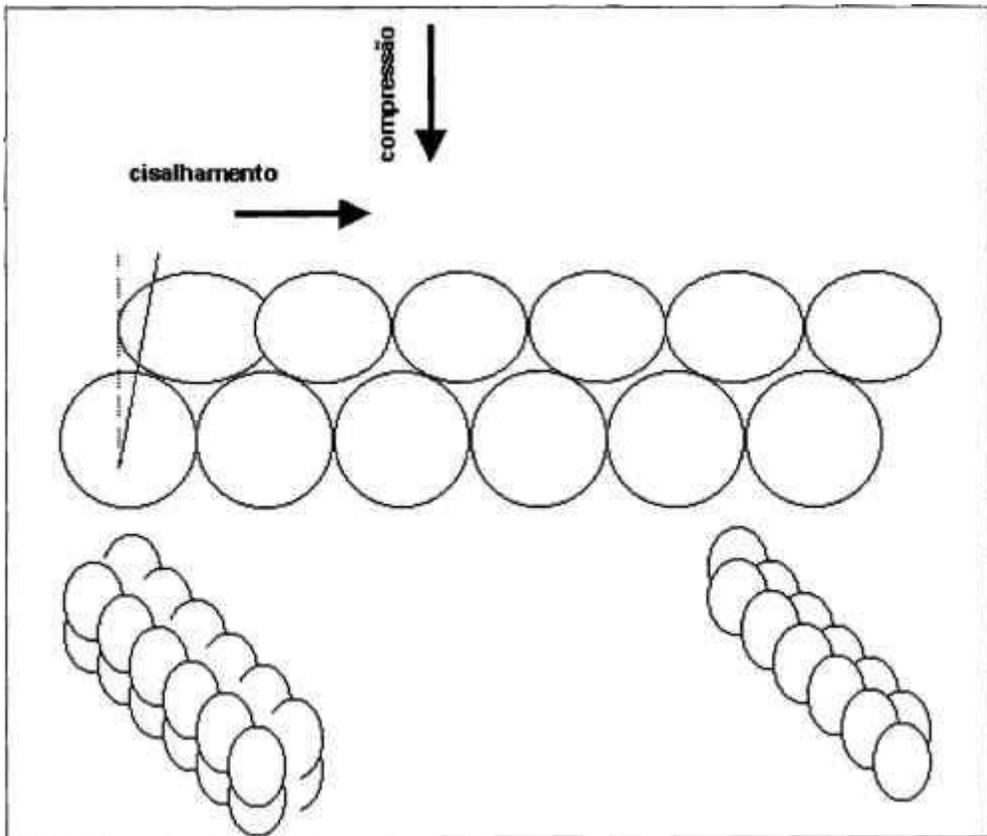


Figura 33 – Deformação ocorrida na estrutura cristalina no processo de laminação vistas frontal e lateral.

Também isso pode ser entendido com base no coeficiente de Poisson:

$$\nu = -\epsilon_y/\epsilon_z \quad \text{equação (6)}$$

Onde:

ϵ_y = deformação lateral na célula cristalina e

ϵ_z = deformação longitudinal na célula cristalina (medidas nas mesmas unidades)

Sendo que este valor varia para as camadas mais profundas devido às diferenças de deformação. De fato, uma vez que a energia é consumida na deformação das camadas superiores as demais camadas passam a ser, então, deformadas.



Figura 34 – Micrografia óptica da liga 0,3% Be – última etapa de tratamento térmico – 380°C/6h – perpendicular ao plano de laminação

Macroscopicamente o material responde à solicitação como um bloco indistinto, porém, na estrutura cristalina o que acontece é bem diferente. Preliminarmente, ocorre a deformação superficial nas regiões em contato com o laminador e só então passa a deformar camadas mais internas. Como no processo de laminação utilizam-se dois cilindros em posições opostas e paralelas (*laminação duo*), devemos esperar maior deformação no centro em relação às suas superfícies, dependendo da dimensão inicial da amostra. A figura 34, micrografia óptica da região do centro da liga, comprova essas deformações, sendo menos intensa nas extremidades (vide seta indicativa na figura) em oposição à região central onde os grãos são menores e mais irregular destacando o aspecto irregular. Além disso, a intensa maclação observada na liga, provavelmente sugere a diferença de absorção de energia nessas zonas sendo, inclusive, uma justificativa para a irregularidade apresentada na forma dos grãos. Isso pode ser causado pela ação cisalhante do processo de laminação impondo a rotação dos

grãos vizinhos. Poderia se questionar se devido à geometria diferente dos grãos haveria menor concentração de energia. No entanto, como proposto inicialmente, o bloco age como um único elemento distribuindo os excessos de energia e concentrando-os na forma de defeitos. Analisando o comportamento do material desta maneira, surge, aparentemente, uma controvérsia: se a superfície do material recebe a deformação inicial não deveria apresentar maior irregularidade nos grãos poligonais externos e só então deformar os grãos mais internos?

Uma explicação razoável seria a de considerar essa região como um ‘vetor’ para a transferência de energia cedida pelo processo de laminação. Considerando que a natureza é, em essência, seletiva, tal transferência de energia somente ocorreria após um limite de deformação imposta aos grãos na superfície, após isso, os grãos deformados atuariam como canais para a passagem da energia do sistema. Uma avaliação dessa explicação é a análise de uma região levemente deformada (5% de laminação, por exemplo). Constata-se que nas zonas mais internas a deformação dos grãos ainda não se manifestou. Este ligeiro abaulamento, representado na figura 35, demonstra que as camadas mais internas ficam preservadas até que um limiar de laminação seja atingido e a deformação ocorra nesses grãos mais profundos. Na figura o lingote é mostrado no início do processo de laminação e ao final do processo. Por outro lado, observa-se, também, que o processo promove uma deformação semelhante a um encurvamento que pode ser devido à desregulagem do cilindro ou por tratar-se de amostras muito espessas. Ou seja, cilindros de laminação com superfície irregular, ou descalibrados, podem gerar laminações mais intensa nas laterais do que no centro da peça, também podendo ocorrer o contrário. Nessas circunstâncias a deformação ocorrida na superfície do lingote provoca laminação heterogênea favorecendo o aparecimento de trincas.

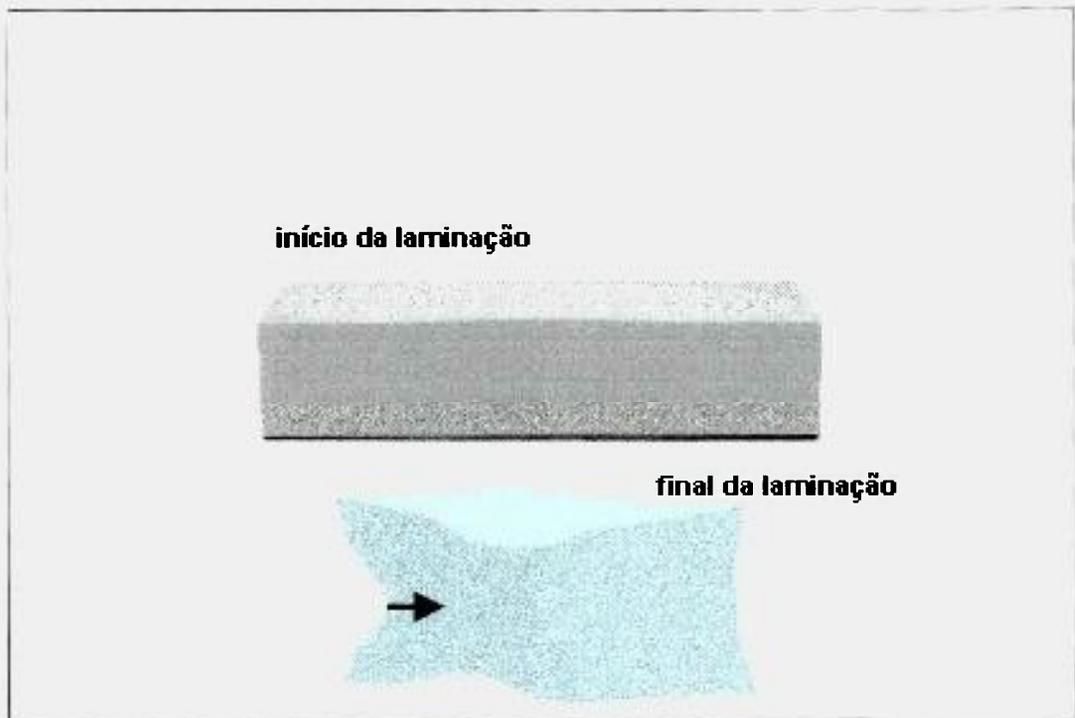


Figura 35 – Esquema representativo de um lingote no processo de laminação destacando o encurvamento na superfície do lingote superior e a zona central menos afetada pela laminação no lingote inferior indicada pela seta.

Concluindo a análise dos grãos, pode-se assumir que modificações microestruturais são perceptíveis através da microscopia óptica ao longo do tratamento recebido pela liga. Relaciona-se essas alterações às propriedades eletro-mecânicas. É bem verdade que diante das etapas de laminação a microestrutura guarda indicações claras como bem demonstrou o alinhamento dos grãos no sentido da laminação e a presença de maclas de recozimento e deformação.

Finalmente, observa-se que nas diversas concentrações de berílio presente na liga fica patente a similaridade quanto aos aspectos da liga permitindo uma análise mais abrangente.

3.2 Descrição dos precipitados

Nas ligas estudadas obtivemos, em consonância com trabalhos anteriores [29-34-35], precipitados semelhantes no aspecto e, quanto ao tamanho, possibilitando a separação em dois tipos: a) Precipitados primários; b) Precipitados secundários.

Quanto aos precipitados primários, sua dimensão varia entre 0,5 μm e 1,5 μm e podem se apresentar na forma oval ou retangular, conforme ilustra a figura 36. Possivelmente, estes precipitados já se encontravam na liga binária Cu-Be utilizada na confecção da liga Cu-Ni-Be.

