

SÍNTESE DE UM PÓ COMPÓSITO W-Cu COM NANOCRISTALITOS DE TUNGSTÊNIO USANDO MOAGEM POR BOLAS DE ALTA ENERGIA

F. A. da Costa¹, F. Ambrozio Filho¹, N. B. de Lima¹, U. U. Gomes², C. Alves Junior², A. G. P. da Silva³
e D. Rodrigues⁴

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo/SP, CEP: 05508-000 –
francineac@yahoo.com

¹ Laboratório de Metalurgia do Pó– Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

² Departamento de Física Teórica e Experimental– Universidade Federal do Rio G. do Norte

³ Laboratório de Materiais Avançados– Universidade Estadual do Norte Fluminense

⁴ Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos– Instituto de Pesquisas Tecnológicas

A moagem por bolas de alta energia ou *Mechanical Alloying* (MA) é um processo de não equilíbrio que tem sido usado para sintetizar e controlar microestruturas altamente refinadas em sistemas metálicos cujo constituinte com a fração de maior volume seja completamente imiscível ou tenha solubilidade limitada no constituinte com a fração de menor volume. Este trabalho discute a síntese de pó constituído por partícula compósita W-Cu, estando o W na forma de nanocristais, em moagem com moinho planetário durante 51 horas. A evolução da forma e tamanho das partículas e do tamanho dos cristalitos de tungstênio foi acompanhada. A influência do tamanho das partículas do pó de cobre no tamanho das partículas compósitas e no refinamento da fase frágil (W) é investigada. Moagens a seco e com uso de álcool etílico foram realizadas para se investigar o efeito do meio de moagem na morfologia e tamanho das partículas e na dispersão dos constituintes. A forma, o tamanho e a dispersão das fases são analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O tamanho dos cristalitos de tungstênio é medido por difração de raios X (DRX) e a presença de contaminantes é observada através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Palavras-Chaves: Moagem por bolas de alta energia, pó compósito W-Cu nanoestruturado e síntese de nanocristalitos de W.

INTRODUÇÃO

O compósito W-Cu é amplamente usado como material para contatos elétricos e resistência contra arco em eletrodo de solda devido à combinação da alta condutividade térmica e elétrica e boa usinabilidade do cobre, com a alta resistência contra erosão por arco, baixo coeficiente de expansão térmica e alta dureza do tungstênio⁽¹⁻⁴⁾. Na última década, a sua aplicação como substrato de semiconductor, absorvedor de microondas e dissipador de calor em empacotamento microeletrônico tem conduzido a um crescente interesse nas ligas de W-Cu⁽⁵⁾. Isto se deve as suas superiores propriedades de direcionamento térmico e alta capacidade de absorção de microondas⁽⁶⁾. O compósito W-Cu sendo um sistema com mútua insolubilidade e possuindo alto ângulo de contato apresenta baixa sinterabilidade. Como consequência, pós de W-Cu são difíceis de serem consolidados por infiltração ou sinterização por fase líquida⁽⁷⁻¹¹⁾.

O aumento de sinterabilidade do pó compósito W-Cu, em sinterização por fase líquida, pode ser produzido através da adição de pequena quantidade de ativador de sinterização (Co, Ni, Pd ou Fe)⁽¹¹⁻¹⁴⁾ ou pelo uso do processo de moagem por bolas de alta energia (MBAE)⁽¹⁵⁾. A adição de ativadores de sinterização proporcionam a obtenção de peças do compósito W-Cu com densidade próxima à densidade teórica⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. Todavia, as propriedades térmica e elétrica são afetadas negativamente⁽²⁰⁾, de forma que essa alternativa não é recomendada para obtenção de estruturas do compósito W-Cu com alta densidade. O uso da MBAE na preparação do pó de W-Cu produz excelentes resultados na obtenção de estruturas com alta densidade, alto nível de refinamento da fase frágil e dispersão da fase frágil na matriz de cobre, quando peças desse pó são fabricadas por sinterização em fase líquida⁽²¹⁻²³⁾.

O processo de MBAE tem sido empregado no desenvolvimento de ligas de sistemas de fases imiscíveis de interesse em aplicações comerciais. Isto se deve ao seu alto potencial para desenvolver

novas ligas e produzir microestruturas altamente refinadas, tais como em sistemas insolúveis ou com solubilidade restrita (W-Cu, W-Ag, WC-Cu, Mo-Cu, Cu-Cr e Cu-Pb,⁽²⁴⁾), onde o componente imiscível se apresenta em alta fração de volume.

