

ISRAEL GARCIA CHAGAS

**PRODUÇÃO DE ELETRODOS DE COBRE-TUNGSTÊNIO POR
METALURGIA DO PÓ PARA BRASAGEM DE CONTATOS
ELÉTRICOS**

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

ISRAEL GARCIA CHAGAS

**PRODUÇÃO DE ELETRODOS DE COBRE-TUNGSTÊNIO POR
METALURGIA DO PÓ PARA BRASAGEM DE CONTATOS
ELÉTRICOS**

Monografia apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do diploma de
Engenharia Metalúrgica.

Orientador:

Prof. Dr. Fernando J. G. Landgraf

São Paulo

2017

RESUMO

Um compósito é a união de dois materiais que não possuem solubilidade nem reagem quimicamente entre si, resultando em características mecânicas intermediárias entre os materiais que foram misturados. Na indústria da metalurgia do pó, realizam-se usualmente misturas de materiais condutores com materiais refratários, de modo a se obter compósitos condutores, mas que resistem a altas tensões e altas correntes. Para produção de contatos elétricos, um compósito feito de prata e carbetto de tungstênio é brasado numa base de cobre puro. Essa brasagem é realizada comercialmente de várias formas, como por indução, com auxílio de um maçarico, num forno, ou por resistência elétrica. Nessa última, são utilizados para a brasagem compósitos de cobre e tungstênio como eletrodos, de forma a oferecer calor suficiente para que ocorra a brasagem. Esses eletrodos são produzidos por metalurgia do pó, através da rota de prensagem-sinterização-infiltração. Para isso, podem ser utilizados diferentes teores de cobre na mistura de cobre e tungstênio.

O presente trabalho tem como objetivo estudar características metalúrgicas de eletrodos de cobre e tungstênio utilizados na brasagem por resistência elétrica de pastilhas de prata e tungstênio numa base de cobre puro. Foram produzidos 9 eletrodos de cada uma das seguintes composições: 20% cobre e 80% tungstênio, 25% cobre e 75% tungstênio, 30% cobre e 70% tungstênio, 35% cobre e 65% tungstênio, 40% cobre e 60% tungstênio e 50% cobre e 50% tungstênio. Foram realizadas microscopias ópticas e eletrônicas de varredura, de modo a verificar características típicas de produtos obtidos via metalurgia do pó, como a formação de pescoços entre partículas. Além disso, foram analisadas as contrações volumétricas de cada uma das composições após as etapas de sinterização e infiltração, chegando-se a valores de contrações mais elevados para maiores teores de cobre, sugerindo o auxílio da concentração desse elemento na sinterização em fase líquida do compósito. As medições de dureza e de densidade corresponderam à regra das misturas, aplicável para compósitos. No entanto, as densidades diferiram nos dois métodos utilizados para medição (método direto e método de Arquimedes), abrindo possibilidades para estudos futuros comprovarem qual método é o mais

preciso. Foram realizadas também análises de porosidade, através de *software* de microscopia e através da estimativa da quantidade de vazios, feita pela comparação da densidade teórica com as densidades medidas pelo método direto e pelo método de Arquimedes. Como as densidades já haviam diferido entre os métodos, os valores de porosidade também diferiram. No entanto, os valores de porosidade encontrados via *software* se assemelharam bastante das porosidades encontradas pelo método de Arquimedes. Todos os eletrodos resultaram em bons resultados na brasagem.

ABSTRACT

Composites are made by the mixture of two materials that does not have any solubility between them, resulting in intermediate mechanical characteristics. In the powder metallurgy industry, it is common the mixture of a powder from a conductor metal with the powder of a refractory metal. This mixture is made to obtain composites with good electrical conductivity combined with good resistance to high currents and voltage. For electrical contacts, a composite made of silver and tungsten is brazed in a pure copper base. This brazing is usually made by induction, by torch, in a furnace or by resistance brazing. In this last method, a composite made of copper and tungsten is used to provide the required heat to perform the brazing. This composite is called electrode, and it is produced by a pressing-sintering-infiltration powder metallurgy route. Different concentrations of copper and tungsten can be used.

The present work was carried out in order to study metallurgical characteristics of copper tungsten electrodes used in commercial brazing process. Nine electrodes of each of the following composition were made: 20% copper and 80% tungsten, 25% copper and 75% tungsten, 30% copper and 70% tungsten, 35% copper and 75% tungsten, 40% copper and 60% tungsten and 50% copper and 50% tungsten. Several optical and scanning electron microscopies were made to analyze typical characteristics of products made by powder metallurgy, such as neck formation between particles. Besides, volumetric contraction was analyzed after sintering and infiltration, and more densification was seen for more copper concentration, suggesting liquid infiltration in the process. Density and hardness measurements was according the rule of mixture for composites. However, density values obtained by the direct method and by the Archimedes method was different, suggesting the need of further studies to verify the more accurate method. Porosity analysis was made with the aid of a software, and by comparison with the densities found before. As the densities were different, porosity found was also different for each method, although values found by Archimedes method were very close from those found with the aid of the software. All electrodes had good behavior during brazing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Esquema simplificado da brasagem por resistencia elétrica	2
Figura 2: Os pontos representam moléculas em um fluido e as setas as forças coesivas resultantes de sua interação com outras moléculas. Na superfície do líquido as moléculas apresentam menos energia coesiva devido à menor quantidade de moléculas vizinhas [3].....	3
Figura 3: Relação entre as tensões superficiais presentes no contato de um líquido com um sólido. φ = ângulo de contato entre líquido e sólido; σ_{SG} = Tensão superficial entre sólido e gás; σ_{SL} = Tensão superficial entre sólido e líquido; σ_{LG} = Tensão superficial entre líquido e gás.....	4
Figura 4: Efeito do ataque em sal de NaNO_2 fundido no espalhamento de ligas de metal de adição. Adaptado de [5].....	5
Figura 5: Exemplo de (a) molhamento do metal de adição no metal de base e (b) não molhamento. Adaptado de [4]	6
Figura 6: A perturbação causada por um pequeno objeto (a) ou uma parede (b) num líquido se manifesta por uma distância $k - 1$, chamada de distância capilar [3]	7
Figura 7: Exemplo de um líquido em sucção num capilar, com altura de elevação Z (bom molhamento, $l > 0$) à esquerda, e um caso de não molhamento, à direita ($l < 0$).....	8
Figura 8: Efeito de diferentes tempos de mistura sobre o coeficiente de variabilidade, com diferentes tamanhos de partícula de Cu e Fe numa mistura de 90%Fe-10%Cu (a) Cu, 200 a 300 μm , Fe < 63 μm de partícula esférica (b) Cu 200 μm a 315 μm , Fe 100 μm a 200 μm de partícula esférica (c) Cu, 200 μm a 315 μm , Fe < 63 μm de formato irregular (d) Cu 200 μm a 315 μm , Fe 100 μm a 200 μm de formato irregular. Adaptado de [8].....	10
Figura 9: Sequência de enchimento. Adaptado de [11].....	12
Figura 10: distribuição de pressão num compactado cilíndrico de cobre, de três diferentes razões de altura/diâmetro. Apenas uma metade do cilindro é mostrada. Adaptado de [11]	13
Figura 11: Exemplo de compactação de ação dupla e formação de linha neutra	14

Figura 12: Sinterização por transporte superficial e sinterização por transporte volumétrico. Onde E-C: Evaporação- Condensação, VD: Difusão volumétrica, SD: Difusão superficial, PF: Difusão Plástica, GB: Difusão por contorno de grão. Adaptado de [6]	15
Figura 13: Temperatura de sinterização para diferentes esqueletos de tungstênio. Adaptado de [13].....	17
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura de uma conexão líquida entre duas partículas sólidas associadas à molhabilidade do líquido no sólido. [6] ..	18
Figura 15: Etapas da sinterização em fase líquida. Adaptado de [11].....	19
Figura 16: Efeito da concentração de alguns ativadores sobre a densidade teórica de amostras sinterizadas de Cu/W 10/90 (sinterização à 1300° por 1h em atmosfera de H ₂). Adaptado de [8]	20
Figura 17: Densidade das amostras de tungstênio após sinterização vs. percentual de níquel Adaptado de [17].....	21
Figura 18: Efeito de diversos teores de cobre em propriedades de sistemas cobre-tungstênio infiltrados e não infiltrados, com diferentes granulometrias de tungstênio. Adaptado de [8].....	24
Figura 19: Densidade infiltrada de compactos com diferentes granulometrias de pó de tungstênio.....	24
Figura 20: Relação entre as quantidades de ligações entre tungstênio e a densidade da peça infiltrada.....	25
Figura 21: Relação entre as quantidades de ligações entre tungstênio e resistividade	25
Figura 22: Anodo (superior) e catodo (inferior) de cobre após submissão a um arco elétrico, mostrando fusão localizada	28
Figura 23: Exemplos de conjuntos elétricos. Pastilha de prata brasada em base de cobre	29
Figura 24: Esquema representativo de um indutor para brasagem. Existe uma relação direta ente a corrente aplicada, I _c , e a corrente induzida no conjunto, I _i [4]	31
Figura 25: Esquema de funcionamento de um forno de brasagem. Adaptado de [4]	32
Figura 26: Esquema representativo de uma brasagem por por resistencia elétrica. Adaptado de [4]	34

Figura 27: Micrografia do eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque.	45
Figura 28: Micrografia do eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos	45
Figura 29: Micrografia do eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos	46
Figura 30: Micrografia do eletrodo de composição teórica 35% Cu - 65% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos	46
Figura 31: Micrografia do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque.	47
Figura 32: Micrografia do eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos. Seta azul indicando a fase de cobre	47
Figura 33: Micrografia do eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque.	48
Figura 34: Micrografia do eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos	48
Figura 35: Micrografia do eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos	49
Figura 36: Micrografia do eletrodo de composição teórica 35% Cu - 65% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos	49
Figura 37: Micrografia do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque.	50
Figura 38: Micrografia do eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Setas azuis indicando a fase de cobre.	50

Figura 39: Eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Círculos vermelhos indicando formação de pescoços	51
Figura 40: Eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Círculos vermelhos indicando formação de pescoços	52
Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W, utilizada para quantificação das fases. Áreas indicadas foram as regiões utilizadas para quantificação.....	53
Figura 42: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 41	53
Figura 43: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 41	54
Figura 44: Eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Círculo vermelho indicando formação de pescoços	55
Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, utilizada para quantificação das fases. Área indicada foi utilizada para quantificação.	56
Figura 46: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 45	56
Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, utilizada para quantificação das fases. Presença de aglomerado.	57
Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, utilizada para quantificação das fases. Áreas indicadas foram as regiões utilizadas para quantificação.....	58
Figura 49: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 48	58
Figura 50: Análise de EDS correspondente à área 2 da Figura 48	59
Figura 51: Gráfico da contração volumétrica (%) pelo teor teórico de Cobre (%) medida após o processo de sinterização. Barras verticais representam o desvio padrão.	61
Figura 52: Efeito do teor de cobre na contração de pó de W de 0,11 μ m, após sinterização nua taxa de aquecimento de 10°C/min em hidrogênio [15]	61
Figura 53: Gráfico da contração volumétrica (%) pelo teor teórico de Cobre (%) medida após o processo de infiltração. Barras verticais representam o desvio padrão.	63

Figura 54: Gráfico da densidade obtida pelo método direto pelo teor teórico de cobre	65
Figura 55: Gráfico obtido pelas medições de densidade pelo método de Arquimedes x Teor teórico de cobre	66
Figura 56: Gráfico comparativo com as medições de densidade pelo método direto, pelo método de Arquimedes e a densidade teórica	67
Figura 57: Porosidade num eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	68
Figura 58: Porosidade num eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	69
Figura 59: Porosidade num eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	69
Figura 60: Porosidade num eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	70
Figura 61: Porosidade num eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W. É possível verificar também a presença de aglomerados à direita do poro. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	70
Figura 62: Região do eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W com grande concentração de porosidade (poros indicados por círculos vermelhos). . Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	71
Figura 63: Porosidade num eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W. . Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.....	71
Figura 64: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W. 1,7% de porosidade	73
Figura 65: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W. 2,3% de porosidade	73
Figura 66: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W. 2,5% de porosidade	74
Figura 67: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 35% Cu - 65% W. 3,3% de porosidade	74
Figura 68: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W. 4,2% de porosidade	75
Figura 69: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W. 3,9% de porosidade	75

Figura 70: Porosidade calculada com auxílio do método de Arquimedes. Barras verticais representam o desvio padrão.....	77
Figura 71: Porosidade calculada com auxílio do método direto. Barras verticais representam o desvio padrão.....	78
Figura 72: Comparativo das porosidades encontradas pelos diversos métodos.	79
Figura 73: Gráfico da dureza em função do teor teórico de cobre. Barras verticais representam o desvio padrão.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos de brasagem e algumas características [4]	30
Tabela 2: Relações de tipos de metal e características da brasagem por imersão [26]	33
Tabela 3: Composição teórica final e composição inicial da mistura.....	38
Tabela 4: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 1 da Figura 41	53
Tabela 5: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 2 da Figura 41	54
Tabela 6: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 2 da Figura 45	56
Tabela 7: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 1 da Figura 48	58
Tabela 8: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 2 da Figura 48	59
Tabela 9: Percentuais de contração dos eletrodos após etapa de sinterização	60
Tabela 10: Percentuais de contração dos eletrodos após etapa de infiltração	62
Tabela 11: Valores de densidade obtidos pelo método direto. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.	64
Tabela 12: Valores de densidade obtidos pelo método de Arquimedes. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.	65
Tabela 13: Percentual de porosidade encontrada para cada teor de cobre, via software.....	76
Tabela 14: Porosidade calculada pelo método de Arquimedes. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.	76
Tabela 15: Porosidade calculada pelo método direto. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.	77
Tabela 16: Medições de dureza	79
Tabela 17: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a contração após a sinterização como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%.....	A

Tabela 18: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a contração após a infiltração como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%	B
Tabela 19: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a densidade calculada pelo método direto como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%	C
Tabela 20: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a densidade calculada pelo método de Arquimedes como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%	D
Tabela 21: Resultados da análise de variância (ANOVA) com dois fatores utilizando a densidade como variável dependente, e como fatores a concentração de cobre, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e o método de cálculo da densidade, com dois níveis (prático e Arquimedes), e nível de significância de 5%	E
Tabela 22: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a porosidade calculada pelo método de Arquimedes como variável dependente, e com a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%	F
Tabela 23: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a porosidade calculada pelo método direto como variável dependente, e com a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%	G
Tabela 24: Resultados da análise de variância (ANOVA) com dois fatores utilizando a densidade como variável dependente, e como fatores a concentração de cobre, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e o método de cálculo da densidade, com dois níveis (prático e Arquimedes), e nível de significância de 5%	H
Tabela 25: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a dureza como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%	I

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Princípios físicos	3
2.1.1	Tensão superficial.....	3
2.1.2	Molhamento	4
2.1.3	Capilaridade	6
2.1.4	Espalhamento.....	8
2.2	Produção de componentes por metalurgia do pó.....	9
2.2.1	Tratamentos pré-prensagem	9
2.2.2	Prensagem	11
2.2.3	Sinterização	14
2.2.3.1	Sinterização em fase líquida	17
2.2.3.2	Sinterização em fase líquida ativada.....	20
2.2.4	Porosidade	21
2.2.5	Infiltração	23
2.2.5.1	Tipos de infiltração	26
2.2.6	Conjuntos elétricos	27
2.3	Brasagem.....	29
2.3.1	Brasagem por indução.....	30
2.3.2	Brasagem por maçarico.....	31
2.3.3	Brasagem no forno	31
2.3.4	Brasagem por imersão	32
2.3.5	Brasagem por resistência elétrica.....	33
2.3.5.1	Tipos de eletrodos na brasagem por resistência elétrica	35
2.3.6	Tipos de metal de adição.....	36

3	OBJETIVOS	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Produção dos eletrodos	38
4.2	Caracterização	38
4.2.1	Microscopia óptica (luz refletida)	38
4.2.2	Microscopia eletrônica de varredura e EDS	39
4.3	Cálculo da contração volumétrica	39
4.4	Análise de densidade e porosidade	39
4.4.1	Método de Arquimedes.....	40
4.5	Medição de dureza.....	41
4.6	Brasagem dos contatos.....	41
4.7	Análises estatísticas.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Análises metalográficas	44
5.1.1	Metalografia Óptica.....	44
5.1.2	MEV e EDS	51
5.2	Contração Volumétrica.....	60
5.2.1	Contração na sinterização	60
5.2.2	Contração na infiltração	62
5.3	Análises de densidade	64
5.3.1	Densidade pelo método direto	64
5.3.2	Densidade pelo método de Arquimedes	65
5.3.3	Comparação dos métodos de medição de densidade.....	66
5.4	Porosidade	67
5.4.1	Porosidade no Microscópio Eletrônico de Varredura	67
5.4.2	Quantificação de porosidade	72
5.4.2.1	Quantificação via software	72

5.4.2.2	Quantificação pela densidade teórica	76
5.4.2.3	Comparação dos métodos de cálculo das porosidades	78
5.5	Dureza x Teor de cobre.....	79
5.6	Teste da talhadeira.....	80
6	CONCLUSÕES.....	81
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
8	ANEXO I: TABELAS ANOVA E ESTATÍSTICAS	A

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho de formatura consiste em estudar propriedades e características produtivas de eletrodos cilíndricos de diferentes proporções de cobre e tungstênio em sua composição, produzidos por metalurgia do pó. O trabalho foi executado durante o estágio do autor na empresa Umicore, uma multinacional belga referência em produção de componentes elétricos de metais preciosos. A empresa atua numa gama vasta de mercado, com foco em inovação, sustentabilidade e reciclagem, seguindo o valor *Materials for a better life* ("materiais para uma vida melhor"). A planta de Guarulhos, onde o presente autor realizou o estágio, faz parte da unidade de negócios Materiais Técnicos (TM). Segundo o *website* da empresa: "A Unidade de Materiais Técnicos da Umicore desenvolve, a partir de ligas de metais preciosos, soldas especiais que atendem a indústria de refrigeração, de ferramentas, eletro-eletrônico, geração/transmissão de energia, de componentes de controle e automação". [1]

Os eletrodos são produzidos na própria empresa via metalurgia do pó, através da rota de prensagem-sinterização-infiltração, já bem consolidada no mercado para esse tipo de liga [2], e são utilizados internamente para um processo de brasagem por resistência elétrica. Durante o processo, uma corrente elétrica atravessa um conjunto para realizar a brasagem de uma pastilha de Ag/WC (também produzida na empresa) numa base de cobre. Um esquema simplificado do processo está mostrado na Figura 1.

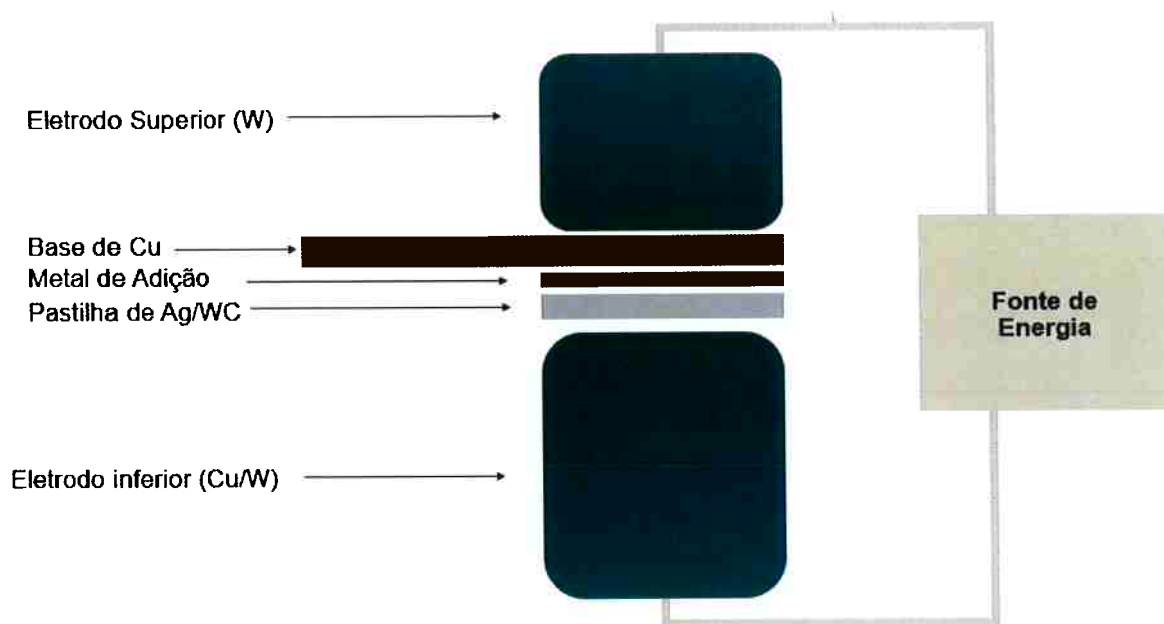


Figura 1: Esquema simplificado da brasagem por resistência elétrica

A corrente atravessa o conjunto através dos eletrodos (superior, de tungstênio puro, e inferior, de cobre-tungstênio, alvo do presente trabalho), e eleva a temperatura do conjunto através de efeito Joule, devido à alta resistividade do tungstênio. Durante o processo de brasagem, caso a temperatura atingida seja muito alta, ocorre o escorrimento do metal de adição pela base, chegando até o eletrodo. Uma das consequências desse problema é que conjuntos brasados posteriormente podem ser danificados, inviabilizando a venda para o cliente, e tornando necessário uma usinagem da face do eletrodo, aumentando o custo para empresa e reduzindo a vida útil do eletrodo. A princípio, o escopo do trabalho de formatura era analisar a vida útil dos eletrodos, variando a composição de cobre, de modo a se encontrar uma composição ótima que reduzisse o problema supracitado. No entanto, todas as composições exibiram bom comportamento durante a brasagem, sendo desnecessária a usinagem e permitindo o uso desses eletrodos por períodos de tempo da ordem de meses. Sendo assim, o trabalho será focado nas características metalográficas inerentes ao processo de produção por metalurgia do pó, como cálculo de porosidade, densidade, contração volumétrica e análises de microscopia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Princípios físicos

Para a correta compreensão de diversos fenômenos metalúrgicos, como é o caso da sinterização em fase líquida, infiltração de esqueletos porosos produzidos por metalurgia do pó e brasagem, faz-se necessária a compreensão de alguns princípios físicos relevantes, como a tensão superficial, molhamento, capilaridade e espalhamento.