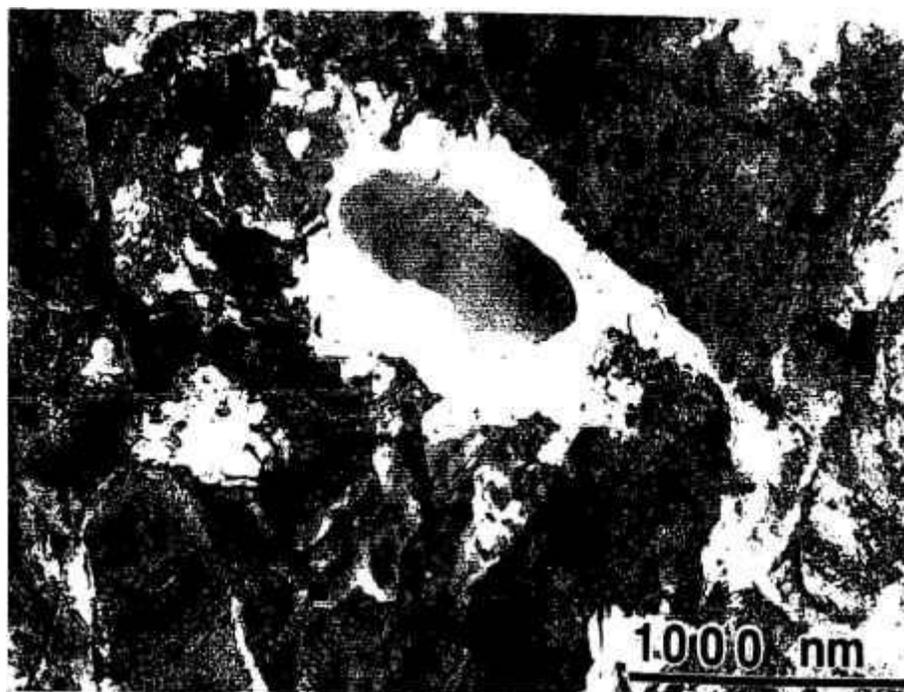


Figura 36– Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6% Be, após o tratamento térmico final a 425 °C/6h. Aspecto geral do precipitado primário.

Guha [29] trabalhando com a liga UNS C17510, que apresenta composição semelhante, argumenta que tais precipitados (beriletos) impedem o crescimento do grão já que o tratamento de solubilização não é suficiente para dissolvê-los. Sua estrutura cristalina, B2

(CsCl), é revelada pela análise por difração eletrônica sendo que, átomos de berílio ocupam o centro da célula, envolvidos por átomos de cobre ou níquel em seus vértices. Tais precipitados não têm orientação preferencial e apresentam parâmetro de rede de 0,263 nm. As figuras 37 e 38 mostram, respectivamente, o precipitado e o correspondente padrão de difração em amostra da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be, após o tratamento térmico final.

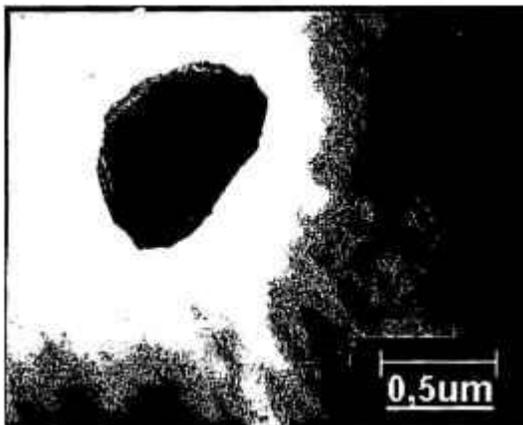


Figura 37 - Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be, após tratamento térmico final 425°C/6h. Imagem em campo claro de um dos precipitados primários.

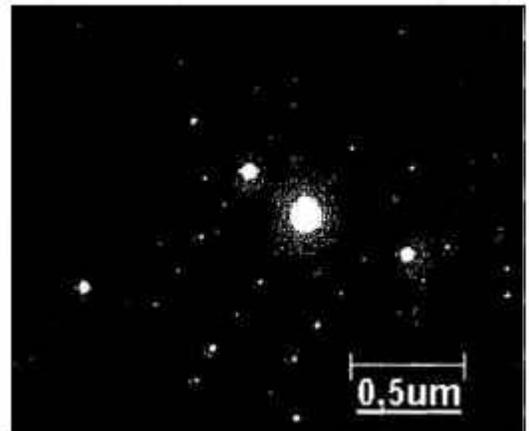


Figura 38 - Padrão de difração eletrônica do precipitado primário.

Quanto aos precipitados secundários, podemos afirmar que são formados após a seqüência do tratamento térmico, tendo dimensão abaixo de 0,5 μm e apresentando forma circular sem orientação definida em relação à matriz. Seu padrão de difração eletrônica indica um parâmetro de rede de 0,264 nm. A figura 39 apresenta a micrografia eletrônica de transmissão de um precipitado, ressaltando seu aspecto, circundado pela matriz.

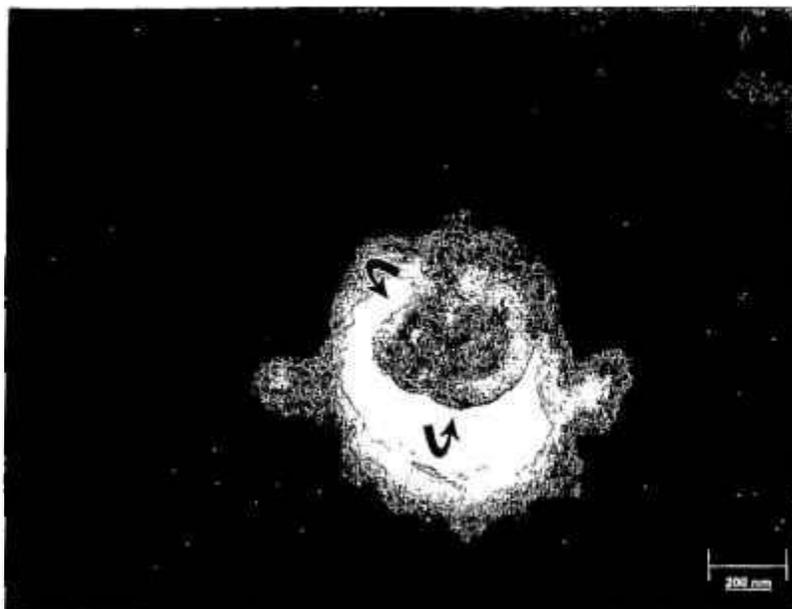


Figura 39 –Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,3%Be após tratamento térmico final 380 °C/6h. Imagem em campo claro de um berileto secundário.

Estudo pormenorizado sobre os precipitados secundários na liga 0,6% Be demonstrou que sua estrutura e forma, após os tratamentos térmicos finais (380°C/6h e 425°C/6h), apresentam estreita semelhança. Entretanto ocorre diferenciação quanto ao número de partículas da precipitação secundária. De fato, o tratamento térmico à temperatura mais elevada colaborou decisivamente para o aparecimento de um maior número de beriletos. Esta precipitação mais intensa será referenciada como precipitação fina que atuará, também, como indutor da resistência mecânica da liga. As figuras 40 e 41 apresentam o histograma comparativo de beriletos secundários demonstrando quantitativamente a influência do tratamento térmico a temperatura mais elevada.

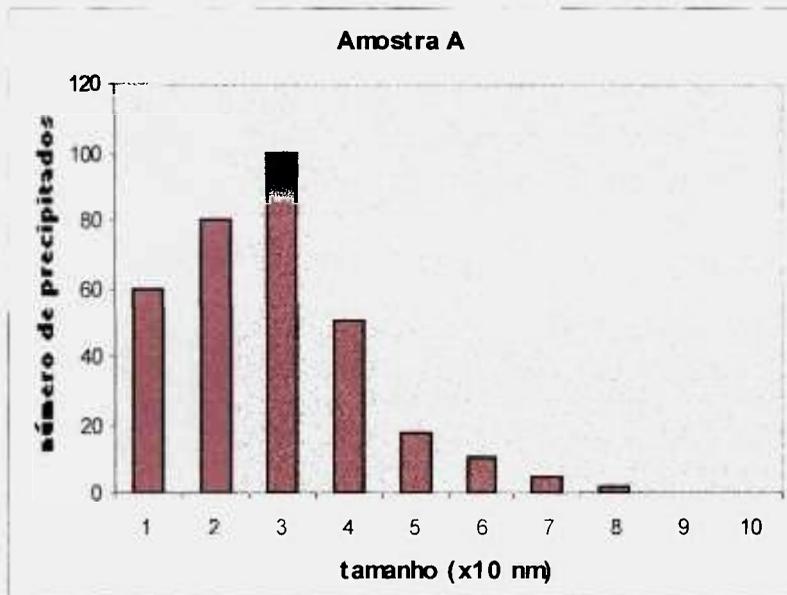


Figura 40 – Distribuição do número de partículas por unidade de área em função do tamanho médio – amostra Cu-2,2%Ni-0,6%Be, após tratamento térmico final de 380°C/6h.

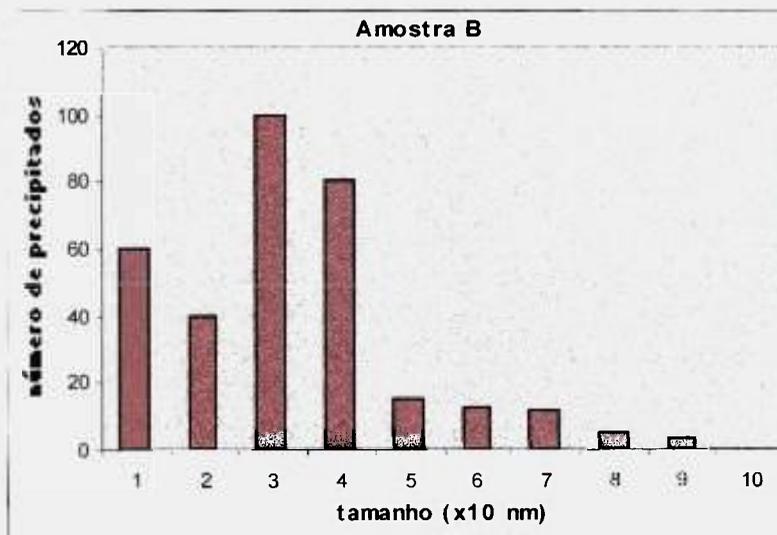


Figura 41 – Distribuição do número de partículas por unidade de área em função do tamanho médio – amostra Cu-2,2%Ni-0,6%Be, após tratamento térmico final de 425°C/6h.

Decorre, portanto, da comparação dos histogramas, um maior tamanho médio de partícula e, também, maior quantidade de partículas secundárias na etapa com TT de 425°C/6h.

A distribuição do tamanho de partícula é descrita na figura 40 com um tamanho médio de 27 nm. A forma e estrutura dos precipitados secundários encontrados na amostra com TT de 425°C/6h são similares àquelas da amostra com TT de 380°C/6h, observando-se também que o número de beriletos secundários é maior (cerca de 30%). O tamanho médio dos precipitados é 30 nm com um perfil de distribuição apresentado na figura 41. Essa densidade e tamanho médio maior são resultado da temperatura de envelhecimento mais alto usado na amostra do TT de 425°C/6h. Esse resultado está de acordo com o aumento da condutividade elétrica para a amostra que é fortemente dependente do conteúdo de Ni e Be remanescente em solução. Isto leva ao incremento da sua precipitação e sua condutividade elétrica é aumentada acima daquela da amostra com TT de 380°C/6h, medida experimentalmente.

