

## **PROCESSAMENTO, MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS À BASE DE COBRE REFORÇADOS COM ALUMINA**

D. P. M. da Fonseca, W. A. Monteiro

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Avenida Lineu Prestes, 2242, Cidade Universitária, São Paulo – SP, CCTM

danipassarelo@hotmail.com

### **RESUMO**

O cobre e suas ligas são utilizados por suas boas propriedades físicas, a adição de fase cerâmica pode aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste sem causar grande perda na estabilidade térmica e condutividade elétrica. Este trabalho teve como objetivo processar por metalurgia do pó e estudar a microestrutura e propriedades de compósitos à base de cobre reforçados com alumina. As análises de MO, MEV e EDS indicaram boa distribuição das fases na matriz de cobre, boa coalescência das partículas formando superfície contínua e baixa porosidade. O aumento da concentração de alumina diminuiu a condutividade elétrica, no entanto, proporcionou bom incremento na dureza do cobre puro.

### **INTRODUÇÃO**

O cobre e suas ligas são amplamente utilizados devido suas boas propriedades físicas, no entanto, apesar do bom comportamento mecânico e elétrico das ligas de cobre endurecidas por solução sólida e envelhecimento, a altas temperaturas (acima de 500°C), o aumento da recristalização pode causar a deterioração destas propriedades (RAJKOVIC et al., 2014).

A adição de fase cerâmica nestas ligas, formando os *Metal Matrix Composites* (MMCs – Compósitos de Matriz Metálica), pode aumentar a resistência mecânica e a resistência ao desgaste sem causar grande perda na estabilidade térmica e condutividade elétrica (YOUSIF et al., 2003; TRIANTOU et al., 2015; ZHANG et al., 2017). A alumina, por ser um material cerâmico relativamente barato e acessível, tem sido utilizada como material de reforço em muitos trabalhos.

BERA et al. (2012) estudaram compósitos Cu-Cr-Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> processados por moagem de alta energia e sinterização de alta pressão uniaxial a 800°C e 8 GPa por

1min, o processamento permitiu que os compósitos atingissem densidade relativa de 96%, gerando altos valores de dureza (acima de 3000 MPa), além disso, o acréscimo de 5% de alumina na liga Cu-Cr-Ag aumentou sua dureza em mais de 50% sem diminuir muito sua condutividade elétrica.

SHUHUA et al. (2004) processaram compósitos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por moagem de alta energia combinada com oxidação interna e observaram valores otimizados de dureza (~73 HB) e condutividade elétrica (~99 %IACS) com 0,8%Al, no entanto, para frações mássicas acima disso (até 2%Al) ambas as propriedades diminuíram significativamente.

KRÜGER e MORTENSEN (2013) estudaram compósitos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in situ* utilizando processos metalúrgicos convencionais: mistura dos pós de Cu, Al e CuO (Cu-8%Al), compactação (500 MPa), tratamento térmico (535°C por 48h e 900°C por 24h), conformação à quente (extrusão e compressão). Obtiveram valores otimizados de dureza e limite de resistência igual a 2452 MPa e 848 ± 44 MPa, respectivamente.

Em todos estes trabalhos foram utilizadas mais de uma etapa ou técnica de processamento, gerando grande custo de processamento. A metalurgia do pó convencional tem como vantagem o baixo custo de produção em massa, a fabricação de peça de formato complexo e a precisão dimensional, além disso, pode diminuir o problema de distribuição não uniforme das partículas de cerâmica, comumente observado em técnicas como fundição e oxidação interna (RAJKOVIC et al., 2010; MOUSTAFA et al., 2002; ASM International, 1998).

Os compósitos cobre-alumina e suas variações têm sido utilizados em dispositivos elétricos e eletrônicos que sofrem alta sollicitação mecânica ou que requerem estabilidade química com o aumento da temperatura, como cabos de aplicações aeroespaciais, contatos elétricos e contatos elétricos deslizantes, interruptores de transferência, sistema de coleta de sobrecarga de corrente de ferrovia, circuitos eletrônicos e eletrodos de soldagem resistentes (RAAEBE et al., 2010; ZHOU et al., 2009; JAMAATI e TOROGHINEJAD, 2010; RAJKOVIC et al., 2010; MANGAM et al., 2010).