2.1.1 Tensão superficial

Moléculas de um fluido possuem forças de coesão entre si. Enquanto as moléculas que se encontram no interior de um líquido são atraídas por todas aquelas ao seu redor, as que se encontram na superfície apresentam menos energia coesiva devido à menor quantidade de moléculas vizinhas para interagir. Portanto, o estado energético é desfavorável na superfície, pois a resultante de forças coesivas nessas moléculas é diferente de zero, como mostrado na Figura 2.

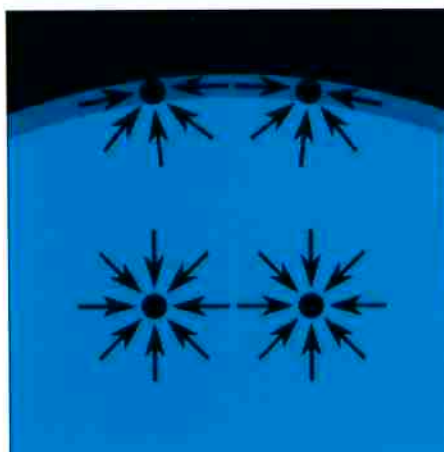


Figura 2: Os pontos representam moléculas em um fluido e as setas as forças coesivas resultantes de sua interação com outras moléculas. Na superfície do líquido as moléculas apresentam menos energia coesiva devido à menor quantidade de moléculas vizinhas [3]

Assim, a tensão superficial pode ser definida como a energia que deve ser fornecida para aumentar a área de superfície de um fluido em uma unidade. [3] Essa propriedade pode também ser definida como uma força por unidade de comprimento, adotando como unidade no sistema internacional o N/m, de acordo com a seguinte equação:

$$\sigma = FL^{-1}$$

Equação 1

onde F é a força necessária para impedir o deslizamento de um objeto de comprimento L sobre um líquido.

A tensão superficial é uma propriedade que influencia a maneira como fluidos se comportam durante alguns processos metalúrgicos, influenciando propriedades físicas dos metais quando na fase líquida, como a capilaridade, molhamento e espalhamento. [4]

:

2.1.2 Molhamento

O molhamento se refere ao estudo de como um líquido se comporta ao ser depositado num sólido. O molhamento ocorre quando o ângulo de contato φ entre o líquido e o sólido é menor que 90° , ou seja, a tensão sólido-vapor σ_{SG} é maior que a tensão sólido-líquido σ_{SL} . As tensões atuantes no líquido depositado sobre um sólido são mostradas na Figura 3.

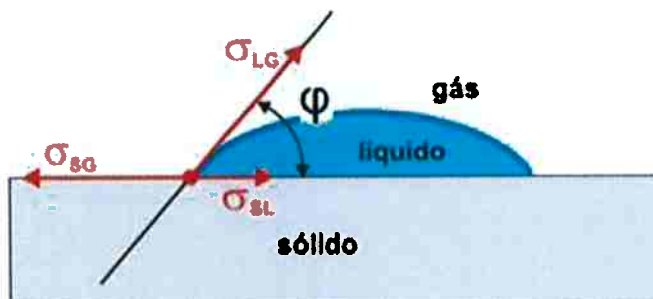


Figura 3: Relação entre as tensões superficiais presentes no contato de um líquido com um sólido. φ = ângulo de contato entre líquido e sólido; σ_{SG} = Tensão superficial entre sólido e gás; σ_{SL} = Tensão superficial entre sólido e líquido; σ_{LG} = Tensão superficial entre líquido e gás.

Para calcular o ângulo de contato, deve-se fazer um balanço de forças atuantes na linha de contato, igualando sua soma a zero. As forças normalizadas para uma unidade de comprimento correspondem às tensões superficiais entre sólido, líquido e ar. Assim, obtém-se a relação de Young, expressa por:

$$\sigma_{LG} \cos \varphi = \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$$

Equação 2

onde σ_{SG} , σ_{SL} e σ_{LG} são respectivamente as tensões superficiais entre sólido e ar, sólido e líquido e líquido e ar.

No contexto da brasagem, por exemplo, molhamento implica que o metal de adição, quando fundido, espalha ou não na base sólida. É muito importante no processo que a superfície esteja livre de camadas de óxidos, impurezas e contaminantes que inibem o molhamento. Okamoto *et al* [5] discutem a importância da molhabilidade entre a liga de brasagem e pastilhas de Prata-Tungstênio e Cobre-Tungstênio, e analisam a melhoria no espalhamento da liga de brasagem através de tratamento da pastilha com sais de NaNO_2 fundido. Em seu trabalho, os autores concluem que o ataque com o sal fundido melhora o espalhamento da liga de brasagem, como mostrado na Figura 4.

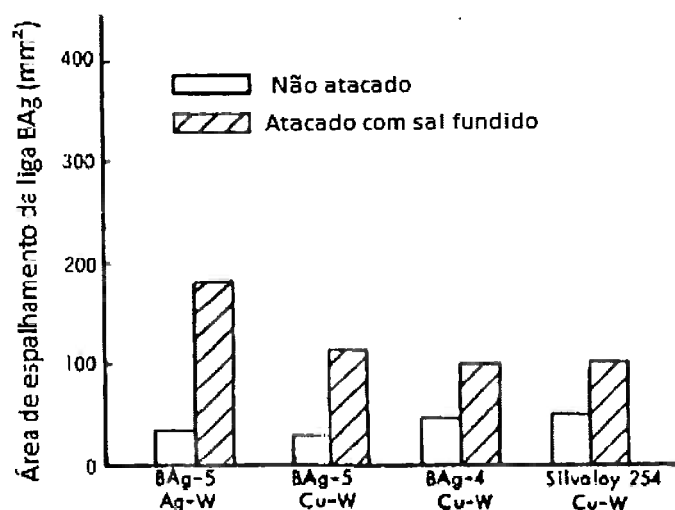


Figura 4: Efeito do ataque em sal de NaNO_2 fundido no espalhamento de ligas de metal de adição. Adaptado de [5]

A molhabilidade se relaciona à capacidade do metal de adição quando líquido de aderir ao metal no estado sólido, e de criar uma ligação forte com este quando resfriado. Portanto, a molhabilidade depende tanto das características do metal líquido de adição quanto da interação deste com o sólido. No caso da Figura 5, o maior molhamento indica que a brasagem será melhor. [4]

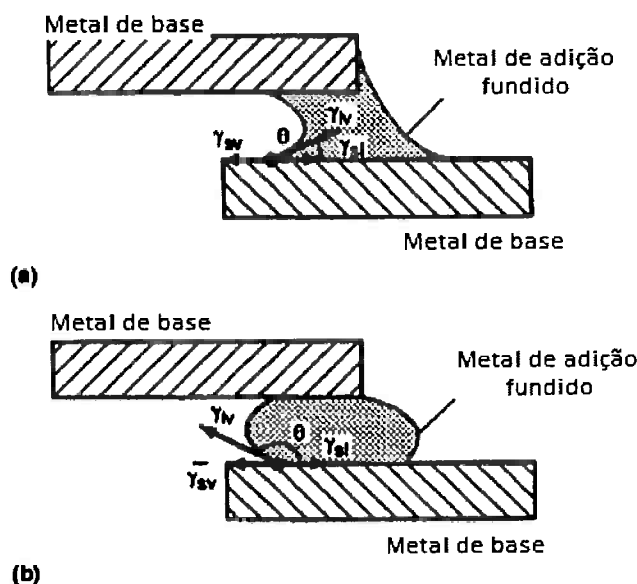


Figura 5: Exemplo de (a) molhamento do metal de adição no metal de base e (b) não molhamento. Adaptado de [4]

2.1.3 Capilaridade

A capilaridade é a força física que controla a ação de líquidos quando confinados entre superfícies sólidas estreitas, devido à atração relativa das moléculas de um líquido entre si e com as moléculas do sólido. Essa propriedade permite que líquidos se movam até mesmo contra a gravidade através de pequenos espaços, como em tubos ou poros muito finos, por exemplo. A distância k^{-1} , denominada distância capilar, define um limite a partir do qual a gravidade (g) se torna importante para o deslocamento de um líquido de densidade ρ , e é expressa pela seguinte equação:

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad \text{Equação 3}$$

Portanto, a perturbação induzida numa superfície ao se colocar sobre ela um pequeno objeto se manifesta por uma distância k^{-1} (Figura 6a). Próximo a uma parede vertical, a superfície do líquido se torna curvada e sobe a uma altura $z(x)$. [3]

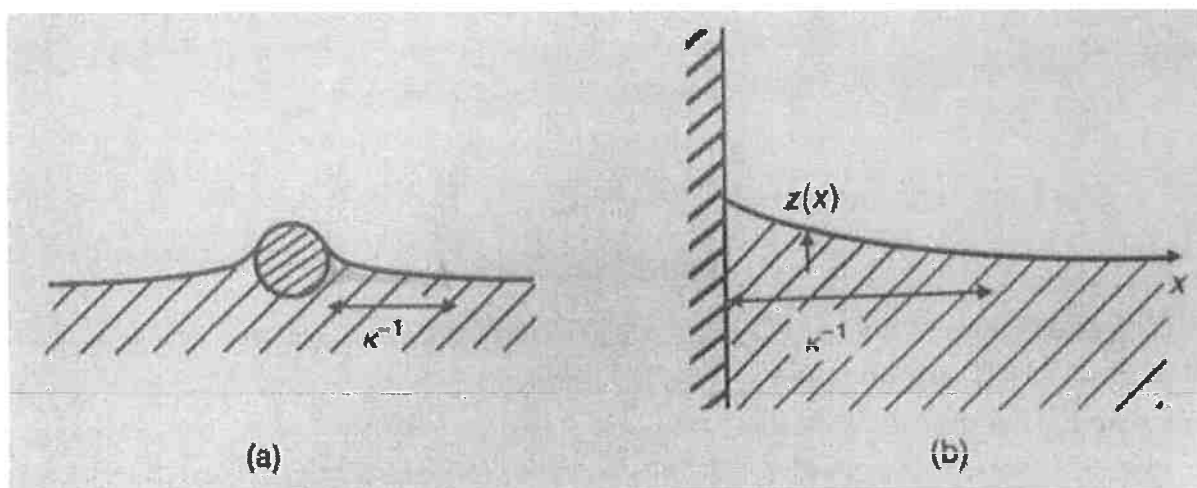


Figura 6: A perturbação causada por um pequeno objeto (a) ou uma parede (b) num líquido se manifesta por uma distância k^{-1} , chamada de distância capilar [3]

A região curvada da superfície de um líquido molhante (que apresenta $\varphi < 90^\circ$) próxima às paredes de um recipiente é chamada de menisco. A forma do menisco é determinada pelo equilíbrio entre forças gravitacionais e capilares, sendo as últimas relacionadas à curvatura do líquido.

Quando o menisco se encontra numa altura z acima do banho, como indicado na Figura 7, diz-se que o líquido se encontra sob sucção, de maneira que a curvatura do menisco é negativa, ou seja, tem o formato de uma parábola voltada para cima.

O tamanho do menisco é, em geral, a distância capilar k^{-1} ou, caso seja menor que k^{-1} , o raio do recipiente onde o líquido se encontra.

A subida de um líquido através de um tubo ocorre se a energia superficial do tubo seco é maior do que a energia superficial quando este está molhado. Portanto, a subida do líquido depende do parâmetro de embebição I :

$$I = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \quad \text{Equação 4}$$

Quando I apresenta valor positivo, observa-se a subida do líquido ou embebição no caso de materiais porosos. Quando I é negativo, o líquido desce no tubo.

A altura de elevação capilar H (ou altura de Jurin [3]) pode ser descrita como

$$H = \frac{2\sigma \cos \varphi}{\rho g r} \quad \text{Equação 5}$$

e é uma simplificação do balanço entre o ganho de energia superficial e o aumento de energia potencial gravitacional que ocorrem em uma coluna de líquido.

Os processos de molhamento e capilaridade podem ser melhor entendidos com auxílio da Figura 7. Um tubo de diâmetro fino é introduzido no líquido cuja capilaridade deseja ser estudada. Caso a força de adesão entre sólido e líquido seja maior do que a força coesiva do líquido, diz-se que ocorreu o molhamento (e o líquido será “sugado” por capilaridade).

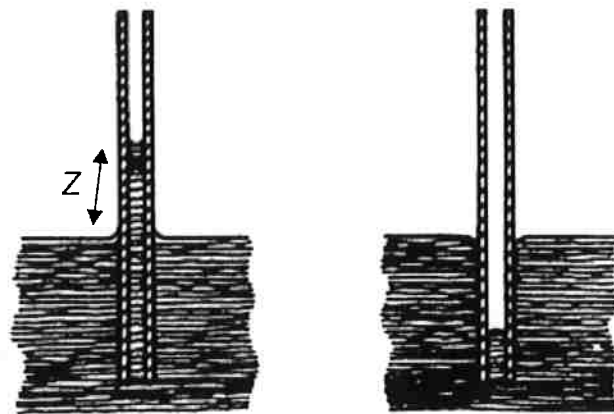


Figura 7: Exemplo de um líquido em sucção num capilar, com altura de elevação Z (bom molhamento, $\theta > 0$) à esquerda, e um caso de não molhamento, à direita ($\theta < 0$).

2.1.4 Espalhamento

O espalhamento é uma medida da diferença de energia superficial do substrato seco e molhado, ou seja, mede a afinidade de um líquido com o sólido sobre o qual é depositado. Pode-se afirmar também que espalhamento é o processo cinético associado ao fenômeno do molhamento. [6] Quando há forte afinidade entre o líquido e o sólido ocorre o chamado regime de molhamento total, no qual o líquido se espalha completamente sobre o substrato de maneira a diminuir sua energia superficial. Quando a afinidade entre sólido e líquido é fraca o regime de molhamento é parcial, de maneira que as gotas formam uma membrana esférica que apresenta um ângulo de contato, como demonstrado na Figura 3 da seção 2.1.2.

O parâmetro de espalhamento S quantifica o regime de molhamento, e é expresso pela fórmula

$$S = \sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LG})$$

Equação 6

Sendo σ_{SG} = Tensão superficial entre sólido e gás; σ_{SL} = Tensão superficial entre sólido e líquido; σ_{LG} = Tensão superficial entre líquido e gás

Em outras palavras, o espalhamento de um líquido sobre o sólido está associado à uma baixa energia de interface para σ_{SL} e σ_{LG} quando comparado com σ_{SG} . [6],[7]

2.2 Produção de componentes por metalurgia do pó

A produção de componentes por metalurgia do pó fornece vantagens financeiras e tecnológicas quando comparadas a técnicas tradicionais, como fundição e processos de conformação metálica. Componentes elétricos, como as pastilhas de contatos elétricos e eletrodos para brasagem por resistência elétrica, são especificamente produzidos a partir de metalurgia do pó devido à facilidade que esse processo oferece em unir um metal altamente condutor de baixo ponto de fusão (como o cobre ou a prata), com metais que vão resistir a altas temperaturas quando o componente estiver em uso (como o tungstênio). Diferentemente dos metais condutores, como o cobre e a prata, o tungstênio tem alto ponto de fusão, alta dureza e alta resistência ao desgaste elétrico, tendo, no entanto, baixa usinabilidade, alta resistividade e baixa resistência à oxidação. [8]

Ligas são definidas quando dois ou mais elementos possuem solubilidade e realizam arranjo estrutural entre si, caracterizando a formação de fases e, conseqüentemente, um diagrama de fases. Para os casos onde isso não ocorre, como é o caso do cobre associado ao tungstênio, a mistura é chamada de compósito. [8],[9]

2.2.1 Tratamentos pré-prensagem

Normalmente, os pós metálicos produzidos são comercializados com granulometrias baixas e heterogêneas, proveniente do respectivo processo produtivo, e muitas vezes apresentam variações de lote para lote. Além disso, ao

misturar-se dois tipos de pó para prensagem, usualmente esses pós também terão diferentes granulometrias. Assim, tratamentos pré-prensagem se tornam necessários, seja para um melhor ajuste na distribuição das partículas, melhor escoabilidade do pó ou redução de poeiras e perdas durante o processo produtivo.

Um dos tratamentos possíveis é a classificação através do peneiramento do pó, de forma a separar as diferentes granulometrias encontradas e utilizar-se somente as granulometrias desejadas. No entanto, esse processo nem sempre é aplicável, devido à necessidade, muitas vezes, de peneiras muito finas. Segregação dos pós pode ocorrer também quando esses são submetidos à vibração. No entanto, nem sempre essa separação é desejada, como é o caso de segregação durante o transporte. Para a prensagem dos pós, o que ocorre em muitos casos é a prévia mistura, pois assim apresentarão melhor compressibilidade e muitas vezes podem trazer melhor densificação na sinterização, como nos casos de misturas feitas visando sinterização em fase líquida. É necessário então que a mistura induza o máximo de homogeneidade possível e, nesse aspecto, é importante notar que, em alguns casos, caso a mistura ocorra num tempo muito grande, segregação começa a ocorrer. Na Figura 8 menores coeficientes de variabilidade representam melhores qualidades de mistura dos pós.

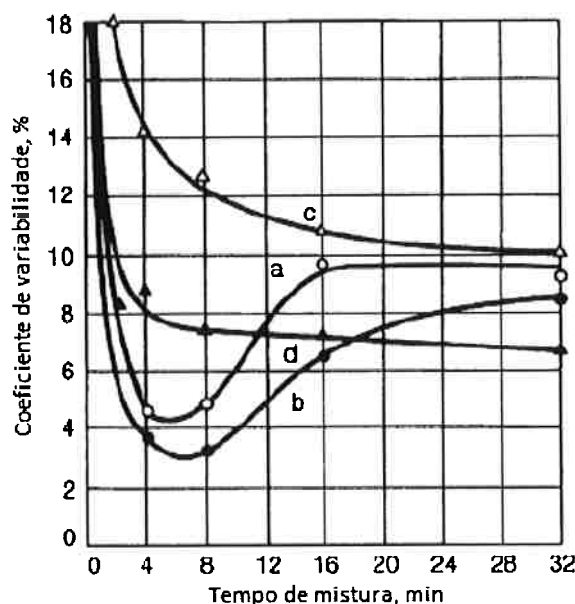


Figura 8: Efeito de diferentes tempos de mistura sobre o coeficiente de variabilidade, com diferentes tamanhos de partícula de Cu e Fe numa mistura de 90%Fe-10%Cu (a) Cu, 200 a 300 μm , Fe < 63 μm de partícula esférica (b) Cu 200 μm a 315 μm , Fe 100 μm a 200 μm de partícula

esférica (c) Cu, 200 μm a 315 μm , Fe < 63 μm de formato irregular (d) Cu 200 μm a 315 μm , Fe 100 μm a 200 μm de formato irregular. Adaptado de [8]

Outro tratamento possível é o aquecimento da mistura numa atmosfera redutora, de modo a formar uma pré-sinterização dos pós e posterior moagem, obtendo-se assim aglomerados dos componentes presentes. Nesse processo, é importante que a sinterização seja controlada para obtenção das características desejadas, que podem incluir alta compressibilidade da mistura, aumento da resistência a verde e melhora da homogeneização dos pós. Nesses casos, muitas vezes é utilizado a adição de um produto químico auxiliar, denominado aglomerante. Esse processo pode ser chamado também de granulação. [10]

A lubrificação também é essencial no processo de metalurgia do pó. Durante a prensagem, ocorre atrito entre o pó e a ferramenta de prensagem, como será explicado mais adiante, o que causa desgaste de ferramental e a necessidade de altas pressões de prensagem.

