

## **INFLUÊNCIA DE TRATAMENTOS TERMOMECÂNICOS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE LIGAS Cu-Ni-Pt e Cu-Ni-Sn**

<sup>1</sup>Elias da Silva, L. C.; <sup>1,2</sup>Monteiro, W. A.; <sup>1,3</sup>Sartorelli, M. H.; <sup>4</sup>Luís de Jesus S.

1 – IPEN / SP - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CCTM - Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508 000

USP - São Paulo – Brasil - lcesilva@ipen.br

2 – Universidade Presbiteriana Mackenzie

3 – Faculdade de Engenharia Industrial – FEI

4 – ESALQ - Piracicaba

### **RESUMO**

O cobre e suas ligas têm diferentes aplicações na sociedade moderna devido as excelentes propriedades elétricas, condutividade térmica, resistência à corrosão e outras propriedades. Estas aplicações podem ser em válvulas, tubulações, sistemas para absorção de energia solar, radiadores para automóveis, condutor de corrente, condutor eletrônico, elementos de termostatos. Dentre estas ligas utilizadas podemos destacar Cu-Be, Cu-Sn e Cu-Pt. O Ni e o Co frequentemente são adicionados às ligas de cobre para que a solubilidade seja deslocada para temperaturas mais elevadas com relação aos sistemas binários de Cu-Sn e Cu-Pt. A adição de Ni-Pt ou Ni-Sn ao Cu em porcentagens iguais ou inferiores a 1,5 % em massa, aliado a tratamentos termomecânicos alteram as propriedades do cobre puro. São apresentados, neste trabalho, caracterização microestrutural, dados de condutividade elétrica e dureza Vickers das ligas propostas (Cu-1,55%Ni-0,47%Pt e Cu-1,12%Ni-0,58%Sn), comparando-as com as propriedades do cobre eletrolítico, processado termomecanicamente nas mesmas condições. Partiu-se de minilingotes dos materiais, foram realizados tratamentos térmicos de solubilização (1073K por 10h), seguidos de laminação a frio com 35 % de redução de área e com posterior tratamento térmico a 673 K por 3h. Em cada uma das etapas foram caracterizadas as microestruturas bem como as propriedades mecânicas e elétricas das referidas ligas.

Palavras chave: Liga Cu-Ni-Pt, liga Cu-Ni-Sn, tratamentos termomecânicos, caracterização microestrutural, medidas de condutividade elétrica, dureza Vickers.

## **1 - Introdução**

O cobre foi descoberto em tempos remotos. Provavelmente em cavernas e fornos rústicos onde alguns minérios eram reduzidos por causa das chamas. Ao decorrer do tempo, sua utilização passou a ser bem ampla variando-se desde utensílios domésticos até armas de guerras. Alguns datam o seu aparecimento entre 5000 a 4000 a.C. <sup>[1]</sup>. No antigo Egito, o cobre era utilizado como instrumento para várias finalidades. Estes indícios foram encontrados em túmulos datados de aproximadamente 5000 a.C. Entre os sumerianos, por volta de 3000 a.C, utensílios de bronze eram produzidos por intermédio da mistura de Sn e minério de cobre. Esta é uma das primeiras ligas que se tem conhecimento na história da humanidade. As ligas de CuNi foram produzidas primeiramente na província chinesa de Yunann, há dois mil anos antes da descoberta do Ni como metal puro.

Na Europa era conhecido como "Cuprum" devido à origem ser na ilha de Chipre, no mar mediterrâneo <sup>[2]</sup>. Daí origina-se o nome pelo qual é conhecido até os dias de hoje. Mesmo na antiga Palestina, vemos citações da utilização do cobre e suas ligas em colunas de construções, utensílios domésticos, armas, moeda de troca, "cobrindo" outros materiais, polidos para tornar bonito ambiente e templos religiosos edificadas em várias de suas partes. Mesmo nesta época, já se tinham especialistas na arte de trabalho do cobre.

## **2 - Utilizações comerciais das ligas de cobre**

As reservas brasileiras de cobre chegam a 1,9 % das reservas mundiais, o que faz com que o Brasil tenha uma das maiores reservas mundial. Este fato por si só, leva a pesquisas mais intensas na área de ciência e tecnologia em relação as suas aplicações.