Esses beriletos secundários também possuem a estrutura do grupo espacial Pm3m [36] e a composição $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Be}$. A análise do padrão de difração leva a um parâmetro de rede de 0,264 nm para ambas as amostras 380°C/6h e 425°C/6h, enquanto que os espectros de EDS apresentam os valores de X no $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Be}$ de $0,73 \pm 0,03$ e $0,68 \pm 0,03$ para as amostras 380°C/6h e 425°C/6h, respectivamente. Como as duas fases de equilíbrio $\gamma\text{-CuBe}$ e $\beta\text{-NiBe}$ com os parâmetros de rede de 0,271 e 0,261, respectivamente, são isoestruturais, assume-se, então, uma relação linear entre a composição X e o parâmetro da rede, de acordo com a Lei de Vegard. Estes resultados indicam que os precipitados $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Be}$ seguem essa relação linear.

Isso também é notado em dois estudos microestruturais prévios na liga C17510. Guha [29] descreve a presença das fases beriletos primários ($a=0,279$ nm) e beriletos

secundários orientados ($a=0,265$ nm). Seu parâmetro de rede relatado para o berileto primário é maior do que os valores das fases Cu-Be e Ni-Be apresentadas anteriormente.

Aindow et al. [34] realizaram um estudo onde relatam a presença de beriletos primários ($a=0,266$ nm) e beriletos secundários ($a=0,263$ nm) orientados. Esses dados foram acrescentados à figura 42 onde pode ser visto que todos os resultados seguem a Lei de Vegard. A concentração de Ni nos precipitados (beriletos) encontrados neste trabalho é mais alta do que a dos precipitados da liga C17510, provavelmente, em razão do seu conteúdo inicial ser maior na liga base.

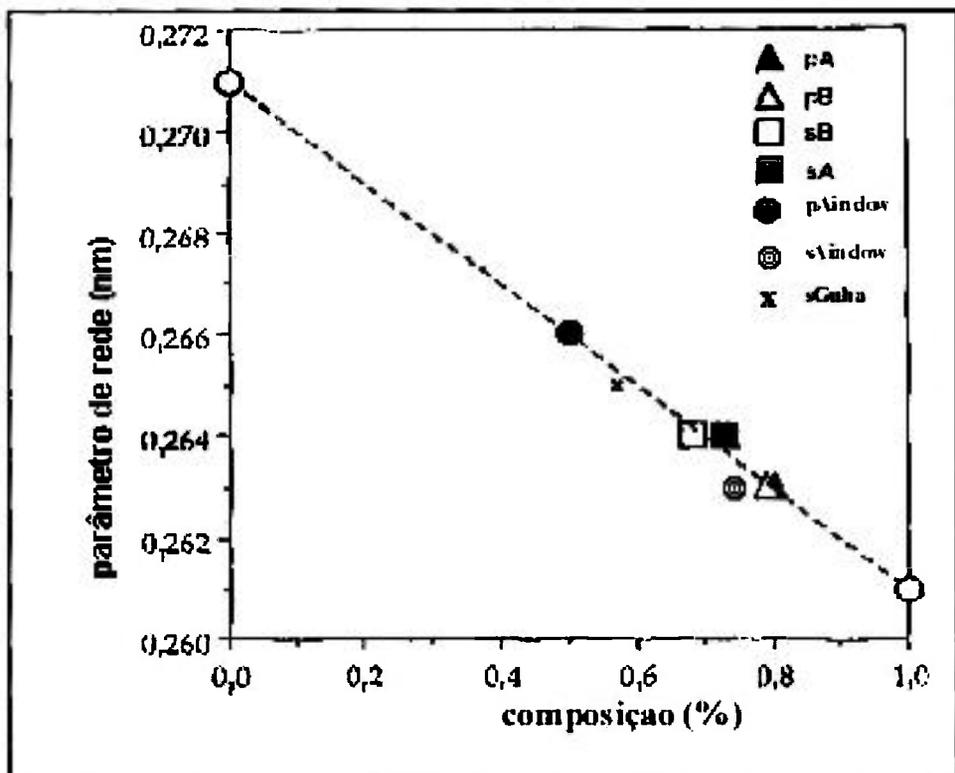


Figura 42 – Relação entre o parâmetro de rede e a composição x nos precipitados do tipo γ - $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Be}$

O gráfico da figura 42 compara os resultados experimentais para os beriletos primários (p) e secundários (s) por meio da Lei de Vegard. Os símbolos A e B referem-se aos tratamentos térmicos das ligas 380°C/6h e 425°C/6h, respectivamente. Também são mostrados os valores encontrados para os precipitados do trabalho de Aindow et al. e do trabalho de Guha. Com relação à precipitação de beriletos secundários (que em nosso caso não apresentam orientação preferencial em relação à matriz), apresentam valores distintos daqueles dos dois estudos prévios, nos quais têm sido observados beriletos secundários orientados [34-35].

O diagrama de fase para a precipitação de várias fases metaestáveis é apresentado na figura 43.

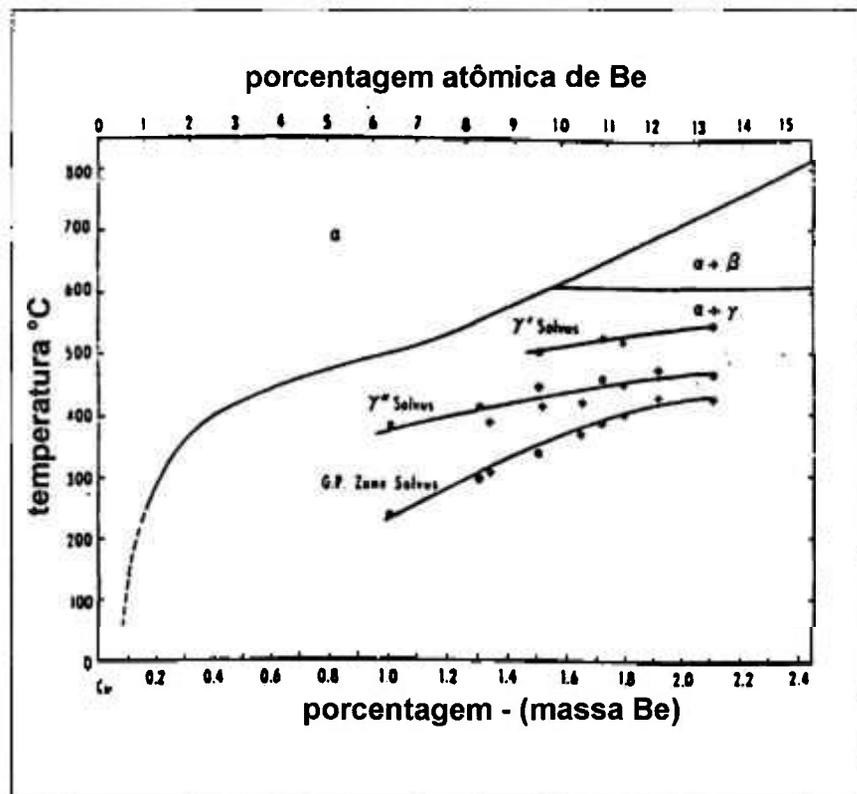
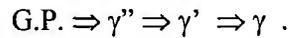


Figura 43 – Diagrama de fases mostrando as curvas solvus no sistema Cu-Be

Nesses estudos, a orientação final depende da seqüência de precipitação que pode ocorrer ou diretamente da solução supersaturada ou via seqüência da precipitação completa ou parcial, isto é,



A figura 44 mostra os modelos de camadas para a liga Cu-Be com as zonas G.P. e solução sólida.

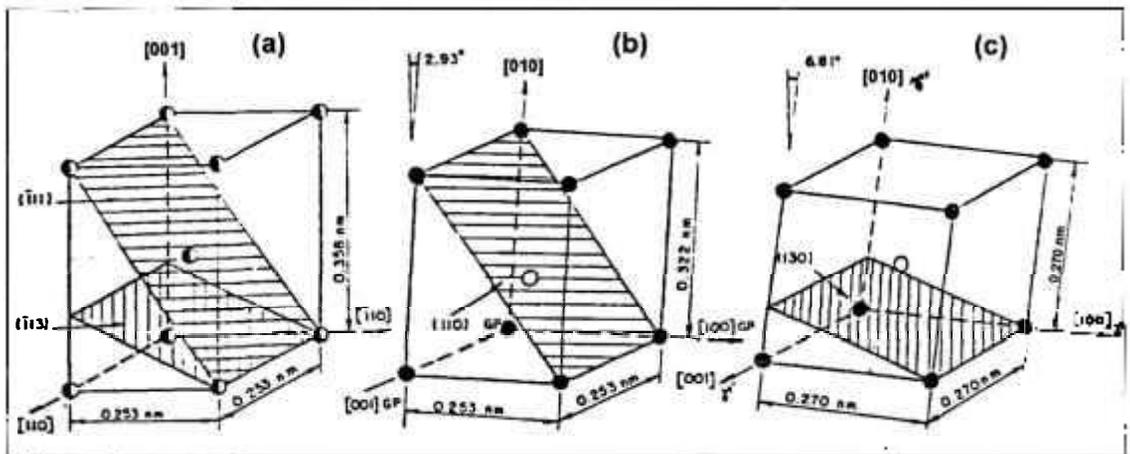


Figura 37 (b) – Modelo das células unitárias para (a) solução sólida, (b) Zona G.P. e (c) fase γ' da liga Cu-Be. O círculo preto indica átomo de cobre; o círculo branco, átomo de berílio; o círculo misto indica distribuição ao acaso de átomos de cobre ou berílio

Para precipitados γ formados diretamente da matriz α supersaturada, foi observada a *orientação Kurdjumov – Sachs* [35]:

$$(111) \alpha // (101) \gamma$$

$$[110] \alpha // [111] \gamma$$

Quando a fase γ é formada após a fase γ' [34-35], foi observada a *orientação*

Bain:

$$(110) \alpha // (100) \gamma$$

$$[100] \alpha // [100] \gamma$$

As possíveis razões, neste caso, para a falta de orientação observada nos beriletos secundários poderiam ser, a alteração no parâmetro de rede aumentando o desajuste ou a nucleação heterogênea em discordâncias. O desajuste entre os precipitados γ e a matriz α já é grande e o aumento no desajuste do precipitado γ entre este estudo e os precipitados orientados da liga C17510 resfriada lentamente é menor do que 0,5% e mudança tão pequena não pode ter um papel significativo. A origem mais provável para a orientação ao acaso é causada pela nucleação heterogênea de precipitados em discordâncias já que estas estarão presentes em um grande número em razão das sucessivas reduções a frio (em espessura) de 35% e 60%.