2.2.2 Prensagem

Para a obtenção de um componente, o pó precisa ser compactado em uma matriz de modo a se atingir a forma desejada. A pressão aplicada no pó aumenta sua densidade e deverá ser suficiente para que o componente assuma forma e dimensões desejadas e possa ser manuseado sem que se quebre. A resistência mecânica do componente após prensagem (e antes da sinterização) é denominada resistência a verde, e sua densidade é chamada densidade verde. O que ocorre inicialmente na aplicação de pressão no pó solto é um maior empacotamento das partículas e redução dos espaços vazios. O aumento contínuo da pressão aplicada no pó leva à uma redução da quantidade de poros e a pressão localizada causa deformação plástica onde as partículas estão em contato, aumentando a dureza e permitindo que mais partículas entrem em contato umas com as outras. Com mais partículas em contato, mais deformação plástica ocorre nos contatos, até que com suficiente pressurização todo componente se torna encruado e, consequentemente, ganhos na densidade a verde irão requerer mais energia da fonte aplicadora de pressão. Durante a deformação, ocorre soldagem a frio entre as partículas, aumentando ainda mais a resistência a verde do material. Uma densidade de compactação maior facilita a formação da soldagem a frio. [11]

O processo convencional de compactação do pó é feito com uso de um equipamento de prensagem, no qual a quantidade de pó desejada é alimentada numa cavidade e a ação de um punção fornece a pressão necessária para compactação. Uma imagem esquemática do processo é mostrada na Figura 9.

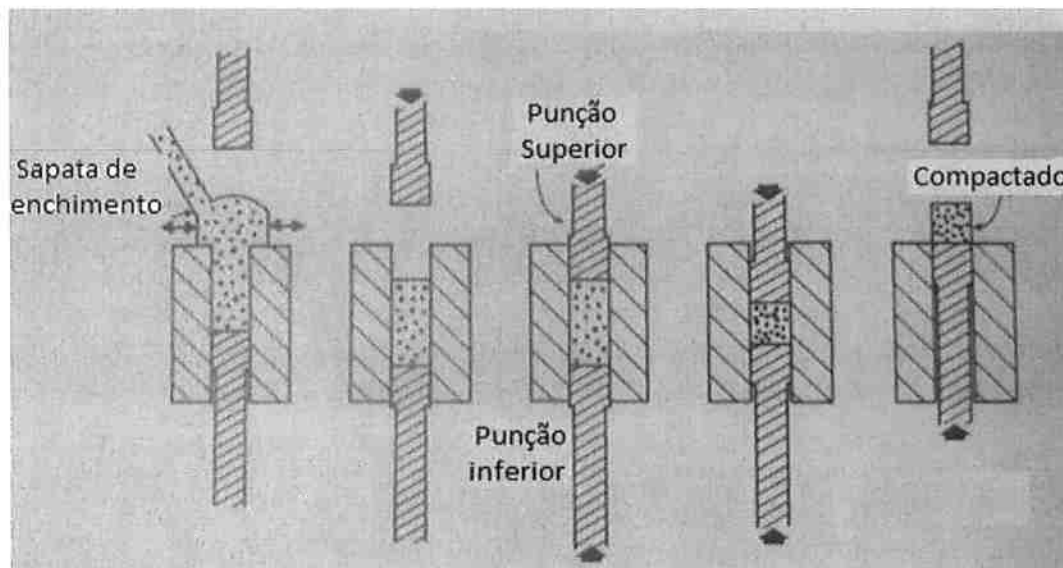


Figura 9: Sequência de enchimento. Adaptado de [11]

O pó é inicialmente alimentado na matriz pela sapata de enchimento, enquanto o punção inferior está em sua posição mais baixa. Após o recuo da sapata, o punção superior desce e realiza a prensagem. Depois de realizada a compactação, o punção inferior sobe, ejetando o componente da matriz. Em alguns casos, a própria sapata de enchimento empurra o componente e enche novamente a matriz com pó, aumentando a quantidade de peças produzidas por unidade de tempo. Esse processo é denominado compactação uniaxial, já que apenas o punção superior realiza pressão para prensagem. Em alguns tipos de prensagem, o punção inferior ou a matriz também realizam movimento, caracterizando a compactação de ação dupla. As ferramentas utilizadas no processo (punções e matriz) podem ser produzidas com várias possibilidades de formato, tornando a metalurgia do pó uma tecnologia bastante versátil.

Quando ocorre a prensagem, o pó sofre atrito com as paredes da matriz. Assim, nos casos da prensagem uniaxial, quanto mais profunda a cavidade da matriz a ser preenchida com pó, maior o atrito com as paredes, e maior será a pressão necessária para prensagem.

O atrito médio é função da geometria da peça (razão altura/diâmetro), do atrito entre as partículas e do atrito com a parede. Para reduzir o atrito médio, prefere-se a produção de peças com razão altura/diâmetro reduzida, e lubrificação nas paredes. Como a densidade a verde é dependente da pressão aplicada e essa última é relacionada ao atrito com a parede, poderá haver gradientes de densidade na peça prensada. A Figura 10 mostra a distribuição de pressão em cilindros de cobre prensados uniaxialmente.

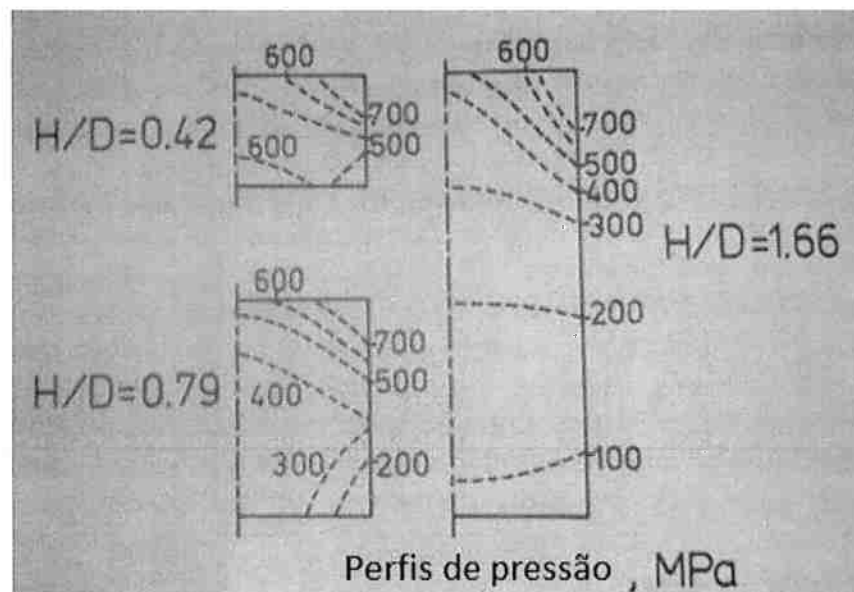


Figura 10: distribuição de pressão num compactado cilíndrico de cobre, de três diferentes razões de altura/diâmetro. Apenas uma metade do cilindro é mostrada. Adaptado de [11]

Como a contração dimensional durante a sinterização é maior nas regiões com menor densidade a verde, pode haver variação dimensional indesejada. Além disso, pode ocorrer restituição de energia elástica durante a extração, nas áreas onde a peça sofreu maior pressão de prensagem. Assim, é desejável uma distribuição de densidade verde homogênea no componente prensado.

Para compactações uniaxiais, o pó em contato com o punção superior percorrerá o trajeto desde a cavidade da matriz até a parte superior do componente compactado, enquanto o pó em contato com o punção inferior não realizará nenhum movimento. Ou seja, a pressão decresce com a profundidade na matriz, como já mencionado para a Figura 10. Caso se trate de compactação de um cilindro numa prensa de ação dupla, o pó em contato com o punção inferior realizará o mesmo

percurso que o pó em contato com o punção superior, sofrendo assim as mesmas consequências de atrito. Isso resultará em iguais pressões (e consequentemente iguais densidades a verde) nas extremidades, que serão maiores que no centro da peça. A linha formada pela região de menor compactação é denominada linha neutra, como mostrado na Figura 11.

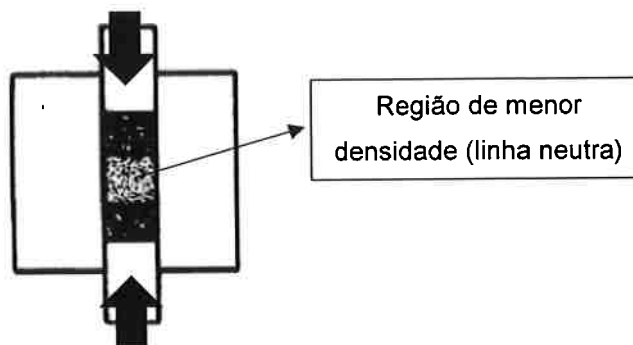


Figura 11: Exemplo de compactação de ação dupla e formação de linha neutra

Outros fatores, como a granulometria do pó a ser prensado, influenciam diretamente na pressão de compactação. Um conjunto de partículas pequenas terá maior superfície de contato que partículas grandes, aumentando o atrito na realização de força e, consequentemente, aumentando a pressão de compactação.

2.2.3 Sinterização

A sinterização dos pós metálicos consiste na junção das partículas compactadas, através de mecanismos de transporte de massa, melhorando as propriedades mecânicas do material. Essa junção das partículas ocorrerá ao elevar-se a temperatura do prensado. Numa escala microestrutural, ocorre formação de "pescoços" nos pontos de contato entre as partículas.

A sinterização é realizada normalmente após a compactação, que é o caso mais comum, ou sem a compactação. Esse último consiste numa técnica denominada "sinterização com pó solto", e tem como objetivo a obtenção de peças com maior porosidade, como filtros de bronze ou eletrodos porosos. [8]

A força motriz para ocorrência de sinterização é a redução de energia livre, manifestada principalmente pela redução de área superficial e de curvaturas. Mecanismos de difusão são os responsáveis pelo transporte de massa, para que

ocorra a redução de área e formação dos pescoços. Como os mecanismos de difusão são termicamente ativados, temperatura é um fator primordial na análise de sinterização. Na Figura 12, pode-se ver uma representação esquemática da formação de pescoço entre duas partículas.

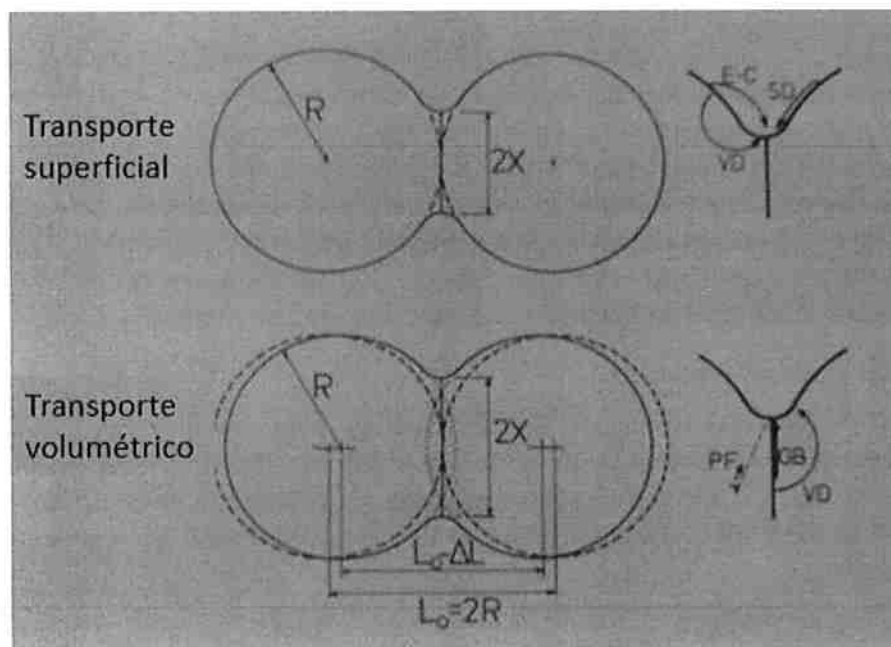


Figura 12: Sinterização por transporte superficial e sinterização por transporte volumétrico. Onde E-C: Evaporação- Condensação, VD: Difusão volumétrica, SD: Difusão superficial, PF: Difusão Plástica, GB: Difusão por contorno de grão. Adaptado de [6]

Os mecanismos de transporte de massa podem ser divididos em transporte superficial e transporte volumétrico. Os mecanismos são mostrados na Figura 12. Pode-se perceber que no transporte superficial a formação do pescoço não muda o espaçamento entre as partículas e, desse modo, não causa densificação. Difusão superficial (movimentação termicamente ativada de átomos através de defeitos cristalinos) e evaporação-condensação (reposicionamento de átomos localizados na superfície através da evaporação e posterior condensação) são as principais contribuições para o transporte superficial. Para o transporte volumétrico, existe uma mudança dimensional das partículas, pois a matéria se desloca do interior da partícula para a região do pescoço. Nesse mecanismo se destacam o fluxo viscoso (redução da viscosidade devido ao aumento de temperatura, facilitando a sinterização), a difusão volumétrica (movimentação de lacunas do pescoço para o interior da partícula, do interior para o pescoço ou eliminação de lacunas), e a difusão por contorno de grão (fluxo de massa do contorno de grão para o pescoço sinterizado). É importante ressaltar que todos esses mecanismos variam com o

material, tamanho da partícula, estágio da sinterização, temperatura, tempo, e vários outros parâmetros.

Após realização da prensagem, o pó possui uma densidade chamada de densidade a verde, como explicado em 2.2.2. Essa densidade é caracterizada pelo empacotamento das partículas e pela presença de poros, já que pós não preenchem o espaço com eficiência. [12] Assim, densidade se torna um dos parâmetros mais importantes no estudo da sinterização, sendo relacionada com a cinética do processo e com diversas propriedades do material sinterizado. Em alguns casos, no entanto, é possível que o crescimento do pescoço e redução de área superficial ocorram mesmo sem aumento de densidade, já que densidade varia de acordo com variações dimensionais do sinterizado. A sinterização é, muitas vezes, acompanhada por contração volumétrica e/ou linear da peça, proveniente da diferença de espaçamento das partículas no transporte volumétrico. Como medições de contração e densidade são relativamente simples, elas são usualmente associadas ao grau de sinterização de determinado particulado. Outro indicativo do grau de sinterização é a taxa do pescoço, calculado pela relação entre diâmetro do pescoço e o raio da partícula ($2X$ e R , na Figura 12).

Para que a sinterização se inicie, é necessário um ponto de contato entre duas partículas, de modo que os primeiros mecanismos entrem em ação e iniciem a formação do pescoço. Caso o contato entre as partículas seja grande, ou seja, haja uma alta densidade a verde, a formação do pescoço é acelerada. Durante esse estágio, a cinética prevalecente fica por conta da curvatura acentuada do pescoço. Os poros, nessa etapa, ainda estão completamente abertos e interconectados.

No estágio intermediário, os poros vão ficando isolados nos contornos de grão. A principal força motriz nessa etapa é a energia interfacial, incluindo a energia superficial e a energia de contorno de grão. Nessa etapa, ocorre contração dos poros e possível aumento do tamanho de grão, o que pode resultar em poros indesejadamente isolados. Essa etapa do processo de sinterização é a mais importante na definição das propriedades do produto final. Com a contração dos poros, esses vão assumindo uma forma arredondada, o que resulta numa redução na taxa de sinterização e finalização do processo em si.

Wang *et al* [13] discutem em seu artigo a influência de diferentes tamanhos de partícula de tungstênio em propriedades de compactados de tungstênio que serão posteriormente infiltrados com cobre. Dos resultados extraídos do artigo, é possível perceber, pela Figura 13, que maiores pressões de compactação fornecem maior densidade após sinterização.

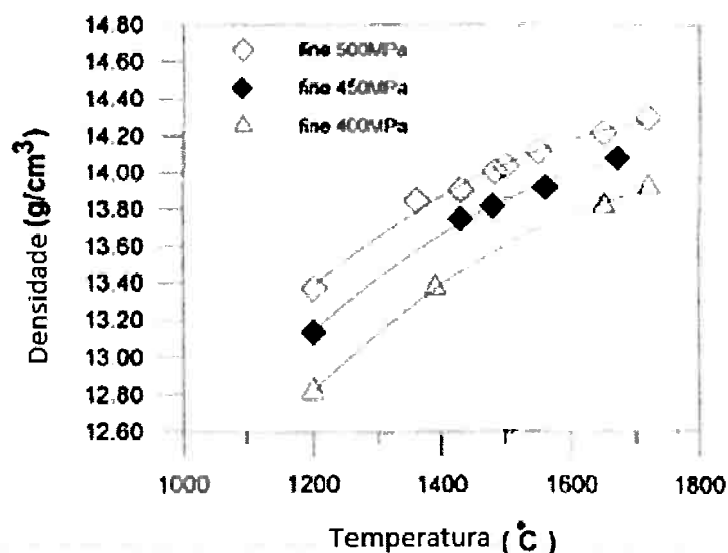


Figura 13: Temperatura de sinterização para diferentes esqueletos de tungstênio. Adaptado de [13]

Isso se deve ao fato de que maiores pressões de compactação fornecem maior densidade a verde, facilitando a sinterização, como explicado anteriormente. É interessante notar também que maiores temperaturas de sinterização também permitem maior densificação.

2.2.3.1 Sinterização em fase líquida

Caso a temperatura durante a sinterização seja alta suficiente para fundir um dos elementos da mistura de pós, ocorrerá um tipo específico de sinterização, denominado sinterização em fase líquida. Esse mecanismo é utilizado normalmente com metais refratários e potencializa a sinterização, requerendo uma redução da energia de superfície conforme o líquido se espalha pelo esqueleto sinterizado. Como a taxa de difusão nos líquidos é relativamente mais alta que nos sólidos, o sistema fornece rápido transporte de massa e consequente rápida e eficiente sinterização. Dentre os critérios necessários para que ocorra esse tipo de

sinterização, está a molhabilidade do líquido no sólido e suas respectivas solubilidades.

Ao fornecer temperatura suficiente para fundir uma das fases e o líquido é formado, ocorre um rearranjo de partículas, e o líquido flui molhando as partículas sólidas e penetrando por capilaridade. A densificação inicial é rápida devido ao espalhamento do líquido. A Figura 14 mostra um líquido molhando duas partículas sólidas, causando uma força de atração entre elas. A força de atração depende do menisco do líquido, que por sua vez depende da quantidade de líquido, do ângulo de contato, da separação das partículas e do tamanho dessas partículas, resultando numa pressão que as atrai.