Este trabalho teve como objetivo processar por metalurgia do pó convencional e estudar a microestrutura e propriedades de compósitos à base de cobre reforçados com alumina, conforme composições apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 – Composições dos compósitos**

Composição (%massa)	Nomenclatura
80% Cu - 8% Cr - 4% Ag - 8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A848
80% Cu - 4% Cr - 8% Ag - 8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A488
92% Cu - 8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A8
80% Cu - 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A20

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais de partida foram pós obtidos comercialmente: cobre (sem marca, cedido pelo Laboratório de Materiais Metálicos do CCTM), cromo (Vetec), prata (Vetec) e alumina (Sigma-Aldrich). Foi realizado tratamentos prévios de moagem e peneiramento para alumina e de peneiramento para o cromo, a moagem foi realizada em misturador circular com bolas de alumina por 3h com razão em peso de bola-pó de 6:1, os peneiramentos foram realizados por 15min em frequência intermediária selecionando-se apenas as partículas menores do que 400 mesh.

Os pós foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET – apenas para o pó de alumina) e por Tamanho de partícula.

As amostras foram processadas por metalurgia do pó: pesagem (de acordo com as composições estabelecidas na Tabela 1), mistura (sem bolas por 30 min com frequência de rotação de 46 rpm), compactação (uniaxial à frio com pressão de 1080 Mpa por 10s) e sinterização (800°C por 6h, taxa de aquecimento de 10°C/min e resfriamento lento, sob vácuo de 10<sup>-5</sup> torr). Foram produzidas 4 amostras para cada compósito com dimensões em escala laboratorial de geometria cilíndrica de diâmetro 10 mm, altura ~1,5 mm e massa 0,8 g.

Após a obtenção das amostras consolidadas foi realizada a metalografia (conforme parâmetros indicados na Tabela 2) seguida da caracterização microestrutural por Microscopia Óptica (MO), MEV, EDS e Difração de raios X (DRX).

**Tabela 2 – Etapas de preparação metalográfica**

Etapa	Descrição		
Embutimento		direção normal com baquelite	
Lixamento	280 400 P1200 P2400		água como lubrificante
Polimento	diamante 6 µm diamante 1 µm sílica 0,02 µm	MP Kempad Chemomet	acetona como lubrificante acetona como lubrificante sem lubrificante

E por fim, foi realizada a caracterização das propriedades elétricas por condutividade elétrica utilizando o condutímetro Sigmatest 2068 com sonda de 14 mm de diâmetro e frequência de 60 kHz, e das propriedades mecânicas por dureza Vickers com carga de 5 kgf por 10s e fractografia.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os pós de partida apresentaram os seguintes valores para diâmetro médio de partícula: cobre 39,86 µm; cromo 56,75 µm; prata 25,39 µm e alumina < 1 µm. Os resultados de microanálise EDS para os pós de cobre, prata e alumina foram adequados, para o pó de cromo indicou impurezas de alumínio, ferro e cobre (previstas pelo fabricante) e de cálcio (não prevista, porém com baixa porcentagem 0,53%massa).