O diagrama de fase para o sistema Cu-Ni-Be não é totalmente conhecido mas estes resultados indicam que as temperaturas de envelhecimento foram tais que as zonas metaestáveis iniciais (as chamadas zonas de Guinier-Preston - G.P. - que estabelecem as relações de orientação para os precipitados secundários γ'' subseqüentemente formados), foram possivelmente transpostas levando à formação de beriletos secundários não orientados.

Como sabemos, os tratamentos termomecânicos são adotados para aumentar a resistência e a trabalhabilidade da liga além dos tratamentos de endurecimento por precipitação normal. Vários mecanismos para aumentar esta resistência podem ser citados [29]:

- 1-Introdução de uma intensa rede de discordâncias por laminação a frio;
- 2-Formação de uma fina distribuição de partículas presente nas estruturas celulares em razão da elevada densidade de discordâncias;
- 3-Endurecimento induzido por precipitação;
- 4-Desenvolvimento durante recozimento a altas temperaturas de fases Ni-Be que previnem coalescimento de grão e contribuem para o endurecimento;
- 5-Aumento da resistência mecânica por textura.

Como se observa que o tratamento térmico final afeta apenas o tamanho e a distribuição dos precipitados secundários, o reforço pode ser somente atribuído pelo endurecimento induzido por precipitação. No mecanismo de endurecimento por dispersão de Orowan para precipitados não coerentes [37], o limite de resistência da liga é inversamente proporcional ao caminho livre médio para a discordância escorregar entre as partículas presentes.

O aumento da resistência pode ser expresso como:

$$\Delta\sigma = 0,13(Gb/\lambda) \log_e (r/b) \quad \text{equação (7)}$$

Onde “G” é o módulo de rigidez, “b” é o vetor de Burgers da discordância cisalhante, “r” é o raio da partícula e “λ” é o espaçamento interpartículas. O maior número de precipitados na amostra com TT 425°C/6h, pode contribuir para o decréscimo em λ, portanto, aumentando a resistência mecânica.

Dos espaçamentos interpartículas observados e dos diâmetros das partículas, o valor de Δσ para o tratamento 425°C/6h é 33% maior que o do tratamento 380°C/6h.

A condutividade elétrica é fortemente dependente da quantidade de Ni e Be remanescentes em solução (figura 7). Por exemplo, uma liga totalmente “recozida” e que “precipita” poderia ter a menor concentração destes elementos em solução quando comparado com a liga inicial. A condutividade, sendo dependente da pureza da matriz, seria maior no primeiro caso. Assim, em razão da utilização de uma temperatura de envelhecimento mais alta (tratamento 425°C/6h) e que aumenta a presença de precipitação, sua correspondente condutividade elétrica seria aumentada em relação ao tratamento 380°C/6h.

3.3 Contorno de grão

Contornos de grão são regiões cristalinas perturbadas situadas entre grãos adjacentes nas quais ocorrem os fenômenos ligados a transformações de fase, difusão e reações de precipitação justamente porque há maior concentração de energia [38]. Estes contornos podem ocorrer em altos ou baixos ângulos permitindo que a disposição dos átomos vizinhos crie um desnível (em inglês, “ledge”) entre os átomos do grão adjacente proporcionando, assim, fontes de discordâncias de forma que há uma forte tendência dos precipitados se posicionarem nestas regiões [38]. Ainda que nos contornos de macla (maclas de recozimento, deformação, etc.) haja concentração de energia, é nos contornos de grão que há maior disponibilidade predispondo a precipitação de átomos do soluto. Logo, estes três fatores: 1) presença de discordâncias, 2) disponibilidade de energia no contorno e 3) energia cedida aos precipitados durante o TT, serão condições fundamentais para que os precipitados se posicionem preferencialmente nestas regiões contribuindo intensamente para o endurecimento da liga.

As figuras 45 e 46 apresentam a micrografia eletrônica (MET) de um precipitado e o respectivo padrão de difração em contorno de grão exatamente após a seqüência de tratamento térmico.

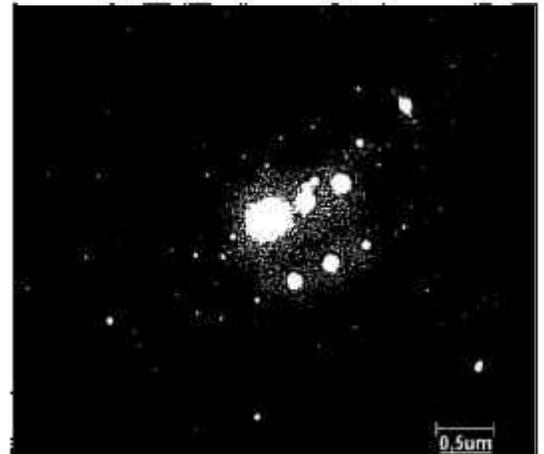
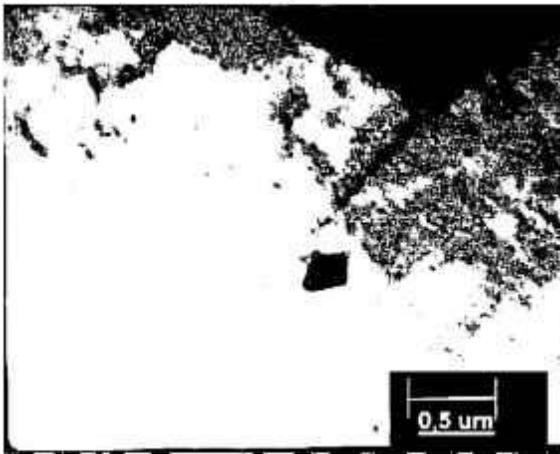


Figura 45 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final precipitado da figura anterior. 425°C/6h - longitudinal – precipitado em contorno de grão.

Baseado no exposto admite-se então que os precipitados adquirem energia proveniente do tratamento termomecânico e são deslocados para o contorno do grão. Como citado anteriormente, estes precipitados retêm o crescimento do grão. Assim, considere-se que o incremento da resistência mecânica do material está relacionado ao tamanho dos grãos. Mas, tamanho de grão e tamanho de contorno de grão são formas análogas de expressarmos esta dependência. Podemos, portanto, inferir que grãos menores influem consideravelmente nas propriedades mecânicas da liga, o que fica comprovado ao observarmos as figuras 47 a 50, obtidas por microscopia óptica (MO), nas quais constata-se a progressiva diminuição do tamanho dos grãos diante do tratamento termomecânico empregado e a melhora de suas propriedades mecânicas.

Ressalte-se que, nestas figuras, os grãos podem ser observados pela diferença de cor bem como pelas finas linhas que os separam, regiões de contorno, que se destacam pelo ataque químico empregado precisamente para ocorrer sua revelação.

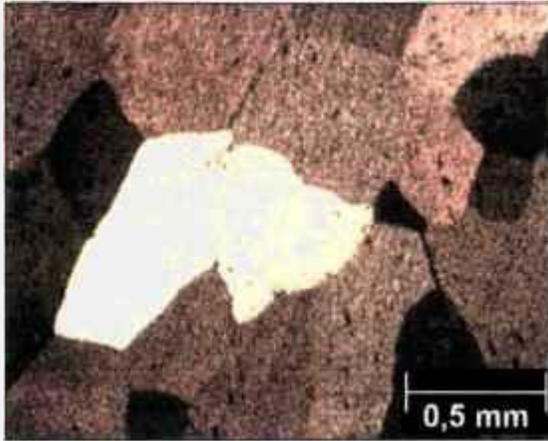


Figura 47 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be – solubilizada a 955°C/1h – grãos maiores em relação à figura 49.

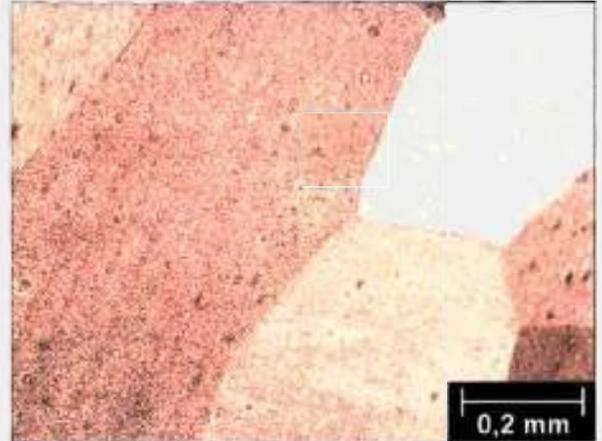


Figura 48 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,3%Be – solubilizada a 955°C/1h – grãos maiores em relação à figura 50.

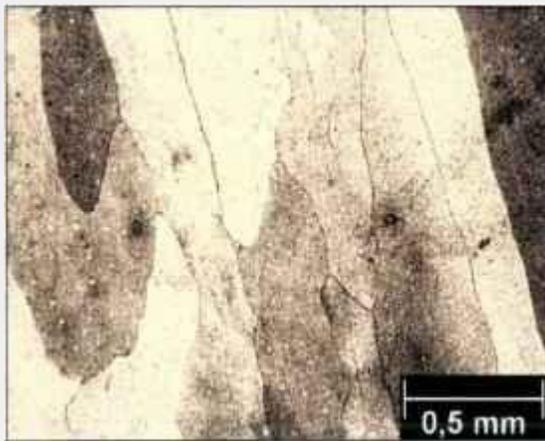


Figura 49 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be – grãos menores e alongados após solubilização a 955°C/1h, laminação 35% e TT 400°C/3h em relação à figura 47.

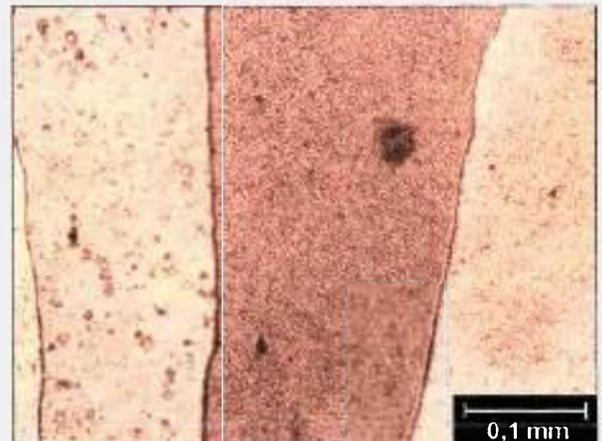


Figura 50 – liga Cu-2,2%Ni-0,3%Be - grãos menores e alongados após solubilização a 955°C/1h, laminação 35% e TT 400°C/3h em relação à figura 48.