Pós compósitos W-Cu nanocristalinos (NC) têm sido produzidos com êxito pelo método de MBAE^(25,26). Recentes pesquisas⁽²⁷⁻²⁹⁾ demonstram que o uso de pós de W-Cu nanocristalinos aumentam significativamente a sinterabilidade do compósito W-Cu. O aumento de sinterabilidade desse material produz estruturas com densidade total ou próxima da densidade total. Isto ocorre em temperaturas inferiores àquelas empregadas na sinterização do pó de W-Cu produzido por mistura. O pó compósito W-Cu NC sofre significativa densificação durante a sinterização em fase sólida^(30,31).

Nesse trabalho, o refinamento estrutural e a homogeneidade da composição química de um pó de W-Cu contendo 30% em peso de Cu preparado por MBAE em meio líquido e a seco foram investigados através de medidas do tamanho médio de cristalitos de W e de Cu através de difração de raios X e por observação da morfologia em MEV. O efeito do tamanho de partícula inicial do pó de cobre sobre refinamento das fases e sobre a homogeneidade da composição do pó W-Cu também foi investigado.

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de tungstênio usado tem tamanho médio de partícula de 0,78 μm , sendo fornecido pela Wolfram B.H. (Áustria). Esse pó é mostrado na figura 1. Um pó de cobre usado foi produzido por atomização. Ele tem um tamanho médio de 28 μm e foi fornecido pela Metalpó Indústria e Comércio Ltda (Brasil). A figura 2 mostra o pó de cobre. O outro pó de cobre usado foi obtido pela separação desse pó de cobre em duas frações. Uma delas passou através de uma peneira de malha 400 mesh e a outra ficou retida nesta peneira. A fração do pó de cobre que passou através da peneira foi usada para investigar o efeito do tamanho da partícula de cobre sobre as características do pó moído.

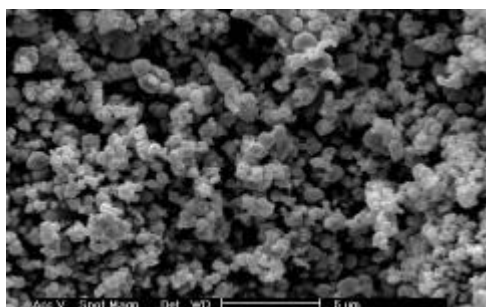


Figura 1. Micrografia do pó de tungstênio.

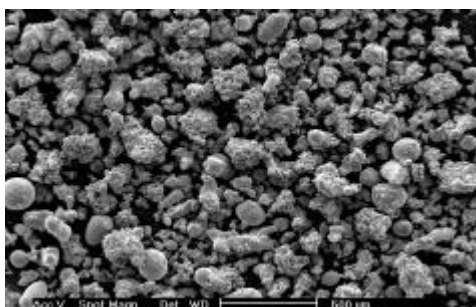


Figura 2. Micrografia do pó de cobre.

Três pós de W-Cu com 30 % em peso de cobre foram preparados usando MBAE em moinho planetário (Fritsch Pulverisette 7) por 51 horas. O recipiente e os meios de moagem usados são de metal duro. As moagens foram realizadas a seco, tendo o ar como atmosfera, e em meio líquido, sendo usado álcool etílico como fluido de moagem. A velocidade de moagem foi de 5 unidades na escala de 1 a 10 empregada no equipamento. A razão em peso da massa de pó para a massa de bolas usada na preparação dos pós foi de 4:10. O álcool etílico com 98 % de pureza foi usado para evitar oxidação e se estudar sua influência na preparação do pó de W-Cu por MBAE. A tabela 1 mostra as condições de moagem dos três pós

Tabela 1. Códigos dos pós de W-Cu e condições dos experimentos de moagens.