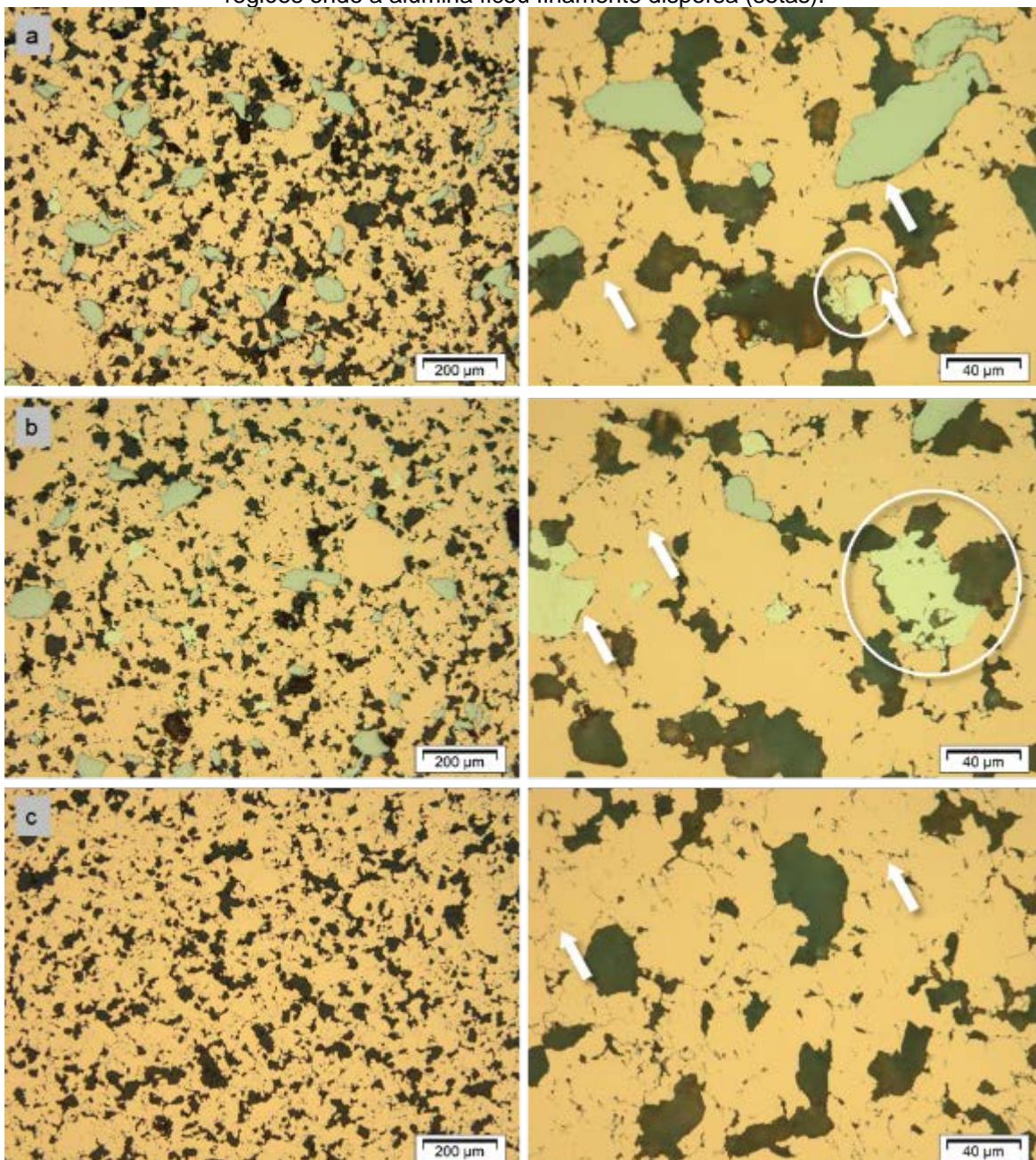
Na Figura 1 são apresentadas as imagens de MO da microestrutura de uma amostra do compósito a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal. Os compósitos apresentaram microestrutura com boa densificação das partículas de cobre e distribuição homogênea da alumina (em preto) na matriz. Para as amostras A848 e A488, o cromo (em cinza) apresentou regiões da ordem 100 µm de diâmetro parcialmente distribuído na matriz, a prata (em bege) apresentou regiões da ordem de 20 µm (indicadas pelas setas) e regiões menores difíceis de serem visualizadas nas imagens de MO.

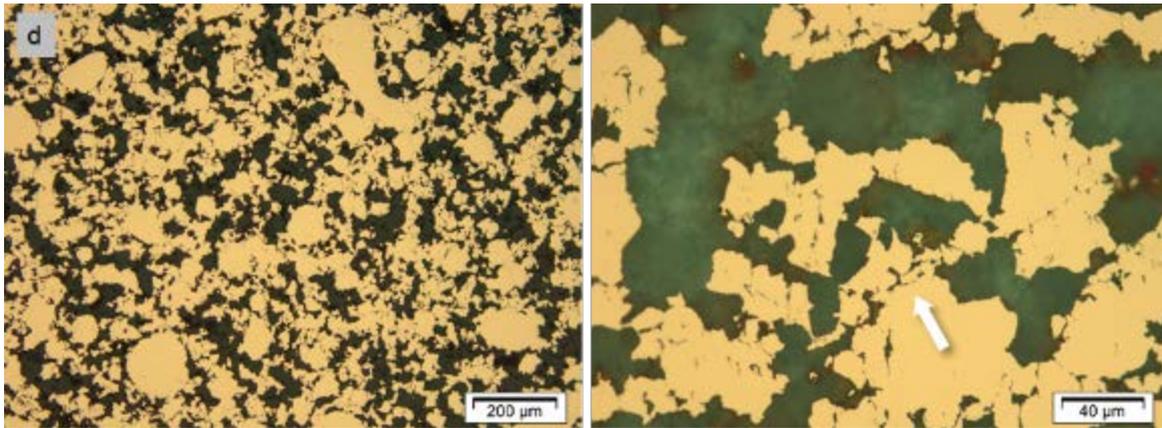
Há poucas regiões onde a alumina ficou finamente dispersas nos contornos de grão do cobre, cromo ou prata, indicadas pelas setas da Figura 1. Predominantemente a alumina formou regiões aglomeradas, uma vez que as partículas do pó eram nanométricas e estão apresentando regiões de até cerca de

40 µm de diâmetro (ou até maior do que isso no caso do compósito A20). Outros trabalhos também observaram esse comportamento, tendência a aglomerar, em compósitos Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtendo microestrutura similar e com a mesma ordem de grandeza da fase de alumina (ZAWRAH et al., 2013; YOUSIF et al., 2003; MOUSTAFA et al., 2002).