Entretanto, torna-se difícil diferenciar o efeito mecânico do contorno e os efeitos devido à segregação de átomos do soluto nos contornos quanto ao *gradativo aumento da resistência mecânica* da liga. Para melhor entender o que isso significa, pode-se pensar em um grão monocristalino sofrendo a ação de uma força em dada direção, figura 51 (a). A deformação imposta estende-se por todo o grão de maneira homogênea. Contudo, na condição policristalina – figura 51 (b) - há vários sistemas de deslizamento (escorregamento) ativados ao se deformarem somando-se a isso, a presença de impurezas nos contornos.

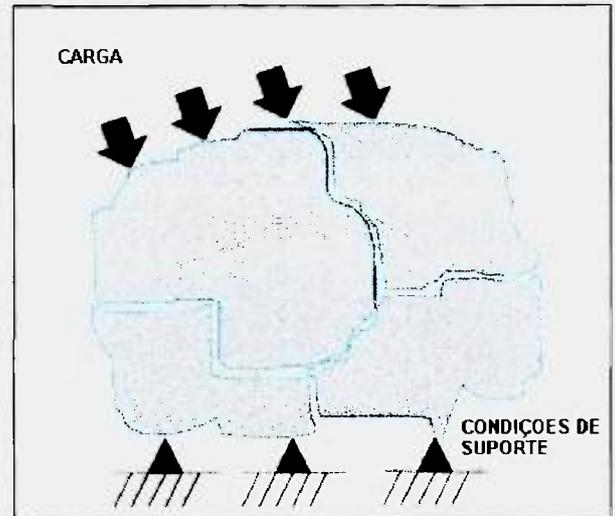
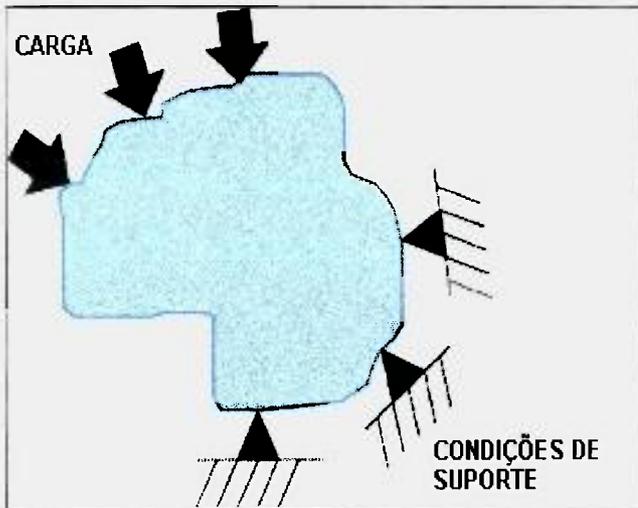


Figura 51 (a) – Esquema representativo de carga sendo aplicada a um monocrystal. Figura 51 (b) – Carga aplicada com a distribuição de forças nos diversos grãos

Logo, esses dois fatores, contorno de grão e presença de átomos do soluto, atuam conjuntamente no sentido de aumentar a resistência mecânica da liga [39]. Além disso, é observada uma progressiva modificação na microestrutura, quanto aos contornos, estabelecendo uma relação imediata entre esta alteração e a dureza da liga. Portanto, para uma análise qualitativa, podemos assumir que estes dois aspectos (tamanho do contorno e tamanho do grão) se superpõem e contribuem para o acréscimo de dureza das ligas nos diversos percentuais estudados.

3.4 Endurecimento x precipitação fina

A presença de precipitados finos no interior do grão após tratamento térmico ocasiona a elevação da dureza da liga [40]. A introdução de precipitados proporcionando o endurecimento da liga é um processo denominado endurecimento por dispersão ou por precipitação, também indicado como endurecimento por envelhecimento. O grau de solubilidade da segunda fase e os tratamentos recebidos é primordial para se estabelecer a diferença entre esses dois processos. Define-se como endurecimento por dispersão se ocorre uma segunda fase insolúvel dispersa na matriz, ainda que não tenha havido tratamento sobre a liga. Entretanto se a dispersão dos precipitados é obtida por tratamento de solubilização seguido de têmpera, este processo é caracterizado por endurecimento por precipitação ou envelhecimento.

Em geral a segunda fase encontra-se em solução sólida a temperaturas elevadas sendo resfriada rapidamente e, posteriormente, envelhecida a baixas temperaturas [41]. A micrografia eletrônica de transmissão e o correspondente padrão de difração nas figuras 52 e 53 mostram a presença intensa de partículas no interior do grão.

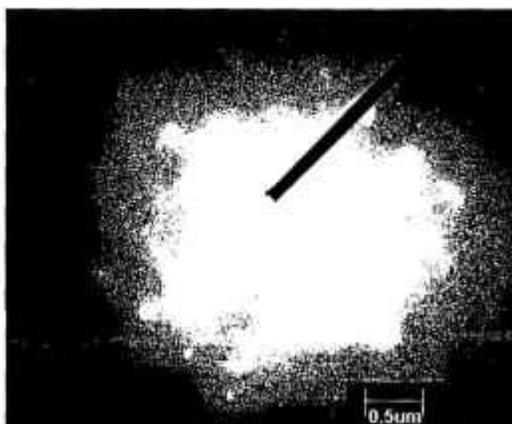
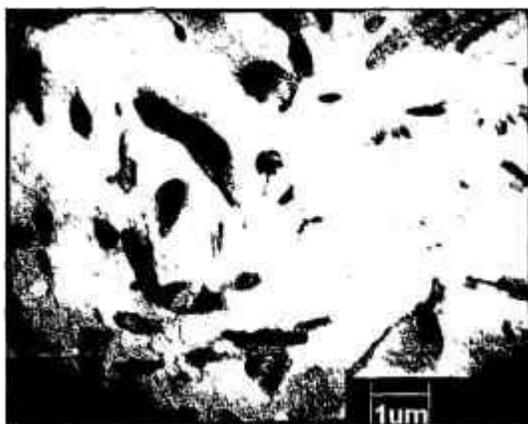


Figura 52 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 380°C/6h - observa-se intensa precipitação no interior dos grãos.

Figura 53 – Padrão de difração da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 380°C/6h – área da figura anterior.

Particularmente importante neste processo de endurecimento é a formação de zonas G.P. (regiões de segregação de solutos que se originam de precipitações), cujo efeito mais relevante neste caso é o de produzir tensão localizada. Uma consequência disso é que medidas de microdureza obtidas nestas regiões podem diferir sensivelmente do restante da matriz, sendo indicativos da presença de zonas G.P.

Para fins de comparação, neste sentido, o sistema CuAl_2 apresenta resposta semelhante ao sistema Cu-Be concernente às regiões G.P.[42], porém, no que diz respeito a coerência de precipitados com a matriz e o aumento de dureza, não foi encontrado citado aumento como prevê o sistema CuAl_2 , mas somente na etapa em que os precipitados tornam-se incoerentes em relação à matriz. Nas figuras 54 e 55 observam-se os precipitados não coerentes dispersos na matriz e o respectivo padrão de difração.



Figura 54 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 425°C/6h – berileto secundários orientados ao acaso.

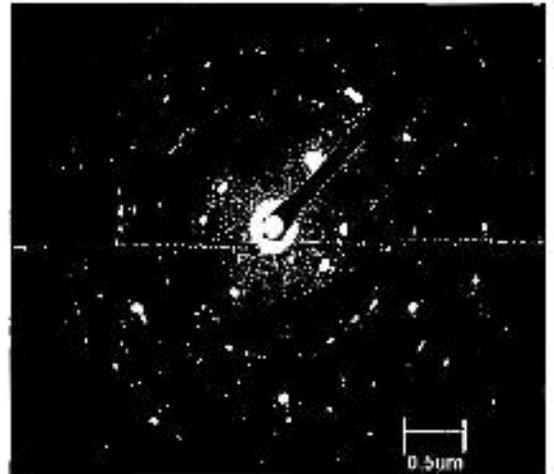


Figura 55 – Padrão de difração da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 425°C/6h – área da figura anterior.

Esperava-se, ainda, que diante do tratamento térmico à temperatura mais alta e com maior tempo de tratamento, ocorresse crescimento das partículas, produzindo decréscimo na dureza. A razão para essa expectativa é que diante do tratamento térmico a

energia cedida ao sistema permitiria o posicionamento dos precipitados nos contornos de grão, o que realmente ocorre, e além do mais, induziria o crescimento dos precipitados como acontece em situações de recristalização. Os precipitados poderiam assumir tamanhos diferentes desde que ocupassem posições próximas a outros precipitados. A energia introduzida pelo tratamento térmico é entendida como o potencial termodinâmico utilizado pelo precipitado em processo de crescimento. Com o aumento da partícula, menor seria a distribuição intensa destes na matriz, conseqüentemente, diminuiria o número de obstáculos à movimentação das discordâncias levando a um “amolecimento” da liga. De fato, o histograma da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be, no tratamento térmico mais elevado, mostrou um número médio de tamanho de partícula maior e também um maior número de partículas, mas não ocorrendo diminuição da dureza ao final do tratamento, como indicam os gráficos de dureza nas figuras 56 (a), (b) e (c).

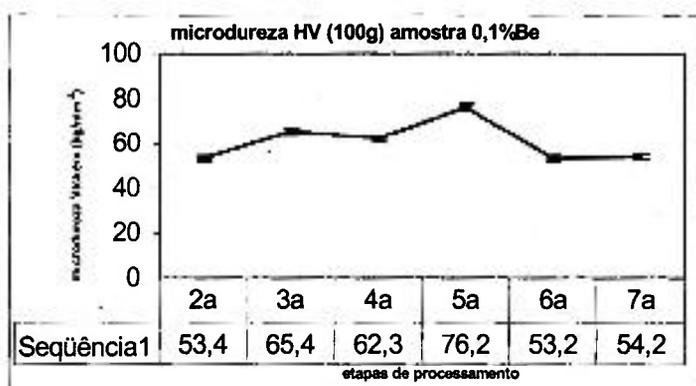


Figura 56 (a) – Gráfico de microdureza Vickers – liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be

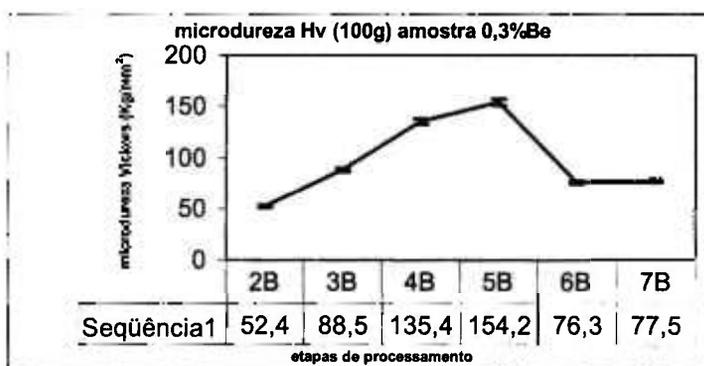


Figura 56 (b) – Gráfico de microdureza Vickers – liga Cu-2,2%Ni-0,3%Be

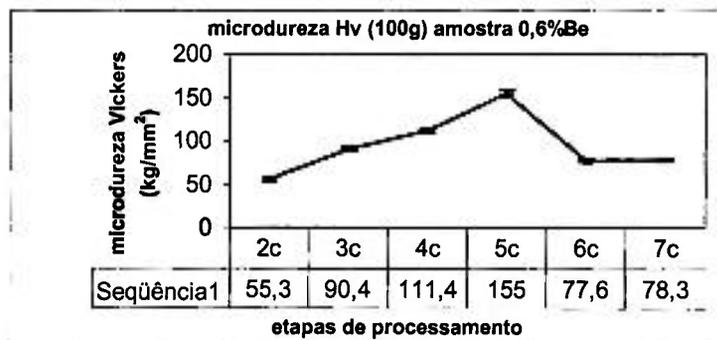


Figura 56 (c) – Gráfico de microdureza Vickers – liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be
Seqüência 1 ⇒ Valores de microdureza Vickers

Como bem se depreende dos gráficos, ocorrem pontos de máximo na 5ª etapa pois trata-se da maior taxa de encruamento sofrida pelas ligas, decrescendo posteriormente devido ao tratamento térmico.