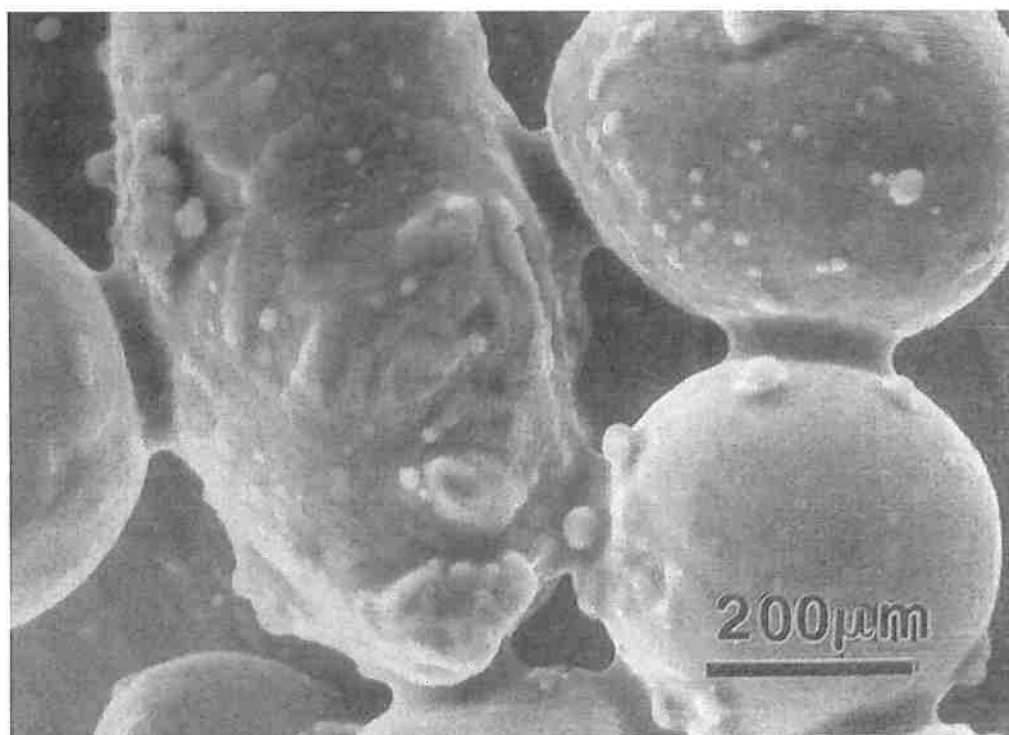


Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura de uma conexão líquida entre duas partículas sólidas associadas à molhabilidade do líquido no sólido. [6]

Com o contínuo fornecimento de calor, partículas da fase sólida começam a se dissolver no líquido, com concomitante estabilização do crescimento de grão. O líquido vai penetrando nos poros e ocorre um rearranjo das partículas, devido à resposta viscosa do sólido para ação da capilaridade. Na segunda etapa da sinterização em fase líquida, o sólido dissolvido proveniente dos grãos pequenos (que tem maior solubilidade no líquido) é transportado para os grãos grandes, diminuindo a quantidade de grãos e aumentando o tamanho médio dos mesmos.

Essa etapa é chamada de solução-reprecipitação. A etapa final da sinterização em fase líquida consiste na densificação pela sinterização da estrutura sólida, que só se torna significativo após a estabilização dos processos iniciais. A Figura 15 representa a quantidade de densificação para cada etapa da sinterização em fase líquida.

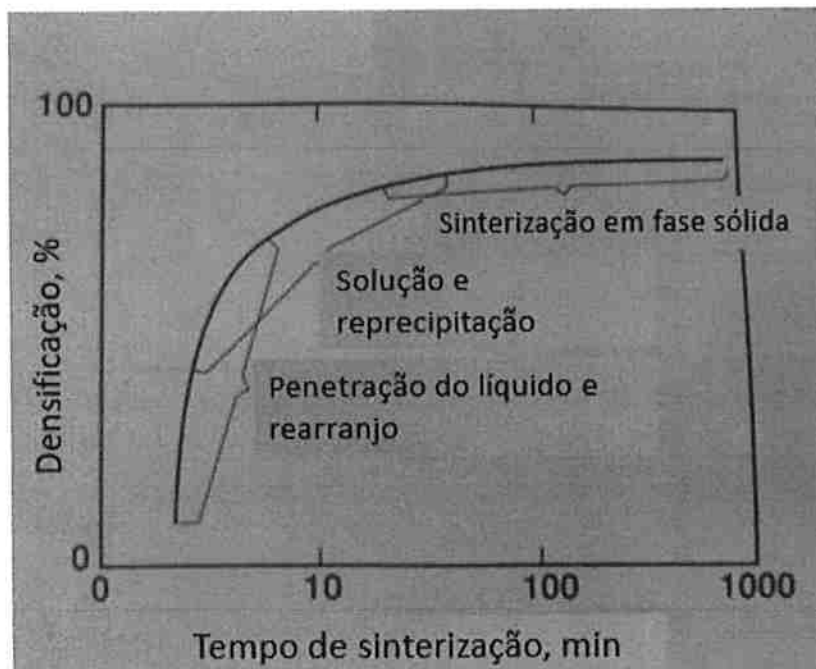


Figura 15: Etapas da sinterização em fase líquida. Adaptado de [11]

A temperatura de sinterização deve ser escolhida de acordo com o tamanho e formato da partícula do metal que compõe a matriz. Normalmente utiliza-se uma temperatura de 100°C acima da temperatura de fusão do metal de menor ponto de fusão, pois temperaturas mais altas tendem a causar um aumento exagerado do tamanho de grão, uma contração exagerada e pode danificar o sistema de poros interconectados, causando porosidade isolada. Para o caso da mistura Cobre-Tungstênio, por exemplo, a sinterização em fase líquida necessita de temperaturas bem mais altas que o ponto de fusão do cobre, e difusão em estado sólido e rearranjo do esqueleto ainda tem bastante significância na densificação, tornando a participação da etapa de reprecipitação negligenciável. [14]

Johnson *et al* [15] estudam o efeito de diferentes tamanhos de partícula na densificação durante sinterização em fase líquida de cobre-tungstênio. No trabalho, quatro granulometrias de pó de tungstênio foram submetidas pelos autores às mesmas condições de sinterização. A densificação do sistema é sensível ao tamanho de partícula, mas essa dependência diminui conforme a fração volumétrica

de cobre aumenta. Mais contração devido ao rearranjo é observada, devido ao impedimento que altos volumes de cobre causam na formação o esqueleto de tungstênio.

2.2.3.2 Sinterização em fase líquida ativada

Esse processo leva esse nome pois consiste na sinterização com presença de elementos que reduzam a energia de ativação da sinterização em fase líquida, através da redução de energia de ativação para difusão. É uma técnica usada normalmente quando o líquido tem pouca ou nenhuma solubilidade no sólido. [8] Tradicionalmente, níquel é adicionado nas ligas de cobre-tungstênio, pois este apresenta solubilidade completa no cobre, aumentando a taxa de difusão por contorno de grão. [16] A Figura 16 mostra o efeito de alguns ativadores durante sinterização de uma mistura de Cobre-Tungstênio.

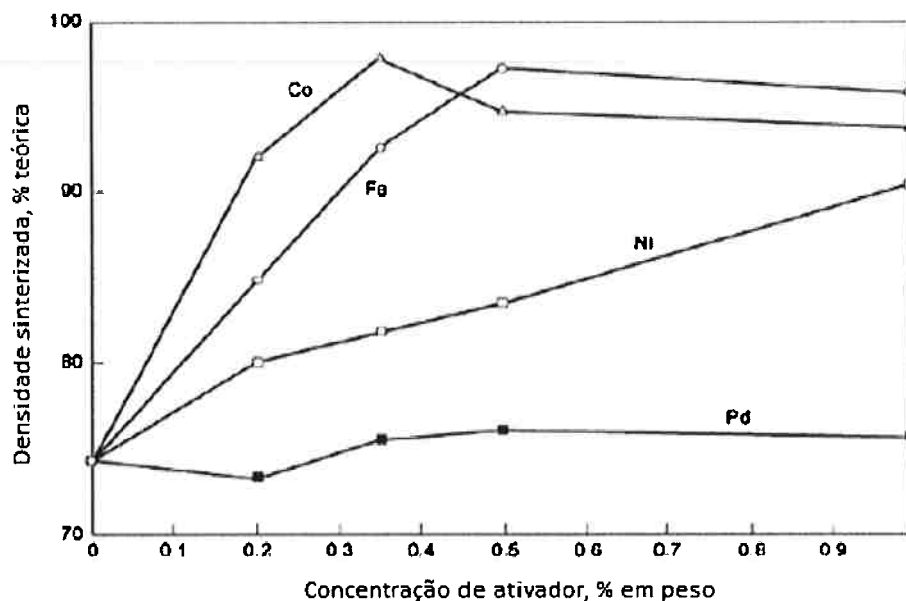


Figura 16: Efeito da concentração de alguns ativadores sobre a densidade teórica de amostras sinterizadas de Cu/W 10/90 (sinterização à 1300° por 1h em atmosfera de H₂). Adaptado de [8]

Segundo Ghaderi *et al* [17], adições de níquel melhoram a molhabilidade e a adesão do cobre no tungstênio e facilitam a produção desses compósitos. Em seu trabalho, foram realizadas adições de 0,05, 0,25 e 0,5% em peso num pó de tungstênio de 6 μ m, para posterior infiltração com cobre. Como é possível observar pelos resultados apresentados na Figura 17 e com as conclusões apresentadas

pelos autores, adições de níquel de até 0,05% permitem sinterização ativada, mas concentrações maiores podem ser prejudiciais em alguns casos.

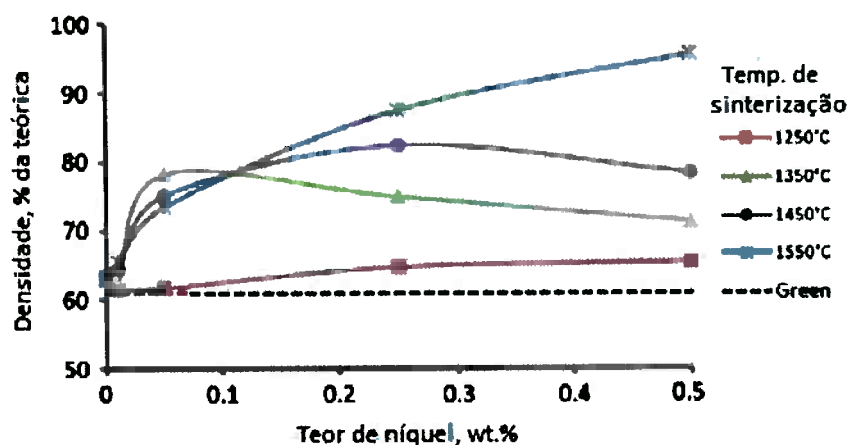


Figura 17: Densidade das amostras de tungstênio após sinterização vs. percentual de níquel Adaptado de [17]

Adições de níquel podem prejudicar a condutividade térmica do compacto. [13] No entanto, Karakas *et al* [18] descreve que para sinterizações ativadas de compósitos prata-tungstênio, adições de níquel podem aumentar a resistência à erosão dos contatos elétricos.

2.2.4 Porosidade

A porosidade de um compactado pode ser dividida em porosidade interligada e porosidade isolada. [19] A porosidade interligada é composta pelos vazios deixados durante a sinterização da peça, e é esse vazio que será preenchido pelo infiltrante na etapa de infiltração. A porosidade isolada pode também ser chamada de porosidade residual, pois será aquela resultante da infiltração incompleta da peça. A porosidade residual é uma característica bastante comum em componentes produzidos pela rota da infiltração, ainda que com técnicas como a sinterização em fase líquida é possível atingir valores baixos de porosidade residual. Para quantificação da porosidade de uma peça, seja interligada ou residual, utiliza-se o valor da densidade relativa, como descrito na equação 7. [6]

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{real}}{\rho_{teórica}} \quad \text{Equação 7}$$

E a quantidade de poros será então o percentual de volume não preenchido, que corresponde a

$$\text{volume não preenchido} = \%_{\text{poros}} = (1 - \rho_{\text{relativa}}) * 100 \quad \text{Equação 8}$$

A densidade real, ρ_{real} , é calculada pelo método direto (massa/volume).

Raghu [9] define que a regra das misturas assume que não ocorrem interações reológicas entre os compostos e, desse modo, sugere que as propriedades serão ponderadas de acordo com a fração em volume dos componentes envolvidos.

Como o cobre não possui solubilidade no tungstênio, a mistura pode ser categorizada como um compósito, validando a aplicação da regra das misturas. Dessa forma, é possível ponderar a densidade teórica com a fração volumétrica dos elementos envolvidos. [20]

$$\rho_{\text{teórica}} = f_{\text{Cu}} * \rho_{\text{Cu}} + f_{\text{W}} * \rho_{\text{W}} \quad \text{Equação 9}$$

Sendo:

$$f_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} \quad \text{Equação 10}$$

Das equações 9 e 10, obtém-se:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{V_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cu}} + V_{\text{W}}} * \frac{m_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cu}}} \quad \text{Equação 11}$$

Cuja simplificação resulta em:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{m_{\text{Cu}} + m_{\text{W}}}{V_{\text{Cu}} + V_{\text{W}}} \quad \text{Equação 12}$$

Para obtenção da densidade teórica apenas com as densidades dos elementos, utilizaremos também o balanço:

$$m_{\text{total}} = m_{\text{Cu}} + m_{\text{W}} \quad \text{Equação 13}$$

E a equação para concentração de um elemento i :

$$C_i = \frac{m_i}{m_{\text{total}}} \quad \text{Equação 14}$$

Adaptando-se equações 12, 13 e 14, chegamos em:

$$\rho_{\text{teórica}} = \frac{1}{\frac{C_{\text{Cu}}}{\rho_{\text{Cu}}} + \frac{C_{\text{W}}}{\rho_{\text{W}}}} \quad \text{Equação 15}$$

Com a concentração mássica de Cu e de W e suas respectivas densidades, pode-se chegar no valor da $\rho_{teórica}$ e, através das equações 7 e 8, podemos calcular a quantidade de porosidade da peça.

2.2.5 Infiltração

O processo de infiltração tem como objetivo o preenchimento da porosidade interligada resultante do processo de sinterização, atingindo o máximo de densificação possível e a composição final desejada. Para que ocorra a infiltração, é necessário que exista redução da energia livre superficial quando comparado à peça sinterizada. Durante a infiltração, a peça porosa entra em contato com o metal líquido que será infiltrado, e esse é absorvido pelo fenômeno da capilaridade, explicado em 2.1.3. Assim, quanto maior o molhamento do metal líquido no sólido a ser infiltrado, melhores resultados serão obtidos na sinterização.

Outro aspecto importante a ser citado é a solubilidade do sólido no líquido que está sendo infiltrado. Quando o processo resulta em pouca dissolução do sólido, torna-se possível realizar o processo com baixo gasto energético, necessitando elevar a temperatura do sistema apenas um pouco acima da temperatura de fusão do infiltrante, enquanto a dissolução do metal estrutural causará erosão do esqueleto e aumentará a temperatura necessária para infiltração. Berghezan [21] sugere que o mecanismo de molhamento em sistemas solúveis e insolúveis ocorre por adsorção de um filme precursor de vapor do metal infiltrante nas paredes do sólido. No caso do conjunto cobre-tungstênio, a solubilidade do tungstênio no cobre fundido é praticamente nula, mas as características de molhabilidade do cobre no tungstênio são excelentes. Isso configura um cenário perfeito para realização do processo de infiltração. No entanto, caso níquel seja utilizado nesse sistema, a solubilidade do tungstênio aumenta com aumento do teor de níquel, necessitando de cuidados especiais para evitar regiões não preenchidas devido à difusão de sólido, como o uso de pós de tungstênio de maior granulometria. A Figura 18 mostra algumas propriedades de ligas cobre-tungstênio, sendo que composições maiores que 50% de tungstênio podem ser produzidos por infiltração. [8]

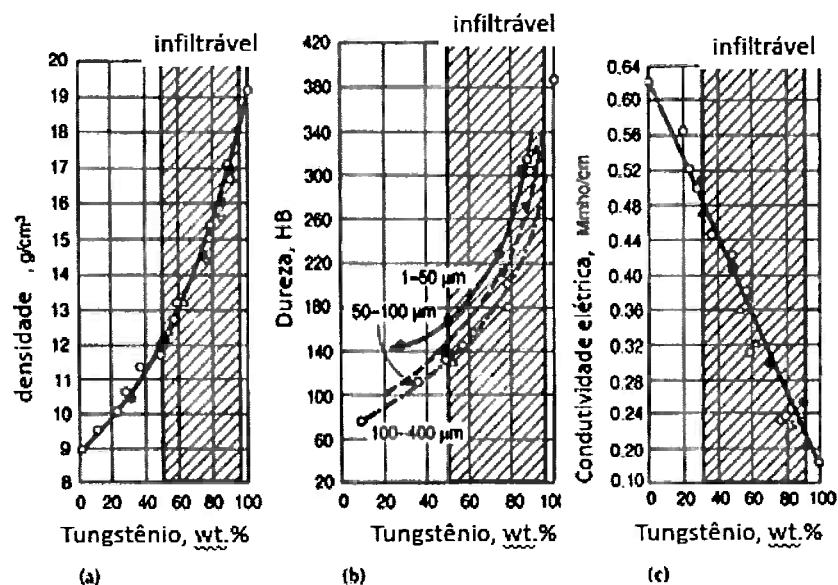


Figura 18: Efeito de diversos teores de cobre em propriedades de sistemas cobre-tungstênio infiltrados e não infiltrados, com diferentes granulometrias de tungstênio. Adaptado de [8]

É importante observar, pela Figura 19, de Wang *et al* [13], que maiores pressões de compactação forneceram menor densificação após o processo de infiltração.

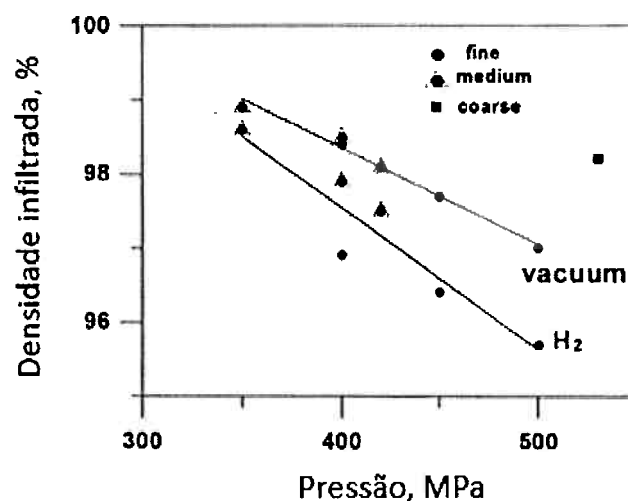


Figura 19: Densidade infiltrada de compactos com diferentes granulometrias de pó de tungstênio

Isso se deve ao fato de que, em seu trabalho, pós de tungstênio foram submetidos à sinterização após compactação, e maiores pressões geraram maior densidade a verde, facilitando o processo de sinterização, como explicado em 2.2.3, fechando a porosidade interligada e criando porosidade residual antes da infiltração. Isso sugere

que, para peças que serão submetidas à infiltração, baixas pressões de compactação e altas temperaturas na sinterização são preferíveis. No trabalho, conexões de tungstênio foram quantificadas por metalografias quantitativas. O gráfico da Figura 20 indica que maiores densidades são associadas à menos conexões entre partículas de tungstênio, e que isso influencia diretamente a resistividade, como mostrado na Figura 21.

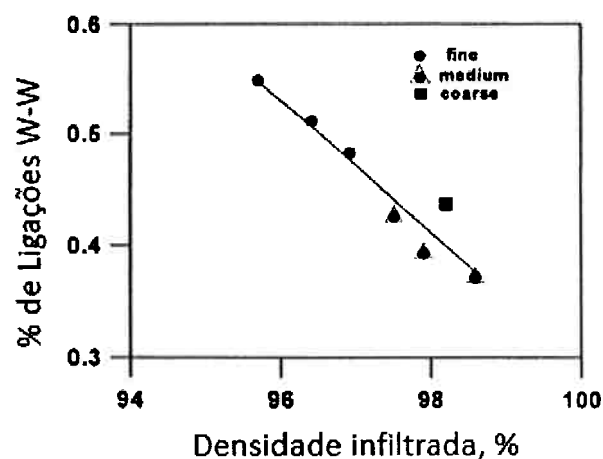


Figura 20: Relação entre as quantidades de ligações entre tungstênio e a densidade da peça infiltrada

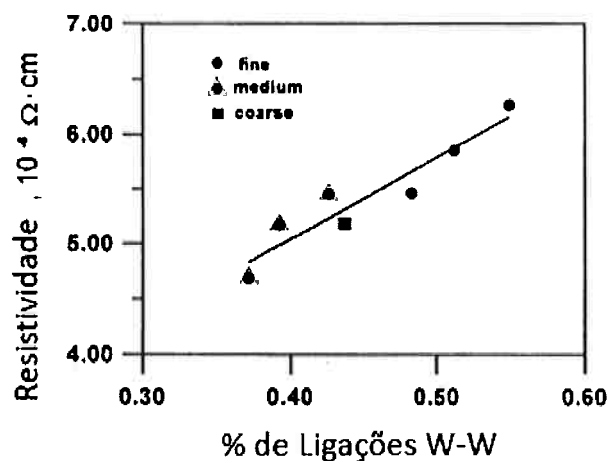


Figura 21: Relação entre as quantidades de ligações entre tungstênio e resistividade

2.2.5.1 Tipos de infiltração

- Infiltração por imersão parcial: O esqueleto é parcialmente imerso num banho de metal infiltrante fundido, e os gases presentes serão expulsos conforme a infiltração ocorre sob forças capilares.
- Infiltração por imersão total: O esqueleto é completamente imerso no banho de infiltrante fundido, resultando numa infiltração por todos os lados da peça. Essa técnica pode gerar aprisionamento de gás e consequente porosidade, e uso excessivo de metal infiltrante.
- Infiltração por contato: Tanto o esqueleto como o infiltrante são posicionados ainda em estado sólido, para serem colocados num forno de infiltração. A infiltração ocorre por forças capilares quando o infiltrante se funde expulsando os gases do interior do esqueleto. Posicionar o metal infiltrante embaixo da peça pode auxiliar na expulsão de gases. É importante frisar que, muitas vezes, a peça prensada que é levada para sinterização é proveniente de uma prévia mistura de pós, como é o caso de algumas misturas cobre-tungstênio, onde pequenas adições de cobre permitem a ocorrência de sinterização em fase líquida, como explicado em 2.2.3.1. No entanto, ao realizar-se a infiltração por contato do cobre, de modo a atingir-se a composição final desejada pelo preenchimento dos poros, o cobre que foi adicionado inicialmente também se funde, permitindo ainda continuidade de sinterização e densificação durante o processo de infiltração.
- Impregnação por força externa: Em casos onde a molhabilidade do infiltrante no esqueleto é muito baixa, é possível realizar uma aplicação de força de modo a auxiliar a infiltração, que pode ser através de líquido ou gás pressurizado, um pistão, centrifugação, entre outras. [22] Essa técnica é utilizada também em casos onde o infiltrante solidifica antes da infiltração completa do esqueleto.
- Infiltração a vácuo: A infiltração ocorre através da aplicação de sucção ou da colocação do sistema num forno a vácuo. É um método bastante eficiente na retirada dos gases e evita a formação de porosidade isolada.