No Brasil, cerca de 90% do consumo de cobre está ligado a fios, cabos e laminados e logo em seguida está a indústria de eletroeletrônicos. Desta maneira, é de suma importância o conhecimento tecnológico deste metal em nosso país.

A platina é utilizada como elemento de liga em cobre para componentes estruturais de reatores nucleares <sup>[3]</sup>.

O estanho é utilizado como elemento de liga em cobre para a melhoria de propriedades como resistência a corrosão, resistência à tração e aumento da resistência elétrica <sup>[3]</sup>.

O níquel é utilizado para a melhoria de resistência a tração e resistência à corrosão<sup>[4]</sup>.

### **3 - Características do cobre**

O cobre é um metal mole, maleável, dúctil, tenaz com alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, boa resistência mecânica, boa trabalhabilidade e boa resistência à corrosão atmosférica, boa resistência a corrosão da água do mar e boa resistência a corrosão de reagentes químicos<sup>[5]</sup>.

Estes fatores credenciam o cobre a ser utilizado amplamente em escala industrial e, principalmente, na indústria de eletroeletrônicos.

### **4 - Objetivo**

O objetivo deste trabalho é analisar o comportamento da liga CuNiSn, da liga CuNiPt e do cobre em estado eletrolítico em relação as suas propriedades de dureza Vickers e condutividade elétrica, que são dois parâmetros importantes na escolha do cobre e suas ligas em escala comercial.

### **5- Estrutura cristalina**

O cobre, o níquel e a platina têm estrutura cristalina CFC e o estanho tem como estrutura cristalina tetragonal. Os átomos substitucionais de raios maiores ou menores que o da matriz tem um papel importante na mobilidade do soluto podendo levar a formação de segregação (ou precipitação). A origem desta precipitação é a adição de outro elemento na matriz, isto é, uma nova fase dentro da solução sólida.

A proximidade dos raios atômicos do cobre e do níquel faz com que exista um alto coeficiente de difusão. Este fato leva os elementos cobre e níquel à formação de uma solução sólida substitucional. Esta adição de cobre ao níquel ou vice-versa, gera uma acomodação dos átomos de soluto e solvente onde seu ponto máximo será em 50 %.

Quando se adiciona um terceiro elemento, por exemplo, platina ou estanho, tem-se uma liga ternária e esses parâmetros são alterados. A presença de átomos diferentes em uma solução sólida trará distorções estruturais alterando suas propriedades originais. Estas diferenças são devido ao tamanho, valência e distribuição eletrônicas diferentes dos átomos de soluto e solvente. Este fato

ocorrerá principalmente em suas propriedades mecânicas como resistência à tração e resistência elétrica que são melhoradas e a ductilidade pode diminuir.

As deformações localizadas próximas aos solutos causam imperfeições que chamamos de discordâncias. Ao deformarmos plasticamente a liga, ocorre uma movimentação de discordâncias gerando campos de tensões que interagem entre si tornando mais difícil a deformação plástica em relação ao metal puro, ou em nosso caso, o cobre eletrolítico. Este campo de tensão aumenta a dureza e pode-se diminuir esta tensão provocando a queda da dureza mediante um tratamento térmico denominado alívio de tensões.

Adicionar elementos de liga a um metal puro e deformá-lo plasticamente é um mecanismo de aumento de dureza bastante utilizado comercialmente. As adições de aproximadamente 1 % de Ni contribuem para o refinamento de grão, o que por si só já altera consideravelmente as medidas de condutividade e dureza [7]. Os mecanismos de endurecimento estão relacionados diretamente às propriedades dos elementos [6]. Os mecanismos de endurecimento têm papel importante nas ligas comerciais. Alguns desses exemplos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades e mecanismos de endurecimento de algumas ligas a base de cobre.

Ligas de cobre	RM (MPa)	CE (%IACS)	ME
99,98 %Cu puro (eletrolítico)	240	100	SS
Cu-0,1%Zr	300	90	SS
Cu-2,3 %Fe-0,035% P	500	66	SS
Cu-Zn	440	24	SS
Cu-Sn-P	600	12	SS
Cu-Zn-Ni	680	10	SS
Cu-3%Ti	960	12	P
Cu-2%Be	1100	28	P
Cu-2,2%Ni-0,6%Be	760	60	P

Observação: RM (resistência mecânica) / CE (condutividade elétrica) / ME (mecanismo de endurecimento) / SS (solução sólida) / P (precipitação).