Código dos Pós MBAE	Tamanho médio de partícula (μm)		Meio de moagem
	W	Cu	
W-30%pCu	0,78	28	ao ar
W-30%pCuI	0,78	28	álcool etílico
W-30%pCu*	0,78	-400 mesh	ao ar

A morfologia, a distribuição de tamanho de partícula do W-Cu e a dispersão de fase foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A análise de espectroscopia por energia dispersiva foi usada para se observar a presença de contaminantes introduzidos durante a moagem. A difração de raios-X (DRX) foi usada para se obter informações a respeito das fases e o tamanho D dos cristalitos de tungstênio, que foi calculado através da Equação (1) ⁽³²⁾.

$$D = 0,9\lambda/B\cos\theta \quad (1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação de cobre $K\alpha$, θ é o ângulo de difração e o parâmetro B é a largura do pico a meia altura. A DRX foi realizada no difratômetro com tubo de cobre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da MBAE sobre as Características do Pó W-30% ρ Cu

A MBAE produz alterações das características dos pós. Em um sistema de elementos miscíveis, a MBAE pode produzir ligas ou soluções supersaturadas. Em um sistema de elementos imiscíveis, a MBAE pode produzir grande refinamento de grãos e misturas altamente homogêneas. O sistema W-Cu possui mútua insolubilidade.

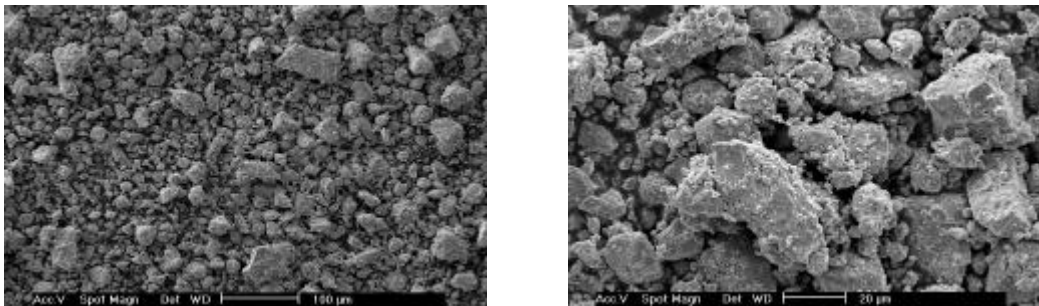


Figura 3. Micrografias do pó composto W-30% ρ Cu NC após MBAE a seco por 51h.

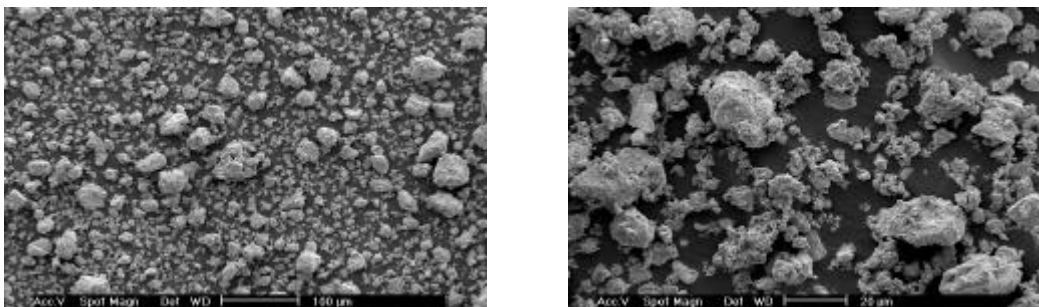


Figura 4. Micrografias do pó composto W-30% ρ Cu* NC após MBAE a seco por 51h.

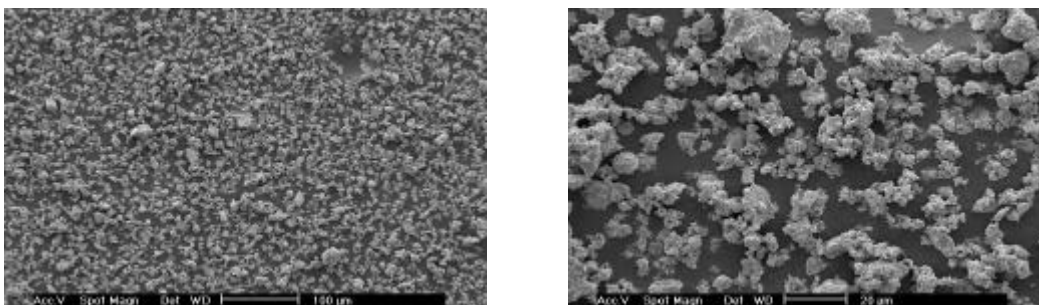


Figura 5. Micrografias do pó composto W-30% ρ Cu NC após MBAE com líquido por 51h.