Nos métodos de infiltração por imersão parcial, infiltração por contato e infiltração por força externa, é possível dimensionar a quantidade correta de infiltrante a ser utilizado, através dos cálculos apresentados em 2.2.4, de modo a evitar desperdícios e tornar o processo mais produtivo.

2.2.6 Conjuntos elétricos

Os conjuntos elétricos são formados por uma união entre uma pastilha e uma base, ambos de metal condutor. Os contatos elétricos têm por finalidade transmitir corrente elétrica, muitas vezes de alta intensidade, de alta ou baixa tensão, através do fechamento e abertura do circuito. Normalmente a prata é utilizada para produção da pastilha, pois possui grande resistência a oxidação e alta condutividade (105% IACS), ou cobre, que apresenta um preço menor que a prata, mas é mais susceptível à oxidação. [23] No entanto, momentos antes de entrar em contato com o contato elétrico oposto, um arco elétrico de alta temperatura é aberto, podendo causar alterações na pastilha de prata ou cobre puros, como transferência de material causada pelas altas temperaturas do arco (6000°C) e soldagem dos pontos de contato. [23] Dessa forma, normalmente a prata é associada a outro metal de maior ponto de fusão e resistência mecânica, como é o caso do tungstênio, ou a um semi-refratário, como o carbeto de tungstênio, reduzindo o impacto dos problemas supracitados. Leung *et al* [24] estudam em seu artigo os efeitos microestruturais em contatos de cobre-tungstênio consequentes das solicitações rigorosas que os contatos possuem quando em uso. A Figura 22, resultado do artigo, mostra a fusão localizada do cobre devido à alta temperatura do arco elétrico.

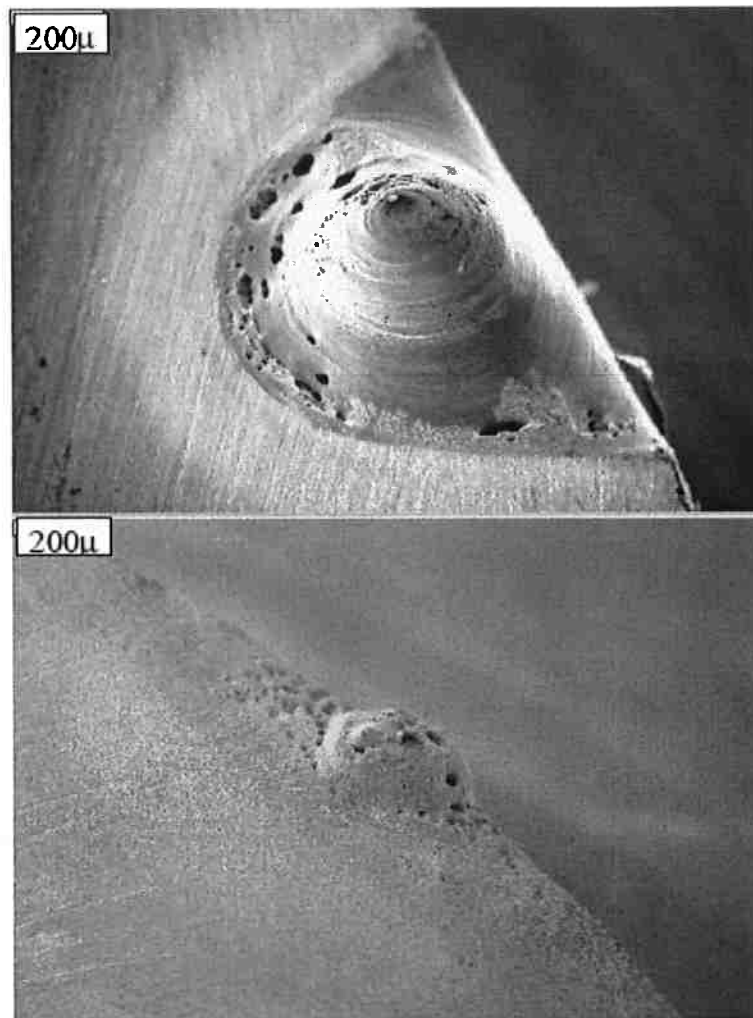


Figura 22: Anodo (superior) e catodo (inferior) de cobre após submissão a um arco elétrico, mostrando fusão localizada

Os quatro principais modos de falha de um contato elétrico são: o arco voltaico (erosão devido à vaporização de metal), oxidação, soldagem (união entre os contatos, impedindo o desligamento) e ponte de fusão (transferência de material conforme vários ciclos de uso). [25]

A base do contato também deve ser de material condutor, mas como não sofre as adversidades da pastilha, normalmente é feita de cobre puro. Exemplos de conjuntos elétricos são mostrados na Figura 23.



Figura 23: Exemplos de conjuntos elétricos. Pastilha de prata brasada em base de cobre

2.3 Brasagem

Processos de brasagem são aqueles em que apenas o metal de adição sofre fusão. Dessa forma, os metais de base não sofrem alterações estruturais, mantendo suas características originais. Para que a junção ocorra, um metal de adição será colocado entre outros dois metais, que terão ponto de fusão mais alto do que esse metal de adição. O conjunto é então aquecido de forma que apenas o metal de adição se funda. Segundo Wainer *et al* [26], dentro dessas definições, podem-se diferenciar três tipos de processo:

- Brasagem: Metal de adição tem temperatura de fusão superior a aproximadamente 400°C, com penetração do metal de adição por capilaridade;
- Soldagem branda: Metal de adição tem temperatura de fusão inferior a aproximadamente 400°C, com penetração do metal de adição por capilaridade;
- Soldabrasagem: Quando a preparação da junta é semelhante aos processos de soldagem por fusão do metal de base, com a liga de brasagem não penetrando por capilaridade.

Com temperaturas menores do que os processos de soldagem por fusão, ocorrem menos distorções geométricas nas construções metálicas. É necessário, no entanto, garantir a molhabilidade do metal de adição sobre o metal de base, com

retirada de óxidos e impurezas, além do uso de fluxo para evitar problemas de corrosão. O fluxo auxilia na remoção de agentes químicos e de óxidos, além de criar uma atmosfera protetora localizada, evitando presença de oxigênio.

Tabela 1: Métodos de brasagem e algumas características [4]

Método	Características				
	Investimento inicial	Custo operacional	Requerimento de fluxo	Versatilidade	Requer habilidade do operador?
Maçarico	Baixo/médio	Médio/alto	Sim	Alta	Sim
Resistência elétrica	Médio	Médio	Sim	Baixa	Não
Indução	Médio/alto	Médio	Sim/não	Média	Não
Forno atmosférico	Médio/alto	Médio/alto	Sim/não	Média	Não
Forno vácuo	Alto	Baixo	Não	Média	Não
Imersão	Baixo/médio	Médio/alto	Sim	Baixa	Sim

2.3.1 Brasagem por indução

Na brasagem por indução, o conjunto é submetido a um campo elétrico de corrente alternada, que aquece o conjunto por indução magnética. O calor é obtido pela resistência oferecida pela corrente induzida, que é por sua vez transmitido por condução das peças que sofrem esse fenômeno. Esse processo é utilizado normalmente quando juntas de alta resistência mecânica e alta resistência térmica são desejadas. O aquecimento ocorre rapidamente, e a profundidade de aquecimento é dependente da frequência da corrente. As temperaturas normalmente usadas na brasagem por indução são baixas o suficiente para evitar perdas por radiação. No entanto, a velocidade de aquecimento afeta a resistividade elétrica e a condução térmica, dificultando o cálculo de transferência de calor para diferentes massas a serem brasadas. [4]

Como a distribuição de calor é dependente de diversas variáveis, é importante um bom dimensionamento do equipamento a ser utilizado, principalmente levando-se em conta as dimensões e geometria do conjunto a ser brasado. A Figura 24 mostra um indutor, onde maiores correntes aplicadas irão gerar maiores correntes induzidas.

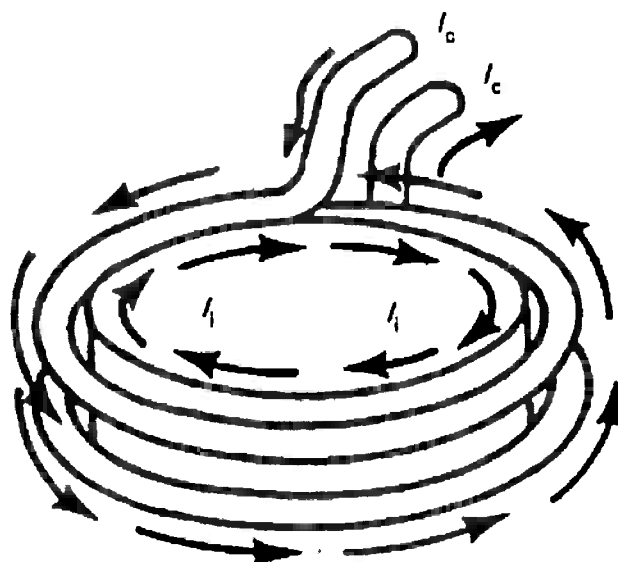


Figura 24: Esquema representativo de um indutor para brasagem. Existe uma relação direta entre a corrente aplicada, I_c , e a corrente induzida no conjunto, I_i [4]

2.3.2 Brasagem por maçarico

Normalmente utilizada para brasagem de cobre e suas ligas, latão, aços e vários materiais resistentes ao calor. O método consiste no uso de uma chama para gerar o calor necessário para a brasagem, normalmente com um maçarico que queima gases como acetileno, propano, metano, entre outros. Exige habilidade do operador, o que pode causar instabilidade no processo e falta de uniformidade na distribuição de temperatura. Apesar disso, o processo permite versatilidade e possibilidade de adaptação para produção em larga escala.

A técnica correta exige aquecimento igual dos componentes a serem brasados, direcionando a chama para o componente grande, antes de direcioná-la para o componente menor. Como o metal de adição fundido tenderá a fluir para a parte quente do conjunto, a chama deve ser direcionada de modo a levar o metal de adição para o local correto. No caso de metal de adição pré-aplicado, o procedimento exige apenas aquecimento uniforme do conjunto. [4]

2.3.3 Brasagem no forno

Indicado para processos de produção em massa, a atmosfera pode ser controlada, já evitando efeitos como oxidação e decarbonetação, dispensando, em alguns casos, a presença de fluxo. Ao contrário da brasagem com maçarico, não exige habilidade do operador, e a temperatura e atmosfera do forno são mantidas

estáveis com facilidade, garantido melhor distribuição térmica pela peça. [26] Como indicado na Figura 25, o conjunto é colocado já com o metal de adição, de forma que nenhuma variável do processo influencie nessa posição durante o processo de brasagem. O calor é originado por queima de gás ou por resistências elétricas.

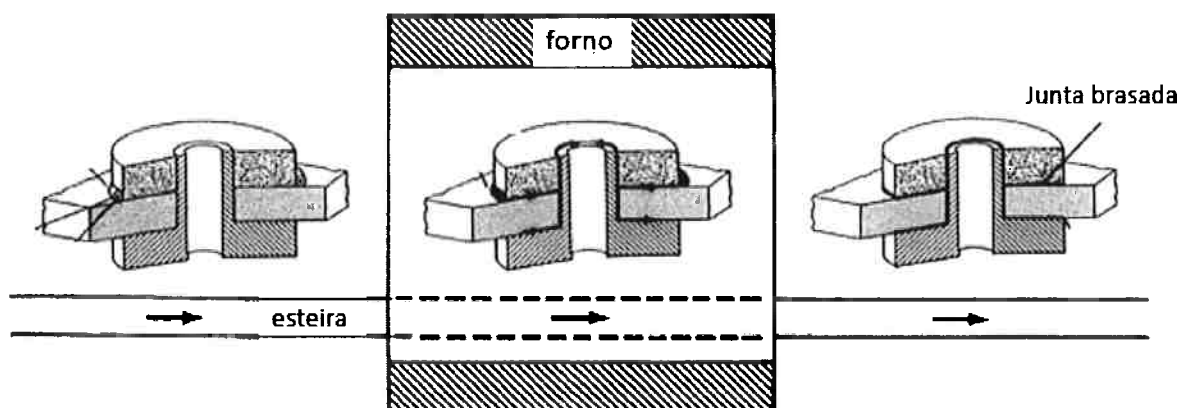


Figura 25: Esquema de funcionamento de um forno de brasagem. Adaptado de [4]

O custo para instalação de um forno e sua manutenção operante por longos períodos tornam esse processo dispendioso quando comparado a outros processos de brasagem.

2.3.4 Brasagem por imersão

Nesse processo, o conjunto a ser brasado é submerso num líquido, usualmente um banho de sal fundido com temperatura adequada para fusão do metal de adição que, ao mesmo tempo, cria uma ação fluxante na superfície das peças. O processo é bastante simples quando comparado às técnicas modernas e complexas de brasagem. O calor para esquentar o banho de sal pode ser originado pela queima de gás ou por resistências elétricas, podendo ser externamente ou internamente aquecidas. Os usos e temperaturas da brasagem por imersão são expostos na Tabela 2. Nesse processo, é necessária uma boa retirada dos sais após a brasagem.

Tabela 2: Relações de tipos de metal e características da brasagem por imersão [26]

Ligas a serem brasadas	Temperatura (°C)	Metal de adição	Tipo de sal do banho
Alumínio	540-615	O próprio banho	Sal de fluoretos e cloretos
Cobre	815-870	BCUP	Sal de cloretos
	915-955	RBCUZN	Sal de cloretos+BORAX
	980-1205	BNI	Sal de cianeto
Ferrosos	1120	BCU	Sal de cloreto
Ferrosos e não ferrosos	675-1010	BAG	Sal de cloretos

2.3.5 Brasagem por resistência elétrica

O método de brasagem por resistência ("*resistance brazing*") é o utilizado para unir alguns tipos de pastilhas sinterizadas em sua respectiva base de cobre. Uma corrente elétrica é conduzida através de dois eletrodos, e o conjunto a ser montado (pastilha sinterizada com liga de brasagem pré-adicionada e a base de cobre) fica posicionado entre os eletrodos, de modo que o calor dissipado por efeito joule na passagem de corrente aquece os componentes com maior resistividade (podendo ser o eletrodo ou as próprias peças do conjunto), conduzindo calor por condução através da interface eletrodo/peça até uma temperatura suficiente para realizar a brasagem. Um esquema de brasagem por resistência é mostrado na Figura 26.

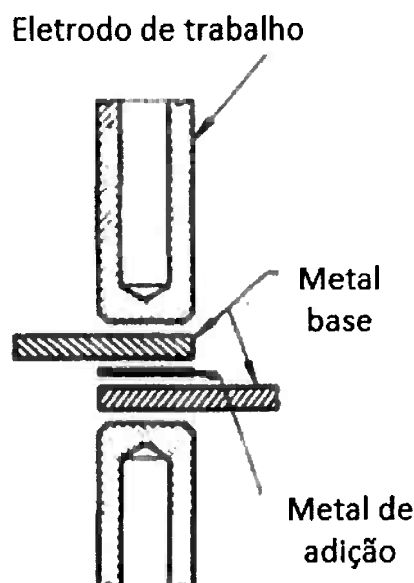


Figura 26: Esquema representativo de uma brasagem por resistência elétrica.
Adaptado de [4]

No processo de brasagem por resistência, o tipo de material a ser brasado é de extrema importância, pois determina o tipo de eletrodo a ser utilizado. Quando as peças do conjunto a ser brasado tem alta condutividade, costuma-se utilizar eletrodos com maior resistividade, enquanto conjuntos com alta resistividade são brasados com eletrodos de maior condutividade. Essa escolha é feita pois aquele componente com maior resistividade irá aquecer o conjunto com maior intensidade, devido à dissipação de calor por efeito Joule.

As características de condutividade elétrica dos metais são definidas por uma norma internacional denominada *International Annealed Copper Standard (IACS)*, estabelecida em 1913. A norma estabelece como padrão de condutividade (100% IACS) um fio de cobre recozido de 1 metro de comprimento com 1 mm^2 de seção e cuja resistividade a 20°C seja de $0,01724 \Omega \cdot \text{mm}^2/\text{m}$, que representa uma condutividade de $58 \times 10^6 \text{ S/m}$ (Siemens/metro). [27] Ou seja, um metal com condutividade de $1,04 \times 10^7 \text{ S/m}$, tem uma condutividade de aproximadamente 18% da condutividade do cobre recozido e é reportado como 18% IACS. É interessante notar que, com os avanços tecnológicos desde que a norma foi criada, podem-se encontrar valores de condutividade que superam os 100% IACS (A exemplo da prata, com 105% IACS [23]).

2.3.5.1 Tipos de eletrodos na brasagem por resistência elétrica

Durante a brasagem por resistência elétrica, os eletrodos sofrem uma leve pressão fornecida pela máquina, para assegurar o contato do elemento a ser brasado com o eletrodo. Para garantir que não ocorra deformação do eletrodo nessa etapa, devido à essa pressão aplicada, o cobre é associado a outros elementos com maior resistência mecânica, como o tungstênio. Segundo Senkara *et al* [28], os eletrodos são classificados em dois grupos, baseado em sua composição química: Grupo A são os de ligas de cobre e Grupo B, de materiais refratários. Os grupos são ainda subdivididos em classes e, quanto maior o número da classe, maior a temperatura para tratamento térmico e maior a dureza, diminuindo a condutividade térmica e elétrica. Algumas classes são apresentadas a seguir.

- (Grupo A) Classe 1: Cobre-Cádmio. Mais utilizado para soldagem de alumínio e ligas de magnésio, latão e bronze; Não tratável termicamente. Melhores propriedades como eletrodo, quando comparado ao cobre puro, por sua elevada condutividade e resistência mecânica a altas temperaturas.
- (Grupo A) Classe 2: Cobre-Cromo. Usado para brasagem de materiais com baixa condutividade (alta resistência), mas recomendado para aplicações que exijam alta produtividade. Uma variação dessa classe é o Zr-Cr-Cu, apropriado para aço galvanizado. Quando endurecido pode chegar a 80% IACS.
- (Grupo A) Classe 3: Cobre-Níquel e Berílio Cobre Níquel: Tratáveis termicamente, normalmente utilizados para soldagem de aços.
- (Grupo B) Classe 10: Tungstênio 55% - Cobre 45%. Recomendado para peças com condutividade elétrica relativamente alta.

Até a classe 13, o teor de tungstênio aumenta em relação ao do cobre. As classes 13 (tungstênio) e 14 (Molibdênio, aproximadamente 30% IACS) são utilizadas para brasagem de materiais com alta condutividade elétrica.

Outro tipo de eletrodo usado em casos de brasagem por resistência de peças com baixa resistência é o de grafite. Tem baixo custo e boa usinabilidade e não corre o risco de sofrer brasagem com os materiais de trabalho, já que tem baixa molhabilidade em relação às ligas de brasagem. Como desvantagem, os eletrodos de grafite podem ser atacados por oxigênio atmosférico quando aquecidos. Dois

tipos de eletrodo de grafite são normalmente utilizados: Os eletrodos de eletrografite (grafite artificial), e os de carbono grafite. Propriedades e composições variam com a especificação do fabricante, logo não existem padrões definidos. As composições normalmente são combinações dos dois tipos de grafite, trazendo propriedades específicas para cada eletrodo.