## 6 - Materiais e métodos

Este trabalho partiu de lingotes obtidos em forno a arco voltaico onde a temperatura de fusão alcançou o valor de 2073 K. A composição química foi determinada pela técnica ICP-OES. A tabela 2 apresenta a composição química de partida dos lingotes.

Tabela 2 – Composição química dos lingotes utilizados.

Liga 1	99,33 % Cu	0,23 % Ni	0,44 % Pt
Liga 2	98,79 % Cu	0,57 % Ni	0,65 % Sn

(Observação: % em massa)

Após a obtenção do lingote em forno a arco voltaico (A), foi definida uma seqüência de processamentos termomecânicos que consiste em tratamento térmico inicial 1073 K por 10 h (B), conformação mecânica por laminação com 35 % de redução de área (C), tratamento térmico intermediário 673 K por 3 h (D), uma segunda conformação mecânica com 60 % de redução de área (E) e, por fim, tratamento térmico final 653 K por 6 h (F).

Para as etapas que envolvem os tratamentos térmicos (A), (B) e (C), os lingotes foram encapsulados a vácuo para se eliminar os efeitos do oxigênio sobre as propriedades da liga metálica. Em cada uma dessas etapas foram realizadas medidas de dureza Vickers e de condutividade elétrica. Foram realizados os mesmos procedimentos para lingote de Cu eletrolítico e comparados com os lingotes de CuNiPt e CuNiSn.

## 7 - Resultados e discussões

Devido aos tratamentos termomecânicos, houve acréscimo da precipitação de fases intermetálicas de Cu e Ni ricas em Pt ou Sn provenientes da solução sólida supersaturada. As discordâncias geraram texturas adequadas que alteraram as propriedades dureza e condutividade elétrica das ligas.

A adição dos elementos de liga Pt e Sn proporcionaram supersaturação do soluto que resultou em processos de precipitação, conforme vemos na figura 1, realizada por intermédio de MEV.

Observa-se na figura 1, apresentam precipitados a base de estanho identificados pelas pequenas regiões claras presentes. Notou-se uma distribuição uniforme de precipitados ao longo da amostra, sendo a maior parte situada no interior dos grãos<sup>[13]</sup>.

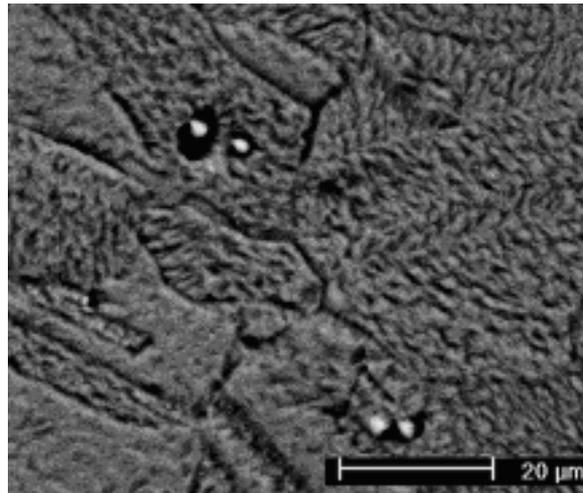


Figura 1 – Micrografia eletrônica por MEV da liga CuNiSn analisado após etapa (F).

Observa-se nas figuras 2 e 3, as estruturas finais <sup>[14]</sup> após a realização de todos os processamentos termomecânicos (F). Pode-se observar na figura 2 a morfologia dos grãos das amostras tratadas termomecânicamente presentes na estrutura dos lingotes da liga CuNiPt e liga CuNiSn. Pode-se ver também na figura 3, o aspecto dos grãos após os diversos tratamentos termomecânicos.