O uso da MBE produziu pós de W-Cu com partículas compósitas nas três condições de moagem (figs. 3, 4 e 5). Essas partículas apresentam alto refinamento da fase frágil e alta homogeneidade de composição química. Elas são formadas pela introdução dos cristalitos de tungstênio na matriz de cobre e o seu contínuo refinamento e dispersão. Isto ocorre durante as sucessivas colisões entre as partículas de tungstênio e cobre, os meios de moagem e as paredes do recipiente de moagem. Devido às colisões, as partículas sofrem deformação, soldagem a frio e fratura. A forma da partícula compósita é completamente diferente da forma das partículas originais de tungstênio e cobre, de modo que não é mais possível distinguir as partículas originais de tungstênio e cobre.

O pó W-30%pCu preparado por moagem a seco, usando o pó de cobre mais fino, possui partícula compósita menor que o pó moído nas mesmas condições, mas com uso de pó de cobre mais grosso (fig. 4). Todavia, o refinamento dos grãos de W e Cu foi mais intenso para o pó preparado com o pó de cobre grosso, conforme mostra o cálculo feito a partir do DRX (fig. 6).

A preparação do pó W-30%pCu por moagem a úmido (álcool etílico) e com pó grosso de cobre produziu partículas mais finas e com distribuição de tamanho mais uniforme entre os três pós produzidos (fig. 5). Isto ocorre porque o líquido impede a fixação do pó nas paredes do recipiente de moagem, o que não ocorre quando a moagem é realizada a seco. Durante a realização da MBE do pó de W-Cu a seco, tendo o ar como atmosfera, o pó de cobre que é dúctil sofre deformação e tende a colar nas paredes do recipiente de moagem. O pó de tungstênio é frágil e por isso sofre fratura e é embebido pelo cobre. Assim, durante a realização da moagem a seco o pó fica colado nas paredes do recipiente de moagem. Isto pode ser a causa do maior tamanho de partícula dos pós de W-Cu obtido por moagem a seco. Embora a moagem do pó de W-30%pCu NC realizada com líquido tenha obtido um menor tamanho das partículas compósitas W-Cu, o tamanho dos seus cristalitos de tungstênio e de cobre são maiores que os dos pós de W-30%pCu NC moídos a seco. Este resultado é explicado pela menor energia cinética das esferas de moagem, que têm suas velocidades atenuadas pela viscosidade do líquido.

A Figura 6 mostra os padrões de difração dos três pós W-30%pCu. Os padrões mostram que os constituintes elementares (W e Cu) dos pós compósitos permanecem no estado cristalino. Nenhuma fase amorfa foi formada, apesar da alta energia das bolas de moagem. Entretanto, o alargamento dos picos de tungstênio e de cobre foi detectado. O pó W-30%pCu moído a seco e com pó de cobre com tamanho médio de partícula 28 μm possui os cristalinos mais finos de tungstênio (~18 nm) e de cobre (~12 nm), conforme mostrado na tabela 2. O tamanho medido dos cristalitos do pó W-30%pCu dá idéia do quanto cada fase foi refinada. No pó convencional, a partícula de tungstênio é a menor porção da fase tungstênio na estrutura. No pó constituído por partículas compósitas, a menor porção da fase tungstênio é o cristalito e, como mostra a Tabela 2, o tamanho de cristalito é muito menor que o tamanho da partícula de tungstênio. Este fato deve ter conseqüências no comportamento de sinterização de ambos os pós. A ausência de picos de difração de óxidos de tungstênio ou de cobre mostra que a MBE a seco e ao ar realizada em moinho planetário não produz óxidos ou, se há formação desses óxidos, isto ocorre em escala inferior à detecção da técnica de DRX.

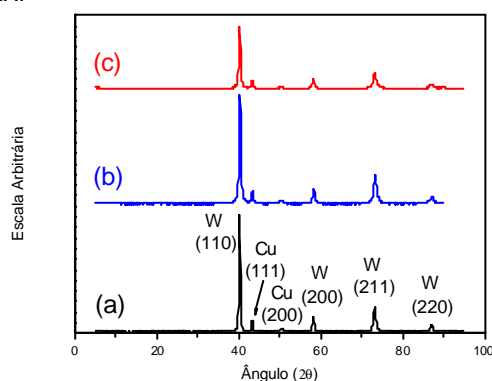


Figura 6. Padrões de DRX dos pós MBE por 51h: a) W-30%pCu; b) W-30%pCu e c) W-30%pCu*.