Na brasagem por resistência, a corrente atravessa todos os componentes (eletrodos e peças de trabalho do conjunto elétrico), e o calor é gerado por efeito Joule nos componentes com alta resistividade. Se as peças do conjunto a ser brasado têm baixa resistividade, os eletrodos devem ter alta resistência para poder transmitir o calor para as peças do conjunto.

Algumas características da brasagem por resistência também devem ser levadas em conta: limpeza da peça e da liga de brasagem, área de contato entre eletrodo e peça (em casos de eletrodos com alta resistividade, a área de contato é ainda mais importante pois a peça é aquecida apenas por condução pela superfície do eletrodo), pressão controlada e constância das características da máquina. [29]

2.3.6 Tipos de metal de adição

Para que ocorra uma correta junção entre os metais, é necessário que o metal de adição satisfaça diversas condições físicas e químicas. A escolha do metal de adição se torna então de fundamental importância, e sua escolha deve levar em conta os metais que estão sendo unidos e o tipo de processo de brasagem que o conjunto será submetido.

Os metais de adição podem ser agrupados nas seguintes categorias [26]:

- Ligas de prata: Para brasagem de metais ferrosos e a maioria dos não ferrosos
- Cobre e ligas de cobre: Para brasagem de metais ferrosos, ligas de níquel e algumas ligas de cobre
- Ligas de alumínio silício: Para brasagem do alumínio e suas ligas
- Ligas de níquel: Para brasagem de aços inox e ligas a base de níquel e a base de cobalto

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

- Analisar e comparar características físicas e metalográficas dos eletrodos de diferentes teores de cobre e tungstênio produzidos por metalurgia do pó, como microestrutura, contração volumétrica, densidade, porosidade e dureza.
- Verificar se os eletrodos produzidos tiveram bom comportamento na brasagem por resistência elétrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produção dos eletrodos

O pó seguiu a sequência mistura, granulação, prensagem uniaxial, sinterização, infiltração por contato e, para finalização do eletrodo, um processo de usinagem para obtenção das dimensões cilíndricas finais necessárias para o processo de brasagem por resistência elétrica da empresa.

Para cada composição final desejada foi utilizada uma composição inicial do pó diferente da composição final que, por motivo de sigilo industrial, não pode ser revelada.

Tabela 3: Composição teórica final e composição inicial da mistura

Composição final dos
eletrodos (%Cu/%W)

20/80

25/75

30/70

35/65

40/60

50/50

Para a quantidade de infiltrante a ser utilizada, foram utilizados os cálculos apresentados em 2.2.4. Os valores de referência para a densidade do cobre e do tungstênio são, respectivamente, 8890 Kg/m³ e 19250 Kg/m³. [30]

Foram produzidos nove eletrodos de cada uma das composições teóricas, sendo que cada um foi identificado de modo a comparar-se as características pré e pós processo, quando aplicável.

4.2 Caracterização

4.2.1 Microscopia óptica (luz refletida)

Um eletrodo de cada composição foi serrado e embutido, de modo a serem observadas características estruturais através de microscopia óptica. O microscópio utilizado foi o Zeiss Axio Imager M2. Para a quantificação de porosidade via *software*, foi utilizado um assistente do *software* do próprio microscópio, que aplica um

processamento de imagem de modo a identificar diferenças de coloração relativas à porosidade. Através de análise visual, a área com maior quantidade de porosidade é selecionada, e então o *software* aplica o aumento e a aplicação dos filtros necessários para quantificação.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura e EDS

As amostras foram analisadas num Microscópio Eletrônico de Varredura modelo FEG Inspect F50 e marca FEI Philips. A análise química semiquantitativa foi realizada com o espectrômetro por dispersão de energia (EDS).

4.3 Cálculo da contração volumétrica

Os eletrodos foram medidos, com auxílio de um paquímetro, após prensagem, após sinterização e após a infiltração, de modo a se obter o volume de cada eletrodo após as etapas produtivas, analisando-se a quantidade de contração para cada composição.

Por terem a forma cilíndrica, o volume dos eletrodos foi calculado pela equação

$$V = \pi * \left(\frac{D}{2}\right)^2 * h \quad \text{Equação 16}$$

Para o cálculo da contração após a sinterização, o cálculo está descrito na equação 17.

$$\text{Contração} = \frac{(V_{\text{Prensado}} - V_{\text{Sinterizado}})}{V_{\text{Prensado}}} * 100 \quad \text{Equação 17}$$

E o cálculo para contração após infiltração está descrito na equação 18.

$$\text{Contração} = \frac{(V_{\text{Sinterizado}} - V_{\text{Infiltrado}})}{V_{\text{Sinterizado}}} * 100 \quad \text{Equação 18}$$

4.4 Análise de densidade e porosidade

A densidade dos eletrodos foi medida pelo método direto, através da medição e pesagem do eletrodo (equação 19), e do método de Arquimedes, descrito na seção 4.4.1.

$$d = \frac{m}{V}$$

Equação 19

4.4.1 Método de Arquimedes

Arquimedes é descrito na literatura como o responsável pelo descobrimento do fenômeno do empuxo. [31] O método de determinação da densidade denominado no presente trabalho por método de Arquimedes (ou, em alguns trabalhos, como pesagem hidrostática [32]), é um método simples e não destrutivo, capaz de medir com precisão a densidade de sólidos de geometrias simples e complexas, e está descrito na norma ASTM B328-96. Sua execução e explicação teóricas serão descritas a seguir.

O empuxo é uma força de intensidade igual ao peso do volume de líquido deslocado pelo sólido imerso no respectivo líquido. Ou seja, quando totalmente submerso, um corpo experimentará uma diminuição aparente de seu peso. [33], [34]

$$E = P_{\text{sólido}} - P_{\text{aparente}} \quad \text{Equação 20}$$

A fórmula do empuxo está descrita na equação 21:

$$E = \rho_{\text{Líquido}} * V_{\text{Líquido}} * g \quad \text{Equação 21}$$

Mas, já que

$$m_{\text{Líquido}} = \rho_{\text{Líquido}} * V_{\text{Líquido}} \quad \text{Equação 22}$$

Teremos então, igualando as equações 20 e 22:

$$\rho_{\text{Líquido}} * V_{\text{Líquido}} * g = P_{\text{sólido}} - P_{\text{aparente}} \quad \text{Equação 23}$$

E, desenvolvendo as equações 22 e 23, chegamos em:

$$\rho_{\text{Líquido}} * V_{\text{Líquido}} = m_{\text{sólido}} - m_{\text{aparente}} \quad \text{Equação 24}$$

É importante notar que, considerando-se um sólido sem porosidade, $V_{\text{sólido}} = V_{\text{Líquido}}$. Nesse caso, estamos também assumindo que a porosidade residual do processo de fabricação via prensagem/sinterização/infiltração não será preenchida pela água utilizada no processo de medição de densidade pelo método de Arquimedes, já que essa porosidade é normalmente interiorizada à peça, resultado da não infiltração do cobre. Assim, como $V_{\text{sólido}} = \frac{m_{\text{sólido}}}{\rho_{\text{sólido}}}$, temos:

$$\rho_{\text{Líquido}} * \frac{m_{\text{sólido}}}{\rho_{\text{sólido}}} = m_{\text{sólido}} - m_{\text{aparente}} \quad \text{Equação 25}$$

E, reorganizando, chegamos em:

$$\rho_{\text{Líquido}} * \frac{m_{\text{sólido}}}{m_{\text{sólido}} - m_{\text{aparente}}} = \rho_{\text{sólido}} \quad \text{Equação 26}$$

Ou seja, ao medirmos a massa do sólido e essa mesma massa imersa num líquido, podemos, conhecendo-se a densidade desse líquido, descobrir a densidade do sólido. No presente trabalho, uma balança especial para esse tipo de medição foi utilizada, de modo a medir-se a massa seca e a massa imersa num recipiente com água destilada.

4.5 Medição de dureza

Para a medição de dureza, cada um dos seis eletrodos embutidos foi submetido à três medições de dureza Vickers, com carga de 1 Kg.

4.6 Brasagem dos contatos

No caso do presente trabalho, a base do conjunto montado é feita de cobre eletrolítico puro, enquanto a pastilha tem como composição 50%Ag – 50%WC (porcentagens em massa). Foi realizado um processo de brasagem por resistência elétrica, como descrito em 2.3.5.

Para a brasagem dos conjuntos do presente trabalho foi utilizado como metal de adição uma liga de composição 15%Ag-80%Cu-5%P, que é o padrão da empresa para junção das peças do conjunto em estudo.

Para a análise da qualidade da junta brasada, foi utilizado o teste da talhadeira, que é um dos métodos práticos utilizados pelos operadores. Nesse teste, uma talhadeira é posicionada de modo a forçar a retirada da pastilha da base de cobre. Caso a pastilha se quebre ou a base se deforme sem que a pastilha se solte completamente da base, a brasagem é considerada boa. Caso a pastilha se solte por completo da base, a brasagem é considerada ruim.

4.7 Análises estatísticas

Para testar a influência das diferentes concentrações de cobre sobre as características físicas e metalográficas dos eletrodos (porosidade, densidade calculada pelo método de Arquimedes, densidade pelo método direto, contração após a sinterização e contração após infiltração) foi utilizado um teste de hipóteses para a comparação de mais de duas médias (ANOVA). O teste foi realizado para cada uma das cinco características citadas anteriormente como variável dependente, considerando a concentração de cobre no eletrodo como único fator, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50% de cobre). O nível de significância utilizado foi de 5%. Foi utilizado o programa Microsoft Excel 2016 com o pacote de suplemento de dados para análise estatística e para plotagem dos gráficos obtidos. Nesse teste o objetivo é rejeitar a hipótese H_0 de que eletrodos com diferentes concentrações de cobre possuem a mesma média da característica física ou metalográfica considerada. Caso haja a rejeição, a hipótese H_1 aceita é de que a concentração de cobre influencia na característica considerada.

Para testar se os métodos de cálculo de densidade geraram valores diferentes foi utilizado um teste de hipóteses para a comparação de mais de duas médias (ANOVA) com dois fatores. O teste foi realizado considerando as densidades medidas como variável dependente, e com dois fatores, a concentração de cobre no eletrodo (fator com seis níveis, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%) e o método de cálculo da densidade (direto ou de Arquimedes), com nível de significância de 5%. Foi utilizado o programa R (versão 3.3.0). Esse teste teve como objetivo não rejeitar a hipótese H_0 de que não haveria diferença nos valores de densidade calculadas pelos diferentes métodos. Caso haja a rejeição, a hipótese H_1 aceita é de que os métodos geram valores de densidade diferentes.

Um teste de hipóteses para a comparação de duas médias (ANOVA) com dois fatores também foi utilizado para detectar diferenças entre os valores de porosidade calculados com os dois métodos, direto e de Arquimedes. Assim como na comparação entre densidades, a porosidade foi considerada como variável dependente, e a concentração de cobre e o método de cálculo foram utilizados como fatores, com nível de significância de 5%. Foi utilizado o programa R (versão 3.3.0).

A hipótese nula H_0 foi de que não haveria diferença nos valores de porosidade calculados pelos diferentes métodos. Caso haja a rejeição, a hipótese H_1 aceita é de que os métodos geram valores de porosidade diferentes.

Para ambos os testes de comparação de métodos (de densidade e porosidade) foi testada também a interação entre os fatores concentração de cobre e método de cálculo. A hipótese nula H_0 foi de que não haveria interação entre os fatores, ou seja, diferenças entre os métodos de cálculo (direto ou de Arquimedes) teriam o mesmo comportamento para todas as concentrações de cobre. Caso haja a rejeição, a hipótese H_1 aceita é de que os valores de densidade (ou porosidade) possuiriam comportamentos particulares para cada uma das concentrações de cobre.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises metalográficas

5.1.1 Metalografia Óptica

Para cada composição de eletrodo produzido, foram realizadas microscopias ópticas com 50 e 100x de aumento. Nas microscopias das amostras de alto teor de tungstênio (Figura 27 à Figura 29 e Figura 33 à Figura 35) é difícil a identificação do cobre na microestrutura. Na Figura 32 e na Figura 38, o cobre está indicado por setas azuis. É importante notar a presença de porosidade nas micrografias, circuladas em vermelho. Como explicado em 2.2.4, essa porosidade é resultante dos espaços não preenchidos durante a infiltração, devido à interconexão do esqueleto de tungstênio. Essa porosidade é denominada de porosidade residual.

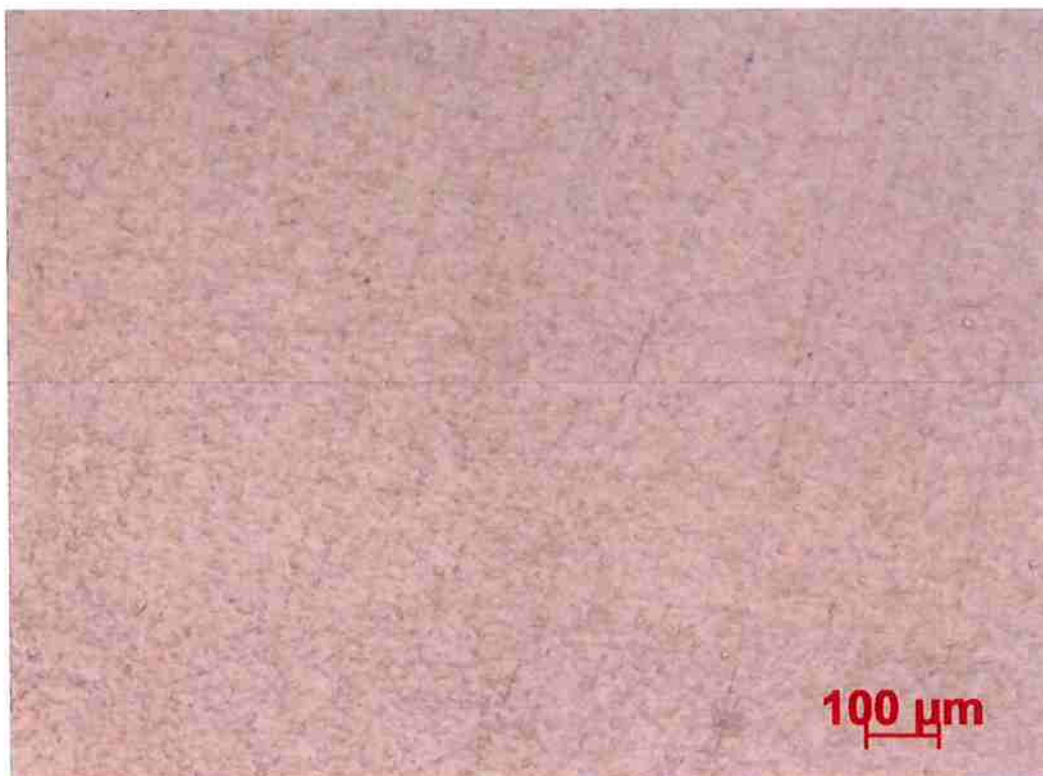


Figura 27: Micrografia do eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque.

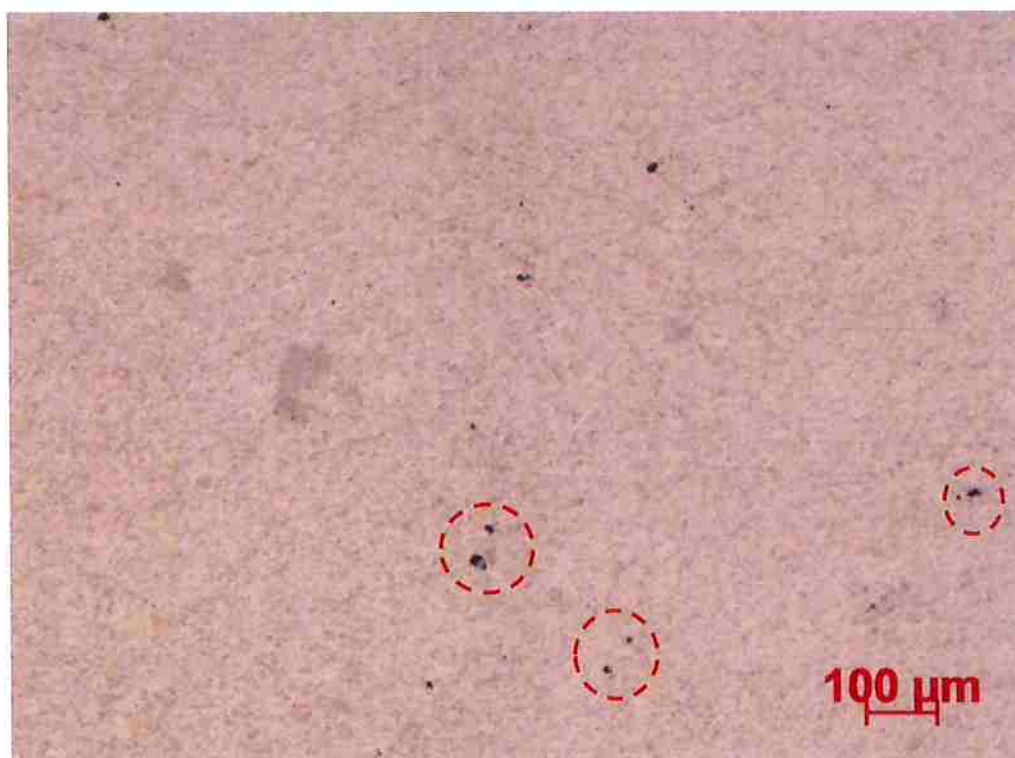


Figura 28: Micrografia do eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos

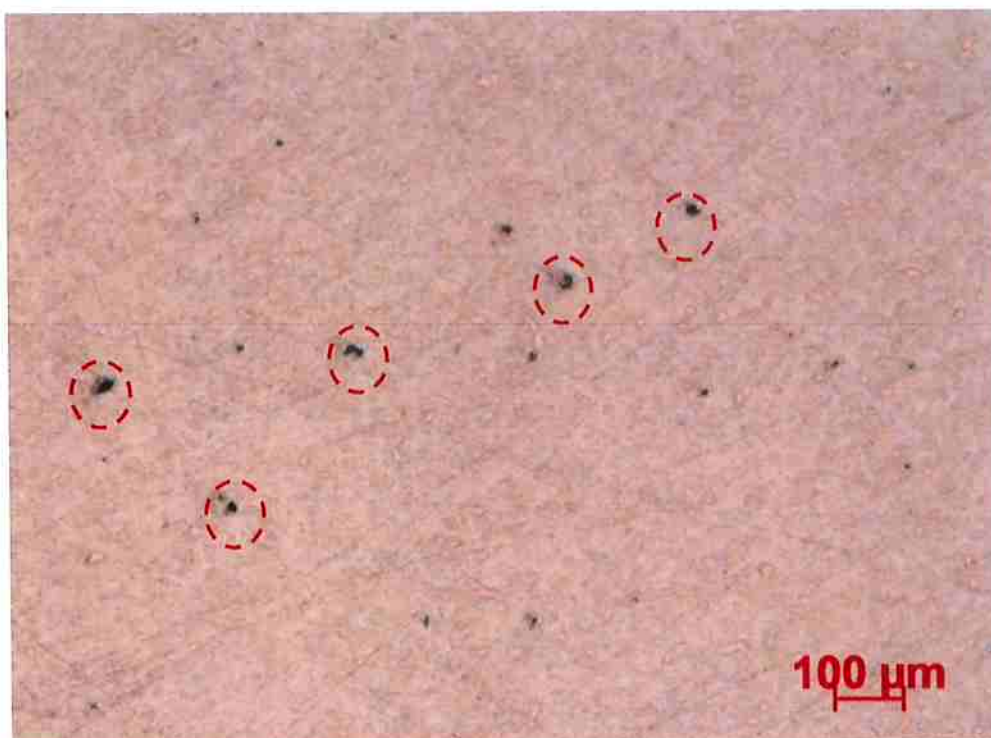


Figura 29: Micrografia do eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos