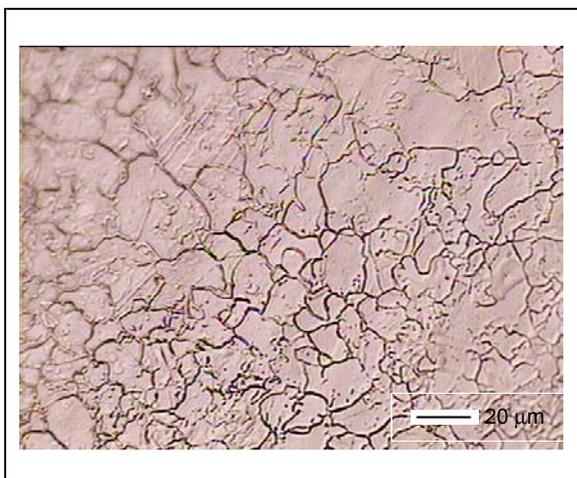


Figura 2 – Micrografia óptica da liga CuNiPt após tratamento F. Polimento e ataque eletrolítico com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

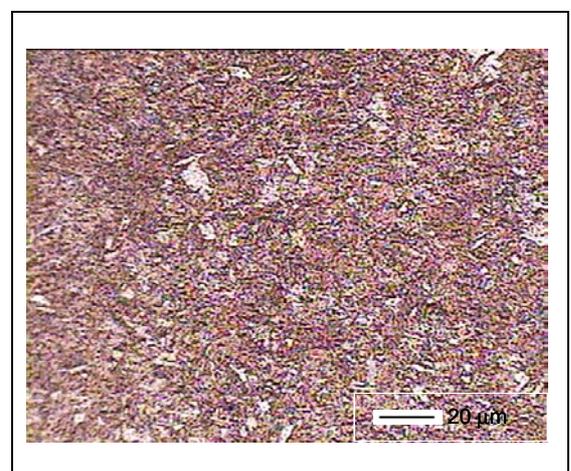


Figura 3 – Micrografia óptica da liga CuNiSn após tratamento F. Polimento e ataque eletrolítico com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Tabela 3 – Dureza Vickers e condutividade elétrica do cobre puro (eletrolítico).

Cobre de alta pureza	Dureza Vickers MPa	Condutividade % IACS
0A	860	91,5
0B	585	87,0
0C	713	79,0
0D	559	86,0
0E	1249	95,0
0F	579	96,0

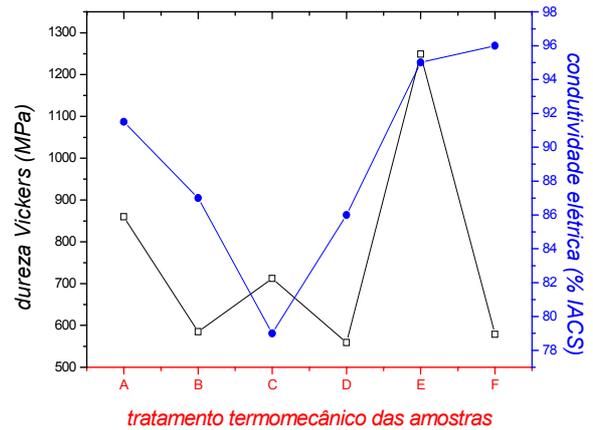


Gráfico 1 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote de cobre eletrolítico.

Observa-se na tabela 3 e no gráfico 1 os resultados de dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para o lingote de cobre eletrolítico.

Em relação ao cobre eletrolítico, podemos destacar que nas etapas C e E onde houve considerável aumento da dureza devido às tensões geradas pela deformação plástica. Com o rearranjo provocado pelo tratamento térmico inicial B, podemos observar os efeitos na diminuição tanto da dureza quanto na condutividade.

Liga CuNiPt	Dureza Vickers MPa	Condutividade Elétrica (% IACS)
1A	815	57,0
1B	684	47,5
1C	966	15,6
1D	903	15,8
1E	750	14,0
1F	594	14,4

Tabela 4 – Dureza Vickers e condutividade elétrica da liga CuNiPt.

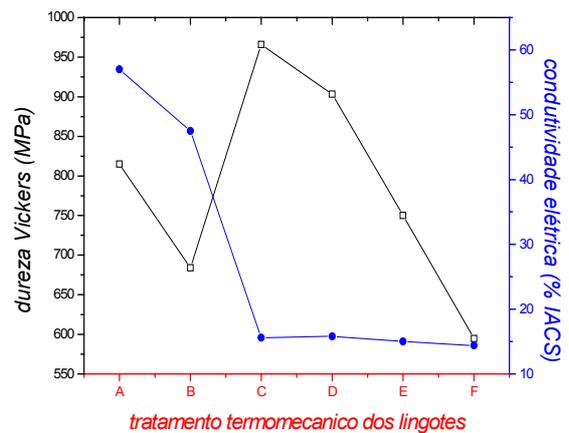


Gráfico 2 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para a liga CuNiPt.