Tabela 2. Tamanho de cristalitas do W e do Cu calculados sobre os picos $[110]^W$ e $[111]^{Cu}$.

Código dos Pós MBAE	θ_W (°)	θ_{Cu} (°)	B_W (rad)	B_{Cu} (rad)	D_W (nm)	D_{Cu} (nm)
W-30%pCu	20,16	21,6	$0,48\pi/180$	$0,7\pi/180$	18	12
W-30%pCu*	20,08	21,6	$0,46\pi/180$	$0,53\pi/180$	19	16
W-30%pCuI	20,12	21,65	$0,37\pi/180$	$0,47\pi/180$	23	18

A análise de EDS do pó compósito W-30%pCu NC (fig. 7) mostra que mesmo depois de 51 horas de MBAE nenhuma contaminação foi introduzida. Os picos de ouro apresentados são originários da preparação das amostras para observação no MEV.

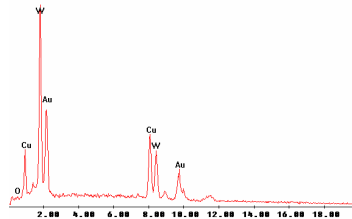


Figura 7. Análise de EDS do pó compósito W-30%pCu NC após MBAE a seco por 51h.

CONCLUSÕES

A DRX mostra que a MBAE realizada a úmido e a seco durante 51 horas produz pós compósitos W-30%pCu com pequeno tamanho de cristalitas. Todavia, as partículas compósitas são grandes. Isto está relacionado ao tempo de moagem que não foi longo o suficiente para produzir a redução do tamanho de partícula. Cobre e tungstênio sofrem refinamento no tamanho dos cristalitas, principalmente nos pós moídos a seco. Entretanto, não houve amorfização de nenhuma das fases. O pequeno tamanho de cristalitas dos pós compósito W-30%pCu, entre 18 e 23 nm para o tungstênio e 12 e 18 nm para cobre, sugere que a MBAE por 51 horas promoveu uma boa dispersão do tungstênio e cobre. A análise de EDS não detectou contaminação introduzida durante a moagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro, a Metalpó (Brasil) em nome da Engenheira Ana Keiko pela doação do pó de cobre, ao Físico Nildemar do IPEN pelas micrografias, ao Prof. Dr. J.R. Martinelli e a MSc. R.M. Rocha do IPEN pelas medidas de tamanho de partícula.

REFERÊNCIAS

1. C. D. Desforges : Powder Metallurgy, **3** (1979) 138- 144.
2. ASM Committee on Electric Contact Materials (1979) 662.
3. E. Lassner, W.-D. Schubert, Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, (1999) 270.
4. N.C. Kothari, Powder Metallurgy International, v. 14, n. 3 (1982) 139 – 143.
5. R.M. German, K.F. Hens, J.L. Johnson, The Inter. J. of Powder Metall., 30, n. 2 (1994) 205– 515.
6. J.L. Sepulveda, D.E. Jech, Proc. of Powder Metallurgy World Congress, **2** (2000) 1461 – 1464.
7. J. Lezanski, W. Rutkowski, Powder Metallurgy International, v. 19, n. **2** (1987) 29 – 31.
8. A. Upadhyaya, R.M. German, The Int. J. Powder Metallurgy, v. 34, n. **2** (1998) 43 – 55.
9. U.U. Gomes, F.A. Costa, A.G.P. Silva, Proc. of the Seventh Annual Int. Conf. on Composites Eng. **1** (2000) 281.
10. F.A. Costa, Estudo da Sinterização de Ligas de W-Cu, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil (2000) 1– 171.
11. I.H. Moon, W.J. Huppmann, Powder Metallurgy International, 6, n. **4** (1974) 190– 194.
12. I.H. Moon, J.S. Lee, Powder Metallurgy International, 9, n. **1** (1977) 23 – 24.
13. I.H. Moon, J.S. Lee, Powder Metallurgy, **1** (1979) 5 – 7.
14. F. Dore, C.H. Allibert, R. Baccino, J.F. Lartigue, Proc. of the fifteen Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1, RM 12 (2001) 81– 93.