Mas, novo acréscimo de dureza é percebido entre as etapas 6 e 7 para todas as ligas, indicando que um outro mecanismo de endurecimento passa a atuar. Novamente remetemos à comparação com o sistema CuAl_2 cuja teoria prevê que devido a formação de zonas G. P., coerentes com a matriz, tais precipitados produziram um aumento no campo de deformação e, por conseguinte, um aumento na dureza. Posteriormente, a perda da coerência levaria a uma dureza menor. Entretanto, ao final do TT, ocorreu um aumento na dureza! Surgem daí duas possibilidades com relação à coerência: ou houve perda de coerência dos precipitados, ou foi mantida a coerência entre os precipitados e a matriz. Em qualquer circunstância uma justificativa se faz necessária a esse comportamento. Logo, quanto à coerência, as micrografias das figuras 54 e 55 demonstraram que os precipitados não estão coerentes com a matriz o que é corroborado pelo respectivo padrão de difração, assim, descartamos a segunda hipótese ficando apenas com a primeira possibilidade. Daí vem que, tem-se precipitados não coerentes com a matriz e aumento da dureza, em especial nos tratamentos a maior temperatura.

A coerência de precipitados é um estado ou uma condição, logo, uma variável qualitativa. Forçosamente deve-se admitir que quanto ao aumento da dureza, o crescimento de precipitados, seja em tamanho, seja em quantidade, é uma variável quantitativa, o que sugere maior dificuldade das discordâncias para transpô-los, motivo pelo qual deveria haver uma rede de discordância mais intensa.

As figuras 57 e 58 apresentam intensa precipitação na matriz e seu correspondente padrão de difração endossando essa hipótese quando comparados aos gráficos de dureza da liga nas respectivas etapas.



Figura 57 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be – TT final 380°C/6h.

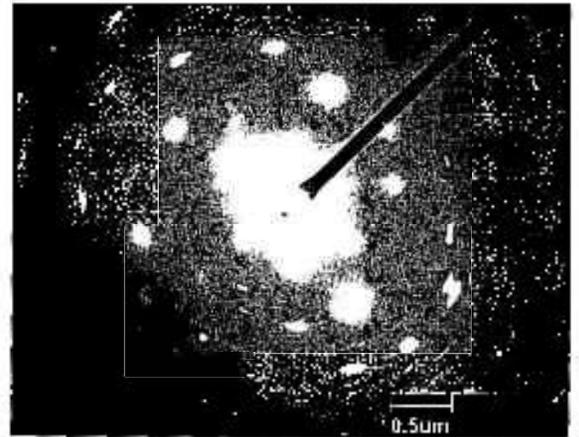


Figura 58 – Padrão de difração da liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be – TT final 425°C/6h – área da figura anterior.

Assim é que, as micrografias nas figuras 59 e 60 mostram precipitados em uma região de alta densidade de discordâncias, que, induzidas pela seqüência de TT, somente encontraram obstáculo no seu livre percurso médio pela presença de precipitados, sejam maiores, ou sejam em grande quantidade.

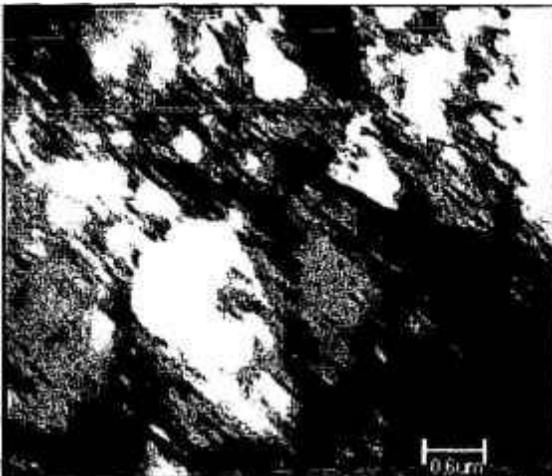


Figura 59 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 380°C/6h – micrografia da matriz e do precipitado.

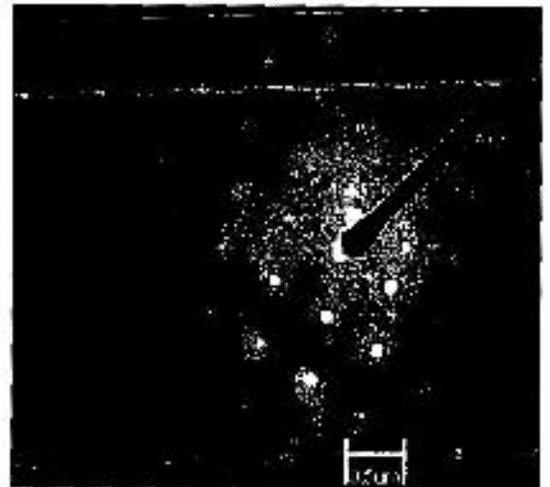


Figura 60– Padrão de difração da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 380°C/6h – área da figura anterior.

Monteiro et al. [43-44] propõem que a retirada de solutos da solução melhora o desempenho elétrico da liga, eis que os precipitados retêm o crescimento dos grãos e atuam bloqueando a passagem das discordâncias, assim como incrementam a condutividade da liga. Aliás, o gráfico de condutividade na figura 61 permite concluir que nos estágios finais de todas as ligas ocorre aumento da condutividade elétrica indistintamente, já que, diante da baixa solubilidade do soluto na liga só pode ocorrer o aumento do precipitado, o que é uma situação muito conveniente conforme abordado no item “resistividade elétrica x átomos do soluto”.

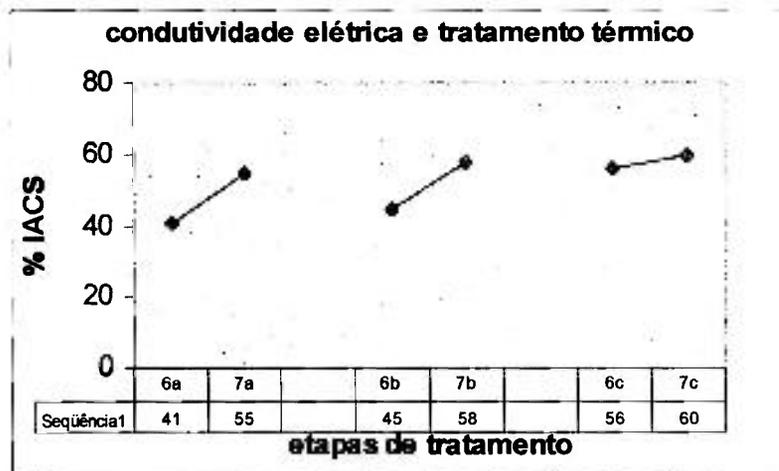


Figura 61 – Gráfico de condutividade elétrica das ligas produzidas nas duas etapas finais de tratamento.

Enfim, para se estimular a precipitação através de um tratamento termomecânico adequado é necessário que o soluto seja solúvel em temperaturas altas e percentuais adequados de tal forma que nos tratamentos subseqüentes seja possível deslocar os precipitados para posições que atuem no sentido de aumentar a dureza da liga sem prejudicar expressivamente sua condutividade elétrica [45-47].

Ademais, a perda de coerência entre precipitados e matriz não torna a liga menos dura, mas também, não se pode afirmar o contrário, já que poderia ser argumentado: qual o comportamento da liga se os precipitados fossem coerentes com a matriz? Com os dados atuais tal questão fica em aberto. O que é relevante ratificar é que zonas G.P. são formadas e, sobretudo, atuam como centros de tensão localizados refletindo no comportamento geral da liga.

3.5 Encruamento e alívio de tensões

A deformação plástica que é realizada numa faixa de temperatura, em um intervalo de tempo, tal que o encruamento não é aliviado, é chamada trabalho a frio (deformação a frio). Característica importante neste processo é o aparecimento de elevado número de discordâncias que interagem entre si produzindo emaranhados que darão origem a redes de discordâncias. Tal processo resulta, por fim, em uma estrutura celular em que as paredes das células conterão alta densidade de discordâncias induzindo um elevado campo de tensão. As figuras 62 e 63 apresentam arranjo celular em diferentes percentuais e mesmas etapas de processamento da liga.

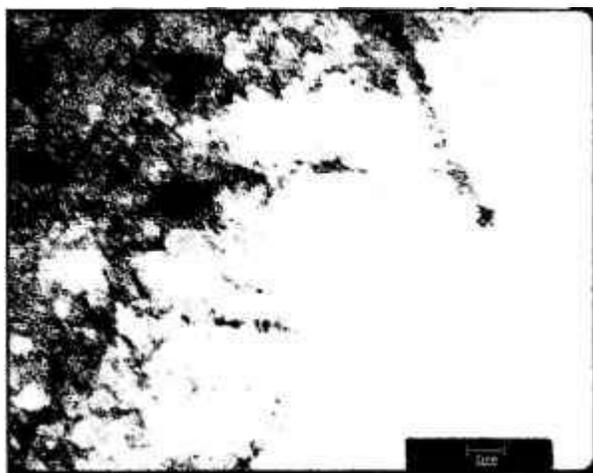


Figura 62 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – laminação 35% - junção tripla e presença de arranjo celular no interior dos grãos.