**Figura 1 – Imagem de MO dos compósitos a) A848, b) A488, c) A8 e d) A20 na direção normal. Como polida**

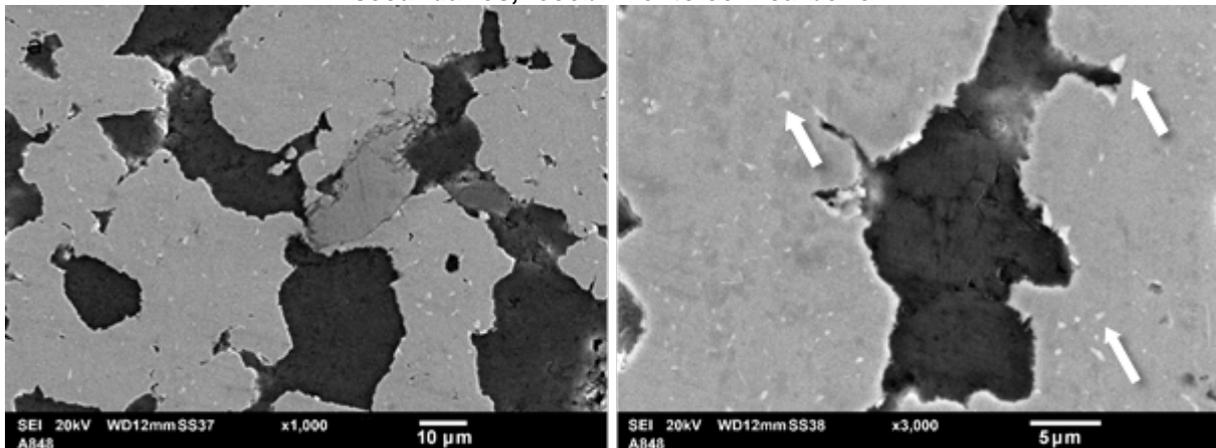
Microestrutura com boa densificação das partículas de cobre e distribuição homogênea alumina na matriz. A alumina (em preto) ficou predominantemente aglomerada formando regiões de até 20 µm de diâmetro. O cromo (em cinza) ficou grosseiramente disperso na matriz devido ao tamanho de partícula. Em destaque, as partículas maiores de prata cercadas por fase de alumina (círculo) e as regiões onde a alumina ficou finamente dispersa (setas).





Na Figura 2 são apresentadas as imagens de MEV da microestrutura de uma amostra do compósito A848 na direção normal. Com maiores aumentos é possível confirmar a boa densificação da amostra e observar a boa adesão entre todas as fases. Devido ao maior aumento e ao contraste entre as fases, é possível observar também as regiões menores de prata da ordem de até 5 µm (regiões mais claras indicadas pelas setas), que estão distribuídas por toda a matriz de cobre.

**Figura 2 – Imagem de MEV do compósito A848 na direção normal. Como polida, elétrons secundários, recobrimento com carbono**



Microestrutura com boa densificação e boa adesão entre as partículas. Em destaque, fase de prata dispersa na matriz de cobre (setas) e buracos nos aglomerados de alumina (círculos).

Segundo o diagrama de fase Cu-Ag, o limite de solubilidade da prata no cobre é cerca de 8% massa à 779°C. As microestruturas observadas para as amostras com 4% e 8% de Ag (A848 e A888) sugerem que a prata, em sua maioria, se solubilizou no cobre e precipitou durante o resfriamento lento. Segundo ZHAO et al. (2016), trabalhos anteriores observaram que o fenômeno da precipitação não depende apenas da porcentagem de prata na liga, mas também na porcentagem de terceiros

elementos e que, ligas Cu-24%Ag, apresentaram precipitados dispersos no interior dos grãos (conforme os observados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**). BERA et al (2012) também observaram em liga Cu-4,5%Cr-3%Ag formação de fase de prata em matriz de cobre muito similar a essa.