15. F.A. Costa, F. Ambrozio Filho, A.G.P. Silva, U.U. Gomes, Anais do Congresso de Eng. Mecânica, João Pessoa, PB, agosto de 2002, em CD-ROM.
16. P.E. Zovas, R. M. German, K.S. Hwang, C.J. Li, J. of Metals, 35 (1983) 28 – 33.
17. J.L. Johnson, R.M. German, The Int. J. of Powder Metallurgy, v. 30, n. 1, (1994) 91 – 102.
18. S. Lee, M. -H. Hong, J-W. Noh, W.H. Baek, B-S. Chun, Proc. of Powder Metall. World Congress, 1 (2000) 686 – 689.
19. U.U. Gomes, F.A. Costa, F. Ambrozio Filho, A.G.P. Silva, Proc. of the World Congress on Powder Metall. & Particulate Materials, Orlando, Florida, Junho, de 2002, em CD-ROM.
20. J.L. Johnson, R. M. German, Advances in Powder Metall. & Particulate Mat., 3 (1992) 35 – 46.
21. F.A. Costa, A.G.P. Silva, U.U. Gomes, Anais do Congresso de Eng. Mecânica, Natal, RN, agosto de 2000, em CD-ROM.
22. J.-C. Kim, S.–S. Ryu, Y.D. Kim, I-H. Moon, Scripta Materialia, 39, n. 6 (1998) 669 – 676.
23. J.-C. Kim, S.–S. Ryu, H. Lee, I-H. Moon, The Int. J. of Powder Metall., 35, n. 4 (1999) 47 – 55.
24. A.N. Patel, S. Diamond, Materials Science and Engineering, 98 (1988) 329 – 334.
25. I.H. Moon, H. Lee, S-S. Ryu, Y.D. Kim, Proc. of the third Int. Conf. on Tungsten and Refractory Metals, Mclean, VA, USA, (1995) 23 – 32.
26. I.-H. Moon, S-S. Ryu, J.-C. Kim, Proc of the 14th International Plansee Seminar, Plansee AG. Reutte, 1 RM 3 (1997) 16 – 26.
27. J.-C. Kim, I.H. Moon, NanoStructured Materials, 10, n. 2 (1998) 283 – 290.
28. D.G. Kim, W.S. Shim, J.S. Kim, Y.D. Kim, I.H. Moon, Proc. of the 15th International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, 1, RM 10 (2001) 61 – 67.
29. S.S. Ryu, Y.D. Kim, I.H. Moon, J. of Alloys and Compounds 335 (2002) 233 – 240.
30. B.K. Kim, S.H. Hong, Proc. of the Powder Metallurgy World Congress, 1 (2000) 682 – 685.
31. U.U. Gomes, F.A. Costa, A.G.P. Silva, Proc of the 15th International Plansee Seminar, Metallwerk Plansee, Reutte, 1, RM 24 (2001) 177 – 189.
32. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison – Wesley Publishing Company, Inc, (1978) 96.

**SYNTHESIS OF A W-Cu COMPOSITE POWDER WITH TUNGSTEN
NANOCRYSTALLITES BY MECHANICAL ALLOYING**

F. A. da Costa¹, F. Ambrozio Filho¹, N. B. de Lima¹, U. U. Gomes², C. Alves Junior², A. G. P. da Silva³
e D. Rodrigues⁴

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo/SP, CEP: 05508-000 –
francineac@yahoo.com

¹ Laboratório de Metalurgia do Pó – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

² Departamento de Física Teórica e Experimental – Universidade Federal do Rio G. do Norte

³ Laboratório de Materiais Avançados – Universidade Estadual do Norte Fluminense

⁴ Laboratório de Metalurgia do Pó e Materiais Magnéticos – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

High energy ball milling or *Mechanical Alloying* (MA) is a non-equilibrium process used to synthesize highly refined microstructures in metal systems whose components are immiscible or have limited solubility. This paper evaluates the synthesis of W-Cu composite particles formed by nanocrystallites of tungsten from a W30%wCu powder prepared in planetary mill during 51 hours. The evolution of shape and size of particles and crystallites during the milling process was determined. The influence of the copper particle size upon the size of the composite particles and upon the refinement of the fragile phase (W) is investigated. The dry and wet milling were performed to investigate the effect of milling media on the morphology and the particle size and on the dispersion of the phases. Shape, size and phase dispersion are analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The size of tungsten crystallites is measured by X-ray diffraction and the presence of contaminants is investigated by dispersive energy spectroscopy (EDS).

Keywords: High energy ball milling, nanostructured W-Cu composite powder, synthesis of W nanocrystallites.