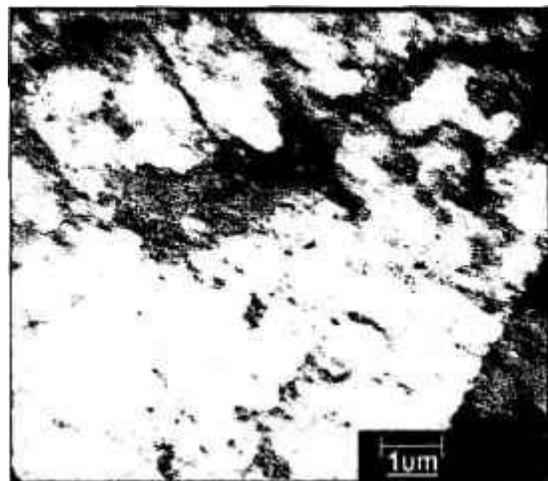


Figura 63 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,3%Be - laminação 35% - corte transversal.

No estado encruado parte da energia fornecida pelo processo de deformação é armazenada na forma de defeitos cristalinos, ainda que haja uma perda muito grande de energia na forma de calor. Estes defeitos, como as discordâncias, serão responsáveis pelo aumento de energia interna, visto que foram formados pela deformação. Uma relação útil para esse entendimento é dada pela expressão:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad \text{equação (8),}$$

onde

ΔF = variação da energia livre do sistema;

ΔU = variação da energia interna, e

$T\Delta S$ = produto entre a temperatura e variação da entropia, expressos em Joules.

Essa abordagem é necessária para fundamentar a análise microscópica do material encruado. Questões como: como será a distribuição das discordâncias e qual a relação entre a densidade de discordâncias e as quantidades de soluto podem ser respondidas levando-se em conta a dependência entre a formação das discordâncias, a temperatura de deformação, a velocidade de deformação, entre outros. Como exemplo, as figuras 64 e 65 apresentam discordâncias em um arranjo celular heterogêneo tal qual nas figuras 62 e 63.



Figura 64 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – laminado 35%.

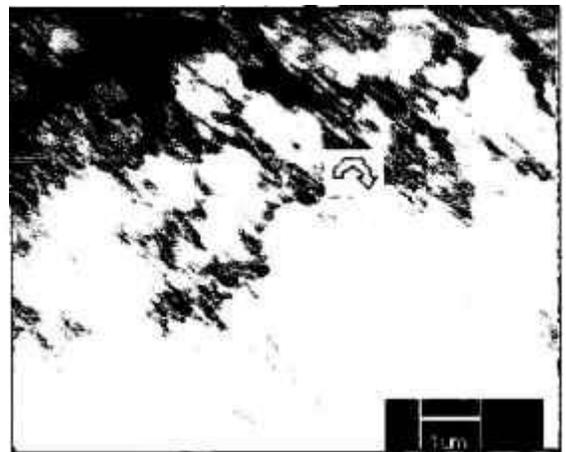


Figura 65 – Micrografia eletrônica de transmissão da liga Cu-2,2%Ni-0,3%Be – laminado 35%.

Dessas micrografias pode se deduzir que a energia de defeito de empilhamento é elevada devendo, portanto, haver maior mobilidade das discordâncias tendo condições para que ocorra rearranjo ou aniquilação com outras discordâncias de sinal oposto.

Caso a liga apresentasse baixa energia de defeito de empilhamento deveríamos esperar um arranjo homogêneo e planar entre as discordâncias. Por extensão conclui-se que o material suporta maior deformação por possuir elevada energia de defeito de empilhamento. Como se observa nas micrografias 62 a 65, a liga Cu-Ni-Be satisfaz essa previsão havendo, entretanto, a necessidade de relacionar-se a influência dos átomos do soluto no tamanho das células de discordâncias.

Todavia, este intenso trabalho a frio produz uma orientação preferencial no grão (textura) ocorrendo alongamento dos grãos na direção de laminação empregada e susceptibilizando o material ao ataque corrosivo e à oxidação.

As figuras 66 e 67 mostram a microestrutura após estes estágios.



Figura 66 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,1%Be – TT final 380°C/6h – corte longitudinal.



Figura 67 – Micrografia óptica da liga Cu-2,2%Ni-0,6%Be – TT final 425°C/6h – corte longitudinal.

Como se pode observar, os grãos estão dispostos num sentido que indica a direção de laminação e com maclas de deformação devidas ao intenso encruamento. Embora nestes estágios as ligas já tenham passado pelo tratamento térmico e, em determinada quantidade, eliminado discordâncias, tal tratamento irá justificar-se pelo fato do recozimento permitir maior taxa de encruamento com alívio de tensões localizadas, o que poderia provocar trincas durante o processo de laminação.

Nestas etapas finais, ao promover um novo tratamento térmico, permite-se a distribuição mais homogênea dos precipitados que, ao concentrarem-se nos contornos, terminam por impedir o crescimento do grão, dentre outras formas de atuação [48-49].

Embora não se pretenda confundir uma operação de recozimento com o de alívio de tensões deve-se levar em conta que, num processo de laminação (gerando encruamento), geralmente, a deformação plástica que se origina num material ocorre, preliminarmente, em zonas de tensão conhecidas como bandas de Lüders que podem dar início a estrias e, conseqüentemente, promover laminação heterogênea e deficiente. Assim, o recozimento imposto à liga permitirá o abrandamento destas zonas de tensão possibilitando maior encruamento e geração de discordâncias. Obviamente, um certo grau de anisotropia será obtido ao longo do processo, porém, continuidade e homogeneidade do material são condições desejáveis que devem ser mantidas privilegiando seu uso na direção de laminação pretendida. Portanto, o processo de laminação intensa sobre a liga leva a um estado de encruamento que origina discordâncias, razão principal do processamento.

Para que se possa obter tal taxa de encruamento (aproximadamente 95% de redução da espessura inicial) faz-se necessário tratamentos térmicos intermediários cuja finalidade é promover a distribuição dos precipitados finos formados, aumentar a ductilidade do material e reduzir focos de tensão na liga.

Ainda que, com esse procedimento ocorra a eliminação de discordâncias, tal alternativa permite novas etapas de laminação sem provocar descontinuidade na estrutura da liga.

4 Conclusões

Uma seqüência de tratamentos termomecânicos foi desenvolvida para as ligas Cu-2,2%Ni-x%Be ($x = 0,1; 0,3$ e $0,6$) visando desenvolver suas propriedades mecânicas e elétricas. O processamento termomecânico, como um todo, bem como os efeitos de dois diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento final foram avaliados.

A caracterização dos precipitados foi possível com o auxílio da microscopia óptica (MO), eletrônica (MET) e espectroscopia de energia dispersiva (EED). Foram realizadas medidas de condutividade elétrica e de microdureza Vickers.

Beriletos primários e secundários, sem uma orientação preferencial com a matriz, foram observados nas ligas Cu-Ni-Be de acordo com o novo tratamento termomecânico estabelecido que leva ao incremento das propriedades mecânicas e na condutividade elétrica.

Os parâmetros de rede e análise elementar dos precipitados encontrados seguem uma relação linear da Lei de Vegard entre as duas fases isoestruturais CuBe e NiBe que são do tipo B2 (CsCl).

O tamanho e a distribuição dos precipitados secundários varia de acordo com o tratamento térmico de envelhecimento final, com um tamanho médio maior e distribuição mais larga, para a temperatura de envelhecimento mais alta.

A distribuição de soluto na liga interfere intensamente nas respostas elétricas da liga, assim como, na dureza.

A deformação mecânica prévia ao envelhecimento leva à precipitação heterogênea dos precipitados de beriletos γ orientados ao acaso que, por sua vez, tem um efeito considerável em algumas das propriedades da liga em estudo, isto é, a dureza e a condutividade elétrica ($\cong 60\%$ IACS).

A produção de botões mostrou-se mais eficiente através do forno por feixe eletrônico, permitindo uma liga com maior homogeneidade em vista do feixe envolver todo o material durante a fase de fusão.

O teor mínimo de berílio na liga, para a formação de intermetálicos ricos em níquel e berílio, é de 0,6%. Atingida esta concentração, as propriedades estão otimizadas.

A microscopia eletrônica de transmissão apresentou-se como técnica adequada para caracterização dos precipitados formados devido ao tamanho, porquanto a microscopia eletrônica de varredura não permite boa resolução.

Por meio da microscopia ótica comum obteve-se uma relação qualitativa entre os grãos e as propriedades da liga diante dos tratamentos impostos à liga.

Os processos mecânicos permitem o desenvolvimento de uma extensa rede de discordâncias na estrutura do material e devem ser intercalados com tratamentos térmicos a fim de evitar avarias irreversíveis na liga.

5 Proposta para trabalhos futuros

Estabelecer as curvas de condutividade elétrica diante da adição de níquel e berílio em suas diversas etapas de tratamento afim de estudar o comportamento da liga em sua condição otimizada.

Estabelecer as relações entre a orientação dos precipitados NiBe e CuBe e suas propriedades mecânicas relacionando os precipitados coerentes ou incoerentes ao maior ou menor aumento de dureza e/ou condutividade elétrica.

Obter os gráficos de condutividade elétrica e dureza propondo as condições otimizadas na composição e trabalho mecânico da liga.

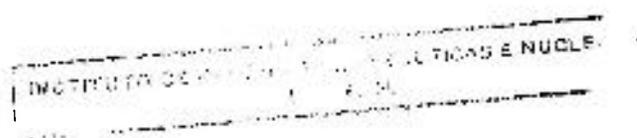
Utilizar outras técnicas de conformação mecânica como trefilação, por exemplo, encontrando os valores correspondentes às laminações utilizadas para análises de condutividade elétrica como respostas diretas no campo de utilização da liga.

Complementar estudo comparativo na produção em escala de pesquisa da liga através do forno a arco voltaico e feixe eletrônico garantindo reprodutibilidade e condições ideais de fusão nos eventuais trabalhos da liga.

Estabelecer as curvas entre tempo de tratamento térmico x condutividade elétrica relacionando as alterações na estrutura da liga para fins de entendimento do comportamento do material diante dos aumentos de temperatura.

Obter análise quantitativa do tamanho de grão nas diversas etapas de tratamento relacionando-o às modificações estruturais avaliando em qual etapa (recuperação, recristalização ou crescimento do grão) ocorre resposta eletro-mecânica mais adequada.

Efetuar ensaios diretos para avaliação do módulo de elasticidade nas diversas etapas de tratamento, uma vez que esta grandeza é referência constante nas análises de ligas utilizadas para o mesmo fim.



Avaliar o comportamento da liga diante de ensaios de condutividade térmica em suas diversas etapas de tratamento e produção como parâmetro adicional às suas propriedades para que se obtenha análise do comportamento da liga quando utilizada em meios dielétricos de extinção de arco.