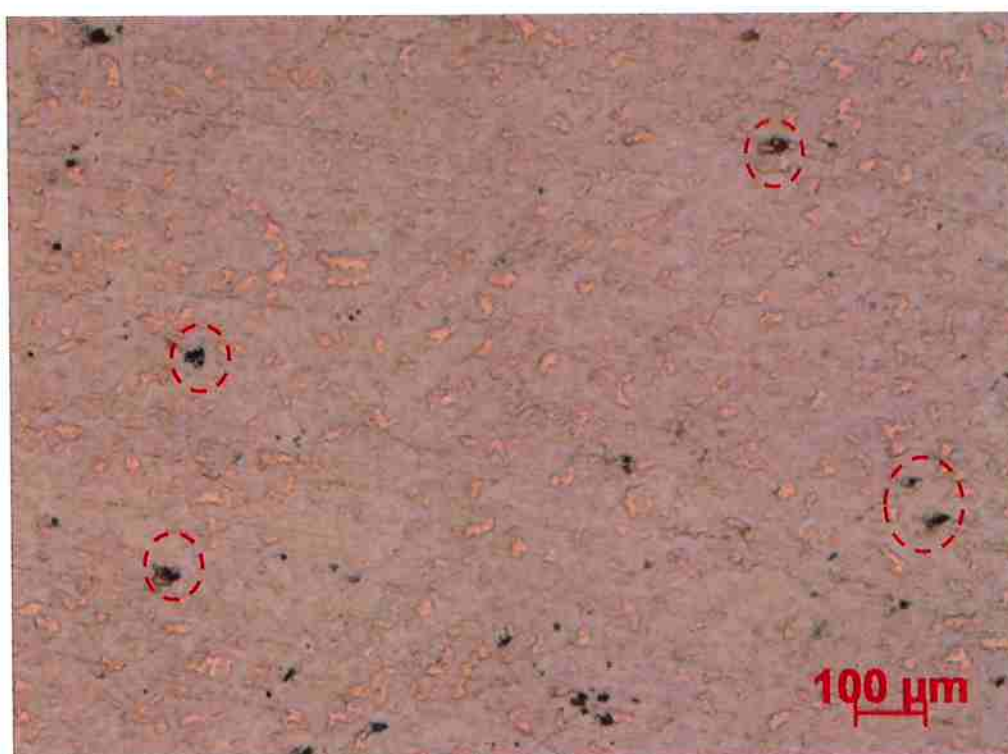


Figura 30: Micrografia do eletrodo de composição teórica 35% Cu - 65% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos

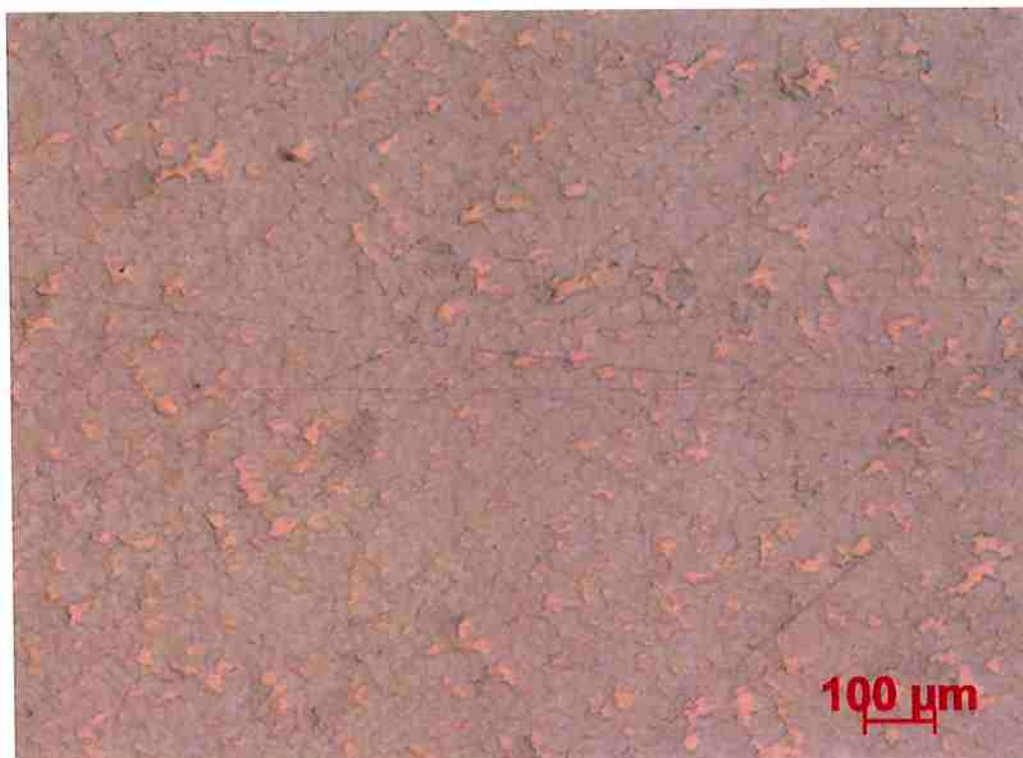


Figura 31: Micrografia do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque.

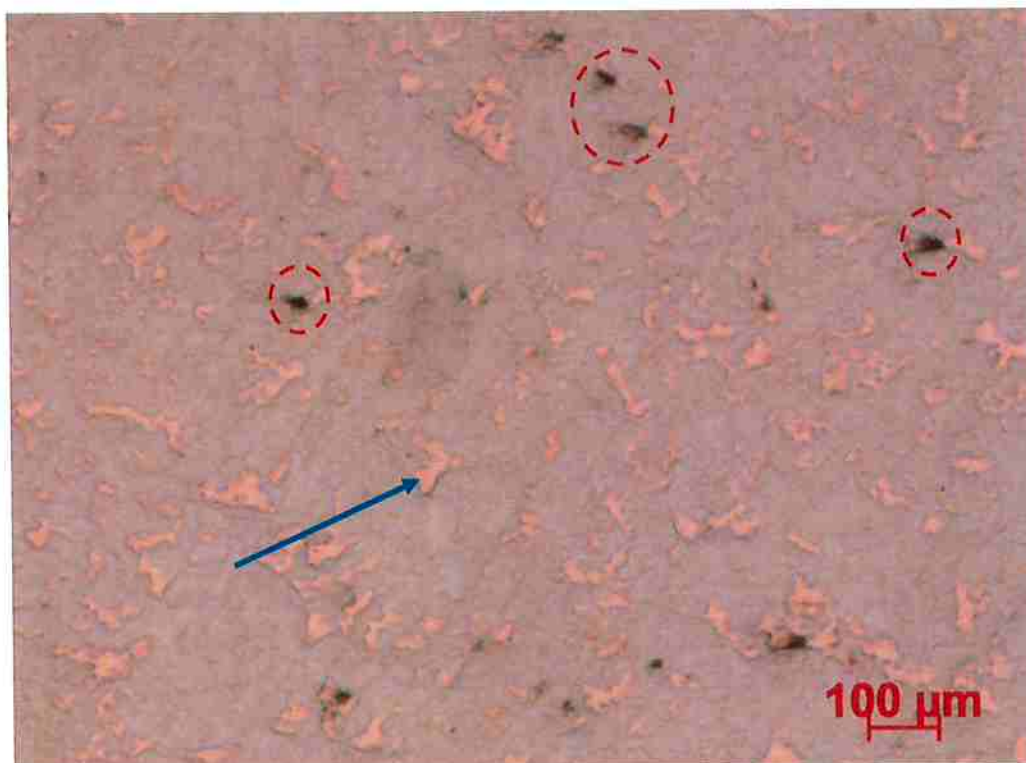


Figura 32: Micrografia do eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 50x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos. Seta azul indicando a fase de cobre

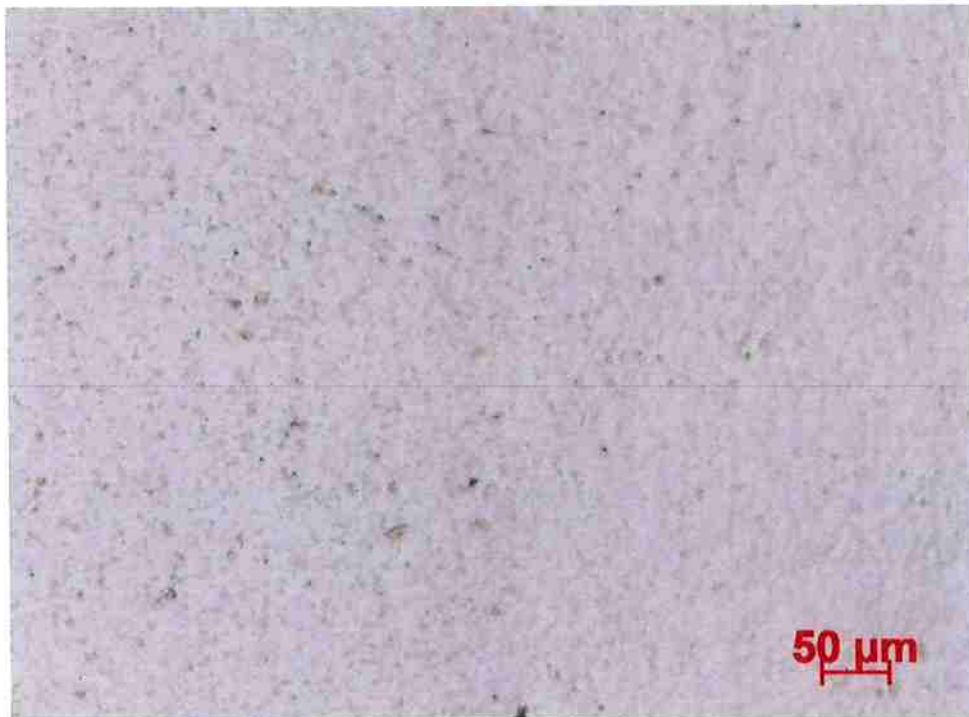


Figura 33: Micrografia do eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque.

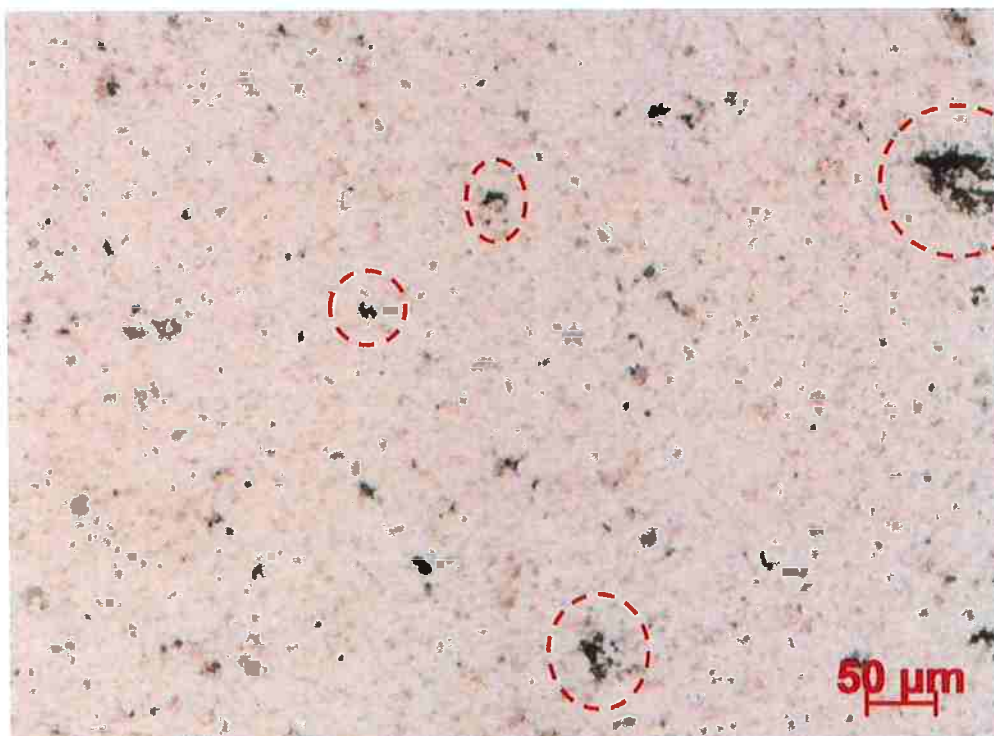


Figura 34: Micrografia do eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos

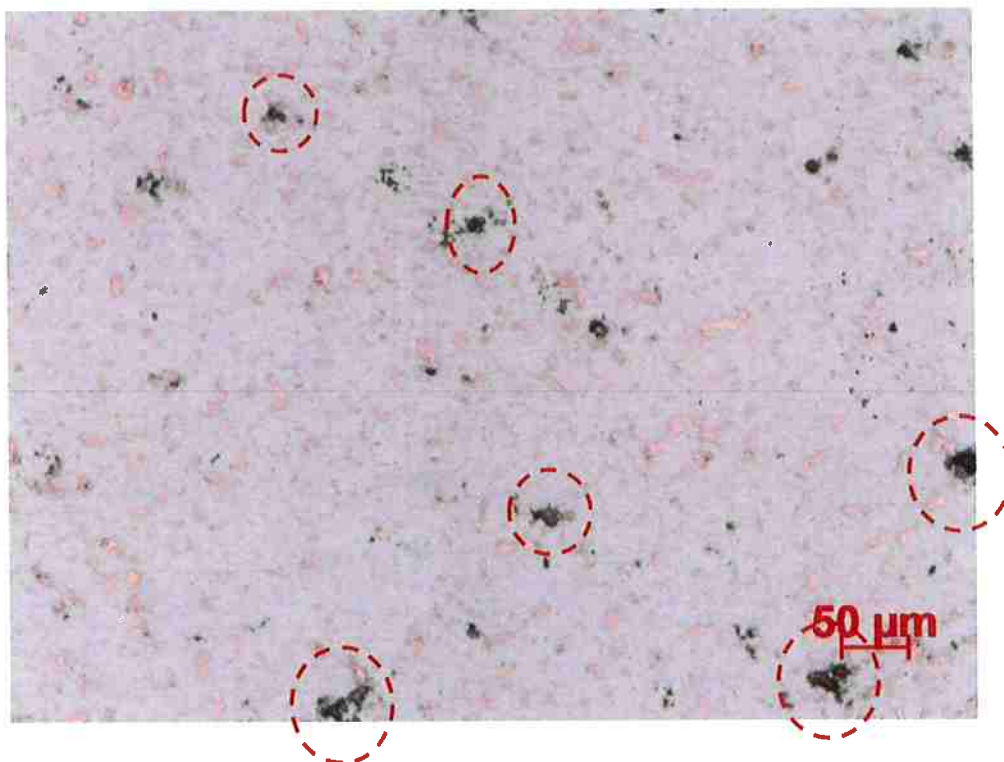


Figura 35: Micrografia do eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos

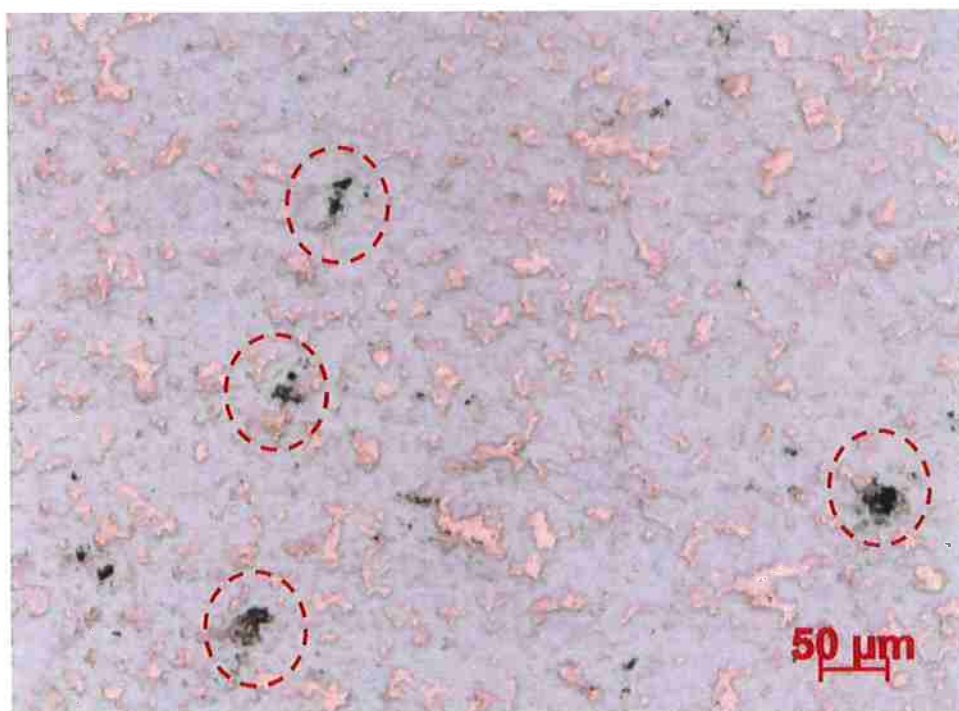


Figura 36: Micrografia do eletrodo de composição teórica 35% Cu - 65% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Presença de porosidade, indicada pelos círculos vermelhos

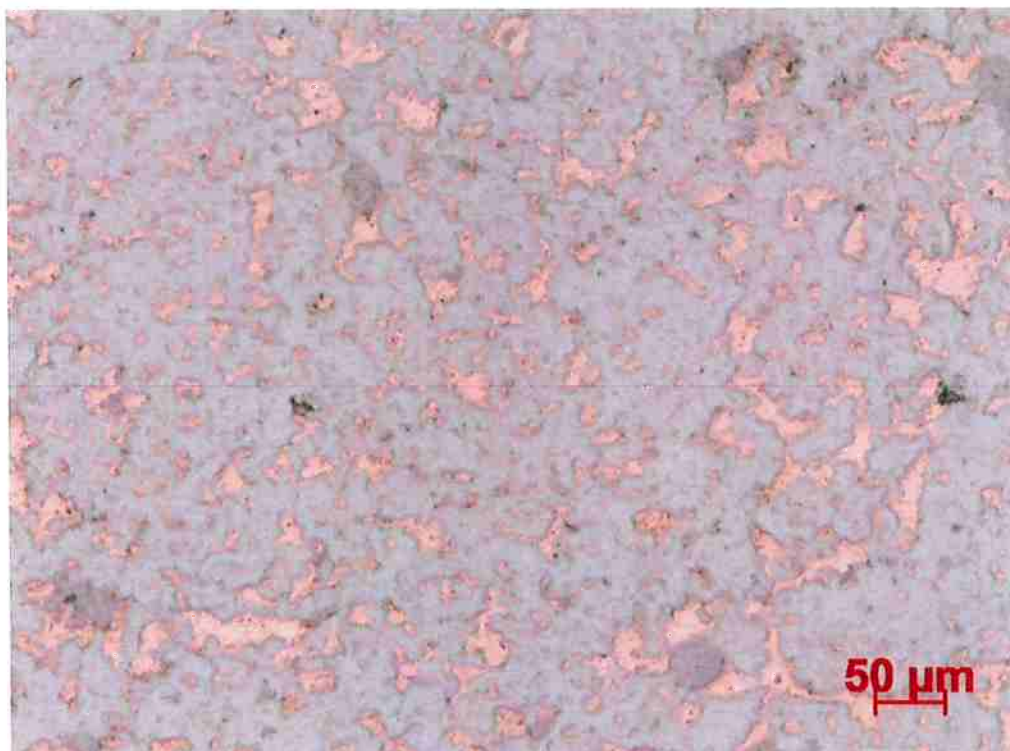


Figura 37: Micrografia do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque.

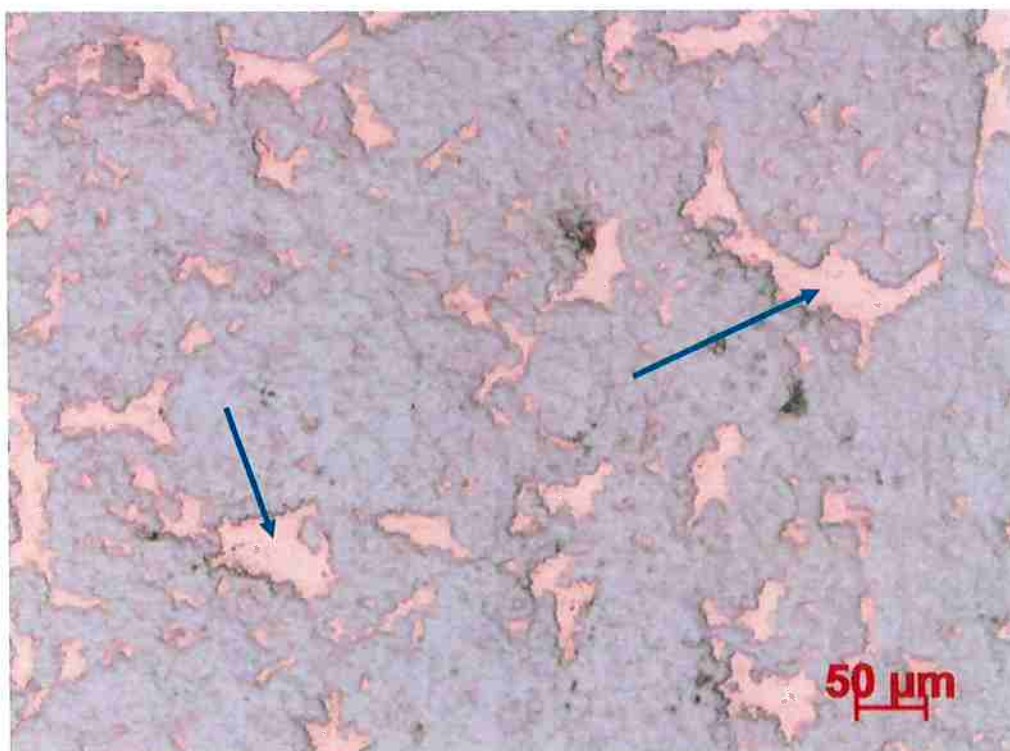


Figura 38: Micrografia do eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W, obtida por microscopia óptica. Aumento de 100x, sem ataque. Setas azuis indicando a fase de cobre.