A oxidação do cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a altas temperatura é um fenômeno bem comum de ocorrer e tem sido relatado por diversos autores, no entanto, os resultados de microanálise EDS e os difratogramas não indicaram nenhuma contaminação nem oxidação das amostras.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de condutividade elétrica de cada compósito e da amostra padrão de cobre (processada sob as mesmas condições). O compósito que apresentou maior valor de condutividade foi o de cobre com 8% de material cerâmico (A8), as amostras dos compósitos que contêm mais prata do que cromo (A488) apresentaram condutividade elétrica um pouco maior do que as dos compósitos que contêm mais cromo do que prata (A848). Já o compósito com maior concentração de material cerâmico (A20) apresentou condutividade elétrica bem inferior.

A amostra de cobre puro teve condutividade de 74 %IACS, valor um pouco abaixo do esperado. Foi realizado também a medida de condutividade elétrica em amostra de cobre puro fundido (com mesmo equipamento e parâmetros das amostras de cobre e dos compósitos) e foi obtida condutividade de 99 %IACS. Isso sugere que há uma perda de condutividade elétrica de cerca de 25% que é intrínseca do processamento.

Apesar disso, os valores estão adequados e de acordo com os encontrados em trabalhos anteriores com compósitos à base de cobre (RAJKOVIC et al., 2010; BERA et al., 2012; LU et al., 2015).

Tabela 3 – Condutividade elétrica absoluta e relativa de cada compósito

	Condutividade (%IACS)	Condutividade relativa (%) <sup>1</sup>
COBRE	74	–
A848	34 ± 2	46
A488	36 ± 1	48
A8	40 ± 4	54
A20	20,3 ± 0,5	27

<sup>1</sup>Em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.

Na Tabela 4 são apresentados os valores de dureza Vickers de cada compósito e da amostra padrão de cobre (processada sob as mesmas condições). Comparando a segunda coluna da Tabela 4 (“Diagonal da indentação”) com as imagens de MO apresentadas anteriormente, é possível observar que as indentações, e portanto as medidas de dureza, contemplaram matriz e reforço concomitantemente.

O acréscimo da fase cerâmica aumentou em mais de 2x a dureza do cobre, pois, a alumina é inerentemente mais dura. Aumentando a porcentagem do reforço cerâmico de 8% (A8) para 20% (A20) a dureza aumenta de 63 HV para 72 HV. O aumento da dureza com o aumento da porcentagem de cerâmico é um indicativo de boa adesão física entre as fases metal-cerâmico (DAOUSHB et al., 2009; PANDA et al., 2014).

Tabela 4 – Dureza Vickers absoluta e relativa de cada compósito

	Diagonal da indentação ( $\mu\text{m}$ )	Dureza ( $\text{HV}_5$ )	Dureza ( $\text{MPa}$ )	Dureza relativa (%) <sup>1</sup>
COBRE	431	30	295	–
A848	$361 \pm 4$	$71 \pm 1$	$700 \pm 14$	238
A488	$386 \pm 5$	$62 \pm 2$	$611 \pm 16$	207
A8	$385 \pm 8$	$63 \pm 3$	$617 \pm 26$	209
A20	$359 \pm 4$	$72 \pm 1$	$707 \pm 13$	240

<sup>1</sup>Em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.

<sup>2</sup>Em  $\text{HV}_3$ .

## CONCLUSÕES

Os compósitos à base de cobre e ligas de Cu-Cr-Ag reforçados com alumina foram processados por metalurgia do pó e tiveram suas microestruturas e propriedades estudadas, as conclusões são as seguintes:

- Os pós de cobre, prata e alumina tinham morfologia, composição e tamanhos de partículas adequados para o processamento das amostras. O pó de cromo continha algumas impurezas e o peneiramento não diminuiu suficientemente o tamanho de partícula.
- Os compósitos processados por metalurgia do pó convencional (mistura, compactação e sinterização) apresentaram superfície livre de oxidação.

- Foi observada microestrutura com boa densificação da matriz, baixa porosidade e boa adesão entre as fases. A fase de cromo permaneceu com a mesma ordem de grandeza das partículas do pó de cromo (até ~100  $\mu\text{m}$  de diâmetro) formando na microestrutura algumas regiões aglomeradas. A prata se solubilizou no cobre e formou precipitados (~1  $\mu\text{m}$ ) que ficaram homogeneamente dispersos na matriz. E a fase de alumina formou regiões aglomeradas.

- Os valores de condutividade elétrica obtidos estão entre 20 e 40 %IACS, porém chegam a 27% e 54% em relação à amostra de cobre puro processada sob as mesmas condições.

- Os valores de dureza Vickers estão entre 62 e 72  $\text{HV}_5$ , que representam 207% e 240% da dureza da amostra de cobre puro.

- Os estudos sugeriram que, do ponto de vista econômico, de produção e de propriedades, o compósito A8 é o mais promissor.