Avaliação da capacidade térmica do material por técnicas de calorimetria já que é uma propriedade influente da liga para que não haja oxidação ou volatilização quando do seu uso como contato elétrico [50].

Estudo da anisotropia do material em suas diversas etapas nos ensaios elétricos e de dureza.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REZENDE, S. M.; “ A Física de materiais - Dispositivos Eletrônicos, Recife, Pe, Ed. Universitária da UFPE, págs. 2-15, 1996.
2. WRIGTH, R. J.; LARRY, D. H.; Introduction to Materials & Processes, JTP Delmar Publishers, N. Y., 1997.
3. GRIEPENGTROG, G.; MAIER, R.; MEUSLING, A .; “Sparkling New Solutions in Industrial Communications”, Research and Innovation – THE SCIENCE AND TECHNOLOGY MAGAZINE/ II, November, 1999.
4. POPS, H., Technical Report, Metals Laboratory Essex Group, Inc, 1996.
5. METALS HANDBOOK, “Introduction to Copper and Copper Alloys”, 8th ed., vol. 1, Metals Park, OH: ASM, p 239-247, 1961.
6. DE GARMO, E. P., BLACK, J. T., KOSHER, R. A.; Materials And Process in Manufacturing, 8th Edition, Prentice Hall, p. 168-187, 1995.
7. BARRET, C. S.; MASSALSKI, T. B.; “Structure of Metals/Crystallographic Methods, Principles and Data, 3rd ed., McGraw, 1965.
8. CDA APPLICATION DATA SHEET, "Standard Designations for Wrought and Cast Copper and Copper Alloys", N. Y., 1996.

9. SPIEGELBERG, W. D., "Elastic resilience and related properties in electronic connector alloys selection", Conference: ASM INTERNATIONAL'S 3RD ELECTRONIC MATERIALS & PROCESSING CONGRESS, San Francisco, California, 20-23 Aug. 1990, p 215-223.
10. BRANDÃO, D. P. L., Tecnologia da Eletricidade, 1ª ed., Fundação C. Gulbekian, Lisboa, 1983, p. 27.
11. BURGER, J. R., "Beryllium Copper Keeps Pace With Electronics", MBM, November 1989, page 45-47.
12. MOTT, N., JONES, F. H., The Theory of the Properties of Metals and Alloys, 1958, Dover Publications, Inc, New York, p. 268-286
13. SEITZ, F., Metallurgy and Metallurgical Engineering Series – The Physics of Metals, McGraw Hill, Inc, London, 1943, p. 312-321.
14. ROSSITER, P. L., The Electrical Resistivity of Metals and Alloys, Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, 1987.
15. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, 1975, part 44, "Metallic Materials for Thermostats and for Electrical Resistance, Heating and Contacts", pp. 249-251.
16. LOEWENTHAL, W., "Four Key Metallurgical Parameters that influence Connector Performance", Electronic Connector Study Group, Inc., NINETEENTH ANNUAL

CONNECTORS AND INTERCONNECTION TECHNOLOGY SYMPOSIUM
PROCEEDINGS, October, 1986, pp. 202-213.

17. HILL, R. E. R, Physical Metallurgy Principles, Second Edition, D. Van Nostrand Company, 1.973, p. 304.
18. MOFFATT, W. G. PEARSACK, G. W. WULFF, J. Ciências dos Materiais, vol. 1, pag. 139, 1972.
19. GOSH, G., KIYAKE, J., FINE, M. E.; "The Systems-Based Design of High-Strength, High-Conductivity Alloys, JOM, March, 1997, p. 56-60.
20. ROTEM, A ., SHECHTMAN, D., AND ROSEN A., "Correlation among microstructure, strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Be alloy", METALL. TRANS. A., 1988, vol. 19 A, pp.2279-2285.
21. NAKAGAWA, Y.; MIURA, S.; HOSHI, A.; NAKAJIMA, K.; TAKANO, H.; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 22, p. 1020, 1983.
22. WEGGEL, R. J.; HOLMES, C. K., HALE, D., IEEE TRANS. MAGN., 28, p. 501, 1992.
23. JIN, S., "Recent Advances in Electrically Conductive Materials", JOURNAL OF MATERIALS, March, p. 37, 1997.
24. GRAVEMANN, H., HELMENKAMP, T., "Utilization of an Age-Hardenable Copper Alloy, MA JOURNAL, June, 1993.

CONNECTORS AND INTERCONNECTION TECHNOLOGY SYMPOSIUM
PROCEEDINGS, October, 1986, pp. 202-213.

17. HILL, R. E. R, Physical Metallurgy Principles, Second Edition, D. Van Nostrand Company, 1973, p. 304.
18. MOFFATT, W. G. PEARSACK, G. W. WULFF, J. Ciências dos Materiais, vol. 1, pag. 139, 1972.
19. GOSH, G., KIYAKE, J., FINE, M. E.; "The Systems-Based Design of High-Strength, High-Conductivity Alloys, JOM, March, 1997, p. 56-60.
20. ROTEM, A ., SHECHTMAN, D., AND ROSEN A., "Correlation among microstructure, strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Be alloy", METALL. TRANS. A., 1988, vol. 19 A, pp.2279-2285.
21. NAKAGAWA, Y.; MIURA, S.; HOSHI, A.; NAKAJIMA, K.; TAKANO, H.; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 22, p. 1020, 1983.
22. WEGGEL, R. J.; HOLMES, C. K., HALE, D., IEEE TRANS. MAGN., 28, p. 501, 1992.
23. JIN, S., "Recent Advances in Electrically Conductive Materials", JOURNAL OF MATERIALS, March, p. 37, 1997.
24. GRAVEMANN, H., HELMENKAMP, T., "Utilization of an Age-Hardenable Copper Alloy, MA JOURNAL, June, 1993.

25. SAKAI, Y., INOUE, K., MAEDA, H.; "New High-Strength, High-conductivity Cu-Ag Alloy Sheets", ACTA METAL. MATER., 43, p. 1517-1522, 1995.
26. LAUGHLIN, D. AND TANNER, E; "The Be-Cu System: Metastable Solvi", BULLETIN OF ALLOY PHASE DIAGRAMS, 1981, vol. 2, n.º1, p. 28.
27. TSENG, A . A .; CHEN, T. C.; JEN, K.P.; OCHIAI, T.; "Forming and Fractographical Characteristics of Copper-Nickel-Beryllium Sheets Under Tension and Bending", J. MATER. ENG. PERFORM., Oct., 1994, p. 619-634.
28. DUNLEVEY, F., "Guide to Beryllium Copper", WELDING & FABRICATION, march 1989, p. 83-84.
29. GUHA, A., "Development of a high-strength, high-conductivity Cu-Ni-Be Alloy, high conductivity Copper and Aluminum Alloys", eds. E. Ling and P. W. Taubenblat, TMS – AIME Publ., 1984, p. 133-145.
30. JEGLITISCH, F., Practical Metallography, vol. 26, pp. 389 403, 1989 .
31. COUTINHO, T. A., Metalografia de Não-ferrosos, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1980.
32. LORIMER, G. W., AL-SALMAN, S. A. AND CLIFF, G., "The quantitative analysis of thin specimens: effects of absorption, fluorescence and beam spreading", in Developments in Electron Microscopy and Analysis, ed.: D. L. Misell, INST. OF PHYSICS CONF. SERIES nr. 36, chapter 9, 1977, pp. 369-372.

33. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, B 193-78, "Resistivity of Electrical Conductor Materials, 1978.
34. AINDOW, M., GUHA, A., PIROUZ, P. HEUER, A. H., "Beryllide precipitation in a Cu-0,355Be-1,60%Ni alloy", Interfaces in Metal-Ceramic Composites, eds. R. Y. Lin, R.J. Arsenault, G. P. Martin and S. G. Fishman, TMS Society, 1984, pp. 411 – 421.
35. RIOJA, R. J.; LAUGHLIN, D. E.; "The sequence of precipitation in Cu₂wt%Be alloys, ACTA MET. vol 28, 1980, pp. 1301-1313.
36. POWDER DIFFRACTION MANUALS – JCPDS-ICDD, NR. 31-182; 3-1098.
37. DIETER, G. E., Mechanical Metallurgy, 3rd ed., McGraw-Hill, 1986, pp. 217-219.
38. JOHNSON W., MELLOR P. B., Engineering Plasticity, Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester, West Sussex, England, 1985..
39. VOORT, V. G.: "ASTM Committee E-4 and Grain Size Measurements", ASTM Standardization News, May 1991.
40. MIKI, M.; OGINO, Y.; "Effects of Co, Ni and Ti additions on the cellular precipitation in Cu₂%Be Alloy, MATERIALS TRANSACTION JOM, March, 1994, 161-167.
41. DECKER, R. F.; Metall. Trans., vol. 4, p. 2495-2518, 1973.

42. SMALLMAN, R. E., Modern Physical Metallurgy, Butterworths, London, p. 292-315, 1963.
43. MONTEIRO, W. A. SILVEIRA, M.A.G.; JÚLIO, O., "Espectroscopia EELS da liga Cu-Ni", ANAIS DO MICROMAT 92, 28 - 30 out. 92, Rio de Janeiro, RJ, pg. 161 - 164 .
44. MONTEIRO, W. A.; COSANDEY, F.; BANDARU, P.; "The Effect Of Thermomechanical Treatment On The Microstructure Of A Cu-Ni-Be Alloy", Processing of Steels & Others Materials (THERMEC'97), Sydney, Australia, 7-11 July, 1997.
45. HARKNESS, J., LORENZ, C., " Stress Relaxation of Beryllium Copper in Bending", ELECTRONIC CONNECTOR STUDY GROUP SYMPOSIUM, 1979, pp. 1-15.
46. ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, B 194-77, "Copper-Beryllium Alloy Plate, Sheet, Strip and Rolled Bar", 1977.
47. ELDRUP, M.; SINGH, B. N.; "Influence of composition, heat treatment and neutron irradiation on the electrical conductivity of copper alloys", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, p. 1022-1027, 1998.
48. ALMATOUZI, A.; MACHT, M.P.; NAUNDOR, F. V.; NEUMANN, G.; "Diffusion of Beryllium in Single Crystalline Copper", PHYSICAL STATUS SOLID A-APPLIED RESEARCH, Oct., 1992, p. 305-315.

49. MIKI, M.; OGINO, Y.; ISHIKAWA, S.; “Effect of Thermomechanical Processing on the Age-Hardening and Contraction Behavior Of Cu-Be Alloys With Co and Ni, Conference, THERMEC 97, pages 1661 – 1667, 1997.

50. KARAKI, Y.; KOIKE, Y.; KUBOTA, M.; ISHIMOTO, H.; “Specific Heat of Beryllium-Copper Alloy at Very Low Temperature”, CRYOGENICS, 37, p. 171-172, 1997.