5.1.2 MEV e EDS

Afim de se obter profundidade de foco e maior precisão na visualização da microestrutura, foram realizadas também imagens de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, uma análise de EDS permitiu a identificação de cada fase na estrutura do eletrodo. Pela microscopia eletrônica de varredura da Figura 39, de um eletrodo de composição teórica 20% Cu – 80% W, é possível visualizar a formação de pescoços, alguns deles circulado em vermelho, provenientes do processo de sinterização. É importante salientar também que as partículas já unidas, mesmo que não circuladas, também são provenientes da sinterização. Em muitos casos é possível verificar que as partículas apresentam deformação, proveniente da etapa de prensagem.

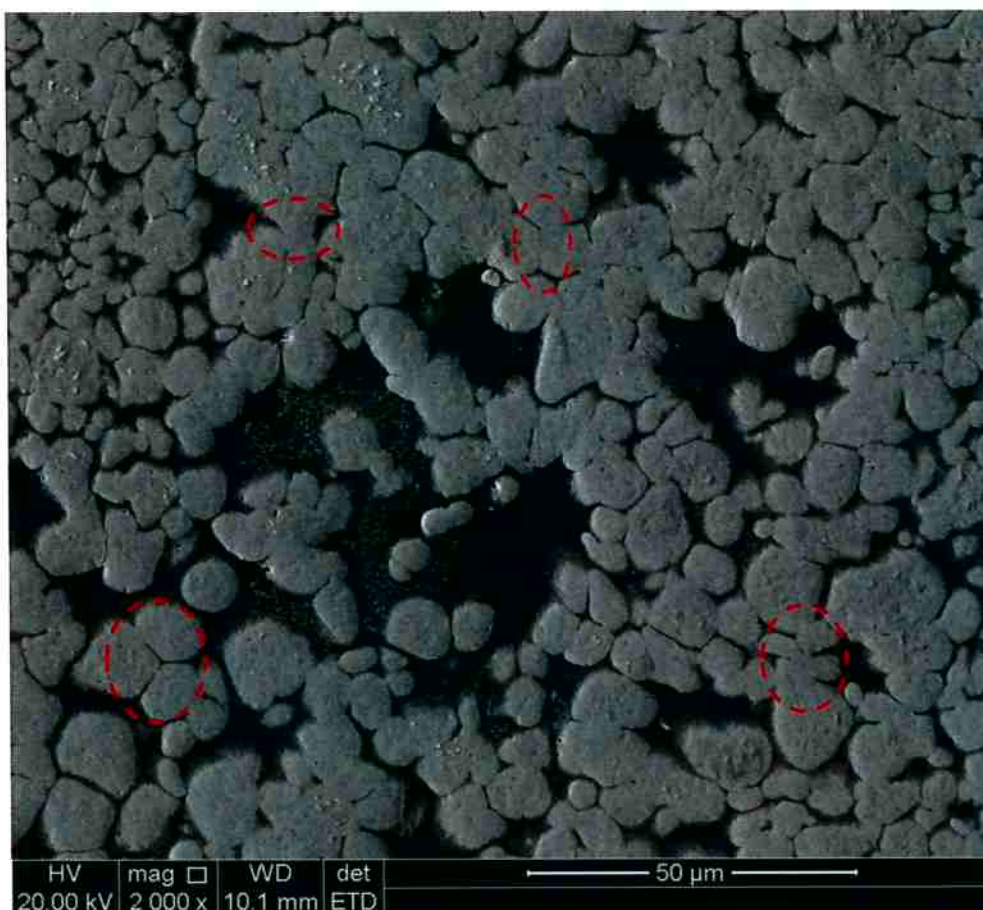


Figura 39: Eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Círculos vermelhos indicando formação de pescoços

A Figura 40 também possibilita a visualização de alguns pescoços. Para esse eletrodo, foi feita uma análise EDS, de modo a quantificar as fases existentes.

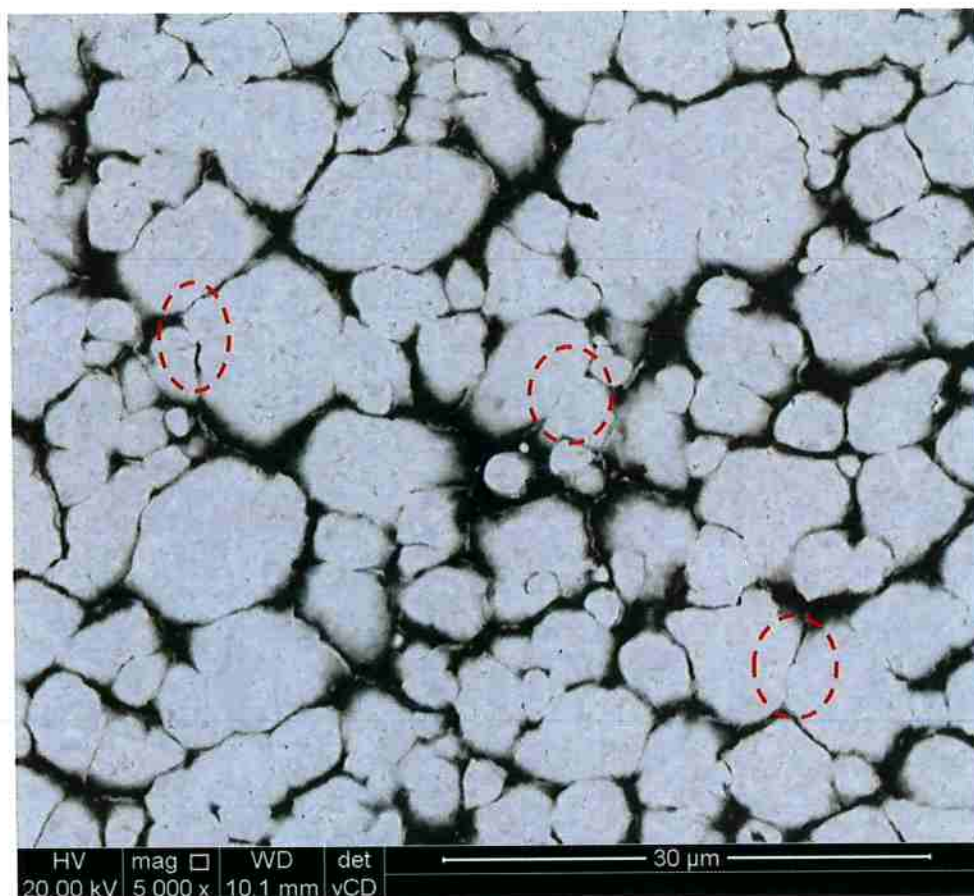


Figura 40: Eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Círculos vermelhos indicando formação de pescoços

É possível perceber, pela análise de EDS da área 1 da Figura 41, através da Figura 42 e da Tabela 4, que o eletrodo possui, além do cobre, presença de prata e níquel.

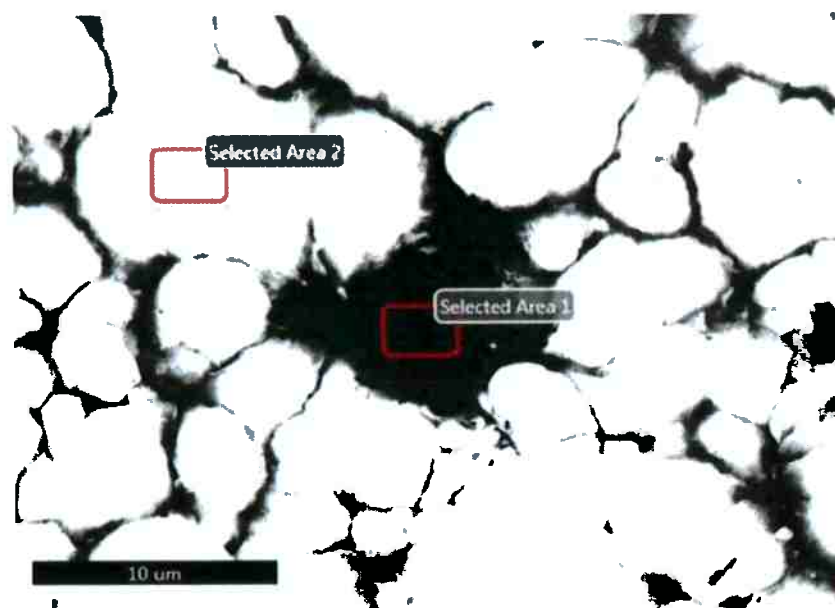


Figura 41: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W, utilizada para quantificação das fases. Áreas indicadas foram as regiões utilizadas para quantificação.

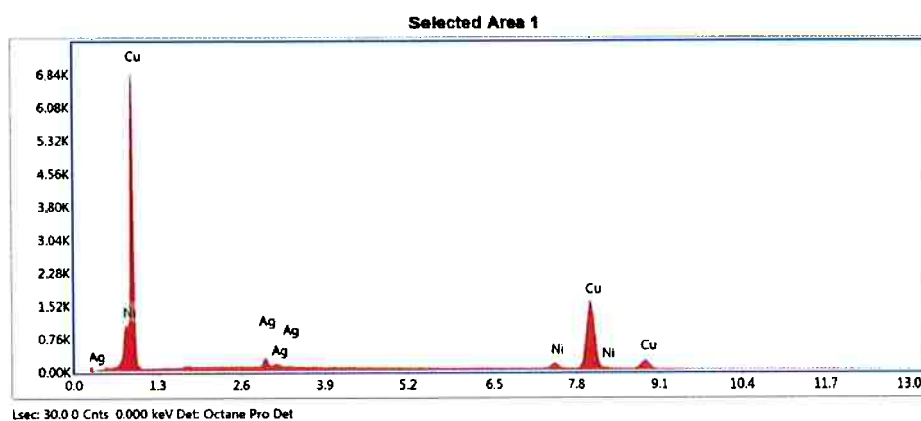


Figura 42: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 41

Tabela 4: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 1 da Figura 41

Elemento	% em peso
Ag	3,9
Ni	5,1
Cu	90,9

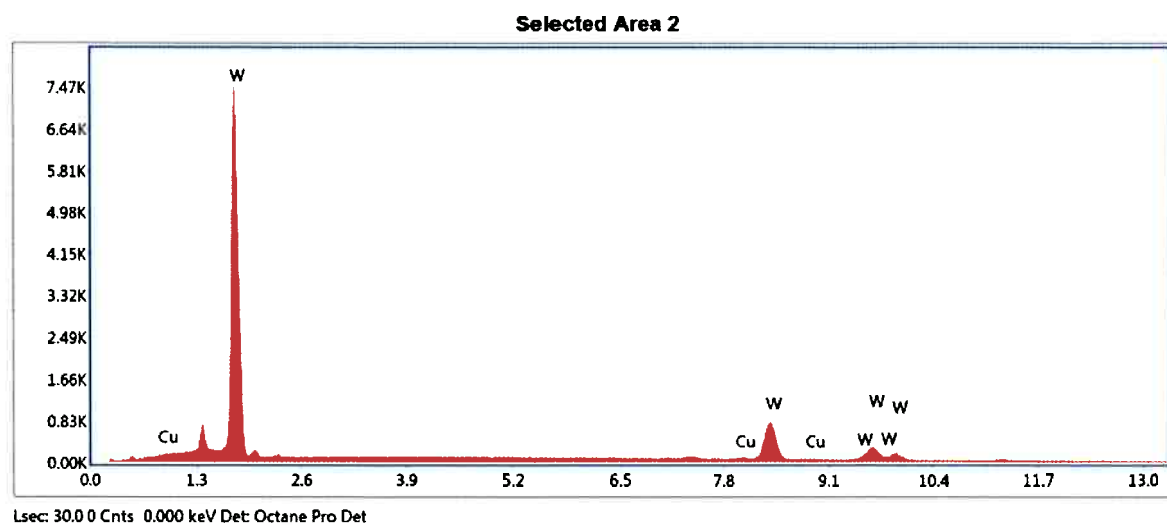


Figura 43: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 41

Tabela 5: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 2 da Figura 41

Elemento	% em peso
Cu	1,6
W	98,4

Pela análise de EDS da área 2 da Figura 41, correspondente à Figura 43 e à Tabela 5, é possível perceber que a região clara das microscopias eletrônicas de varredura corresponde majoritariamente a tungstênio, ou seja, representa o esqueleto sinterizado. Quanto à área 1 (correspondente à região escura das microscopias eletrônicas de varredura) podemos identificar majoritariamente a

presença de cobre, que infiltrou por capilaridade no esqueleto sinterizado de tungstênio, como explicado 2.2.5.

Para o eletrodo indicado na Figura 44, que possui um evidente pescoço proveniente da sinterização (circulado em vermelho), análises pontuais de EDS também foram feitas.

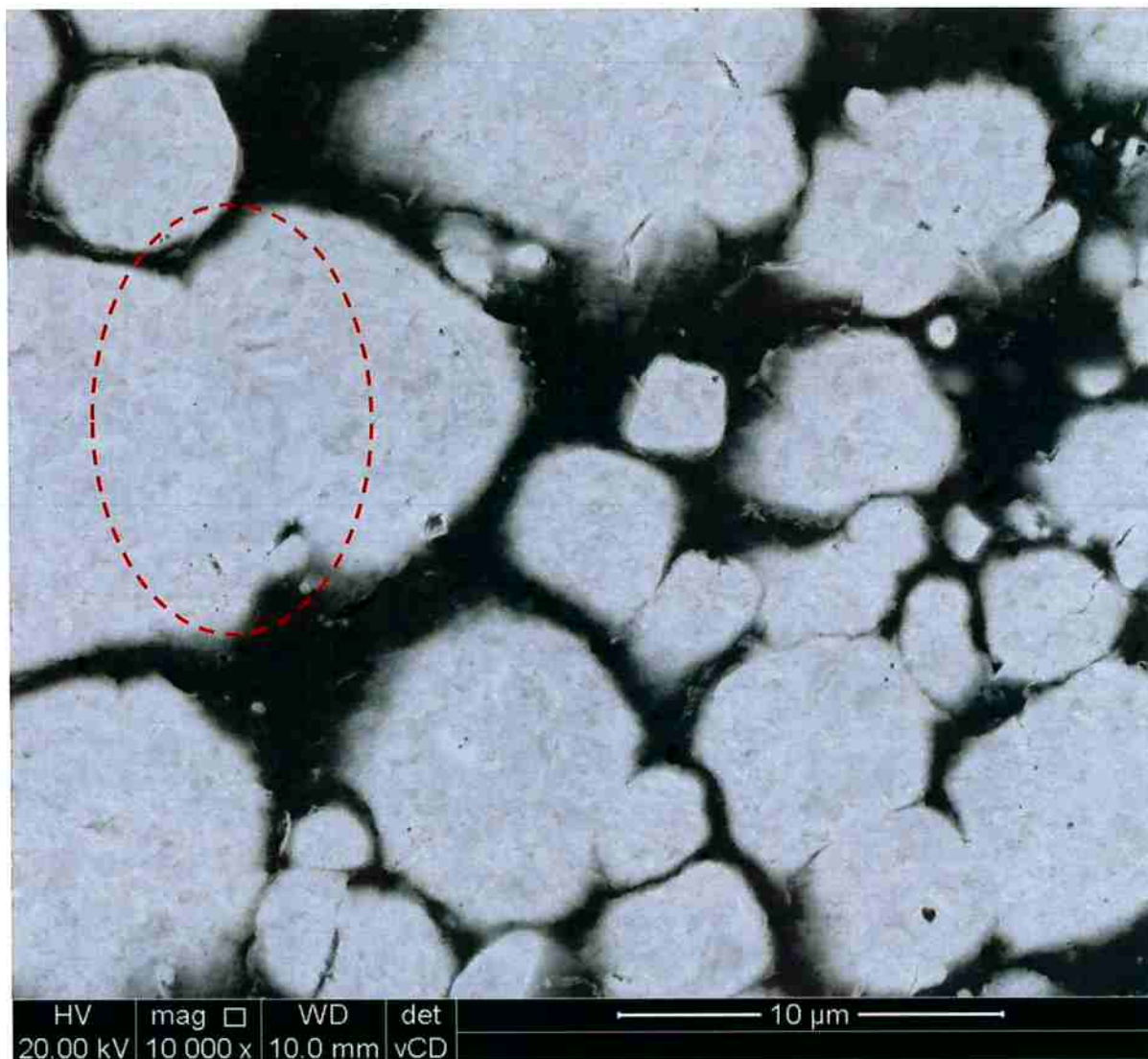


Figura 44: Eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura. Círculo vermelho indicando formação de pescoços

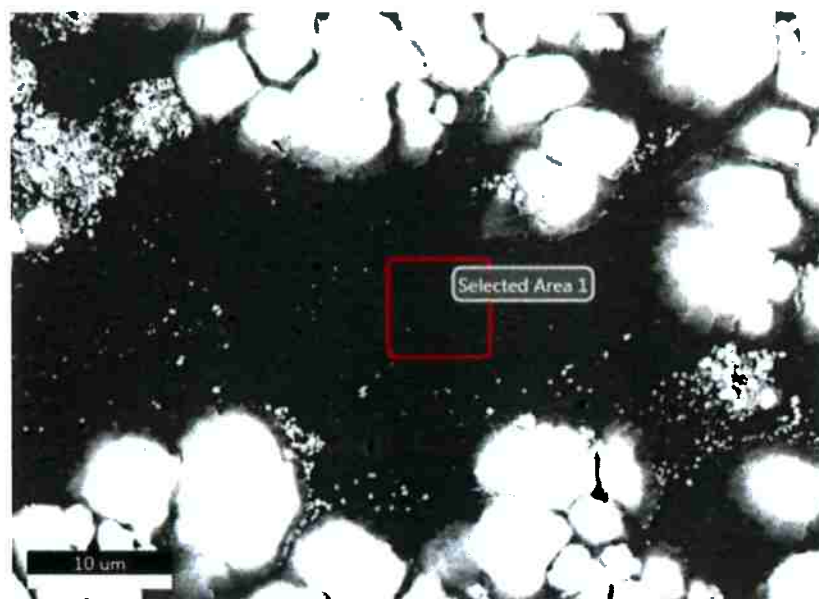


Figura 45: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, utilizada para quantificação das fases. Área indicada foi utilizada para quantificação.

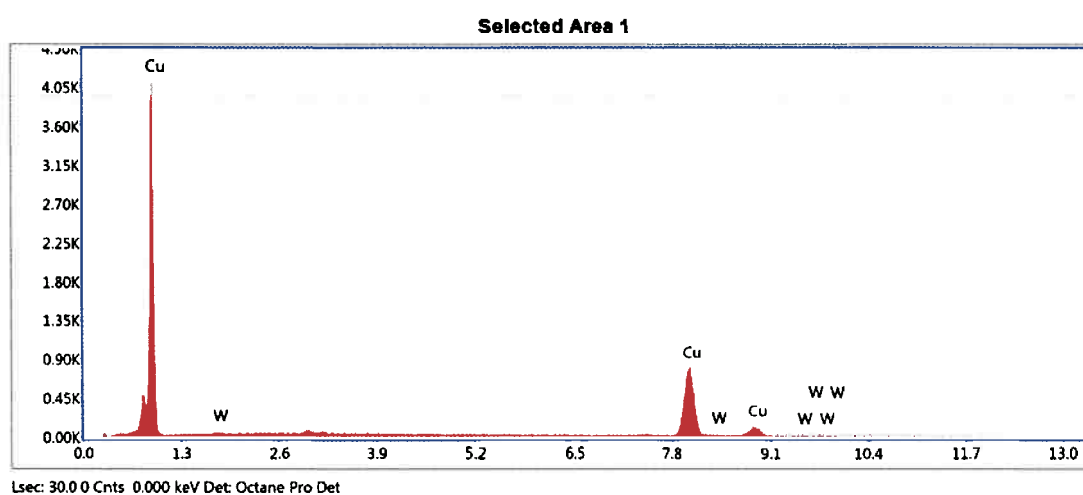