Destaca-se, novamente, a considerável diferença entre as medidas de condutividade elétrica da liga CuNiPt e a do cobre eletrolítico.

Tabela 5 – Dureza Vickers e condutividade elétrica da liga CuNiSn.

Liga CuNiSn	Dureza Vickers (Mpa)	Condutividade (% IACS)
2A	870	41,0
2B	608	22,0
2C	1255	20,0
2D	785	16,4
2E	1592	12,4
2F	680	34,0

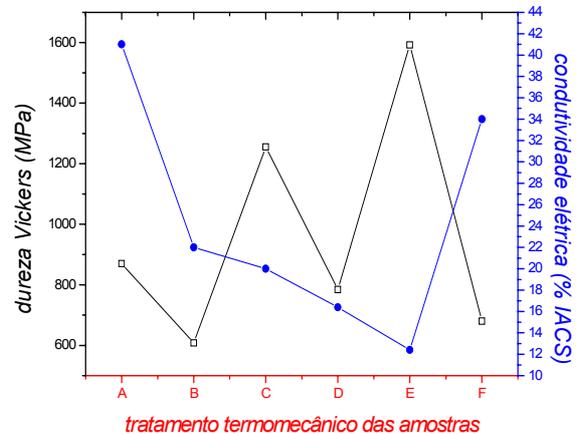


Gráfico 3 – Dureza Vickers e condutividade elétrica em função dos tratamentos termomecânicos para a liga CuNiSn.

Destaca-se o considerável aumento na medida de condutividade elétrica no lingote Cu-Ni-Sn na etapa (F).

## 8- CONCLUSÕES

- A ausência de elementos de liga no cobre eletrolítico gerou medidas de alta condutividade elétrica comparativamente com as amostras com presença de elementos de liga Ni-Pt e Ni-Sn.

- Observou-se em MEV, boa distribuição dos precipitados na matriz. Uma precipitação bem distribuída e fina proporciona um aumento de resistência mecânica.

- Nas ligas CuNiSn e CuNiPt notou-se pouca precipitação em contornos de grãos, o que evitou possível fragilização (com presença de trincas) dessas ligas .

- Na liga CuNiPt, o tratamento térmico F refinou o grão, tendo como conseqüência o aumento da resistência mecânica da mesma.

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

- Obteve-se na liga 2 (98,79 % Cu-0,57 % Ni-0,65 % Sn) com os tratamentos termomecânicos (A), (B), (C), (D) e (F), resultados de condutividade elétrica melhor quando comparados com as ligas comerciais CuSnP.

- Com os tratamentos termomecânicos nas ligas 1 (99,33 % Cu-0,23 % Ni-0,44 % Pt e 2 (98,79 % Cu-0,57 % Ni-0,65 % Sn), obteve-se resultados de condutividade elétrica melhores em relação às ligas comerciais de CuSnP e CuZnNi.

- As modificações microestruturais ocorridas durante os processos de deformação contribuíram para o aumento da resistência mecânica.

## 9- REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

[1] SIMPSON, B. L. *Development of the metal castings industry. Chicago, American Foundry-men's Association, 1948.*

[2] REMY, A.; GAY, M.; GONTHIER, R. - *Materiais*. São Paulo. Hemus editora Ltda. 1994. p 190 a 214.

[3] *Advanced materials Technology / International 1990*  
Ed. Greville b. Brook; SPG. Publications issn 0957-4778s

[4] CEBRACO - Centro Brasileiro de Informação do cobre - Adolpho Braunstein, capítulos 1 a 10 – São Paulo, 1973.

[5] RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo, Hemus, 1988. P. 189

[6] DUNLEVEY, F., "Guide to Beryllium Copper", *WELDING & FABRICATION*, march 1989, p. 83-84.

[7] MIKI, M.; OGINO, Y.; "Effects of Co, Ni and Ti additions on the cellular precipitation in Cu<sub>2</sub>% Be alloy, *MATERIALS TRANSACTIONS JOM*, march, 1994, 161-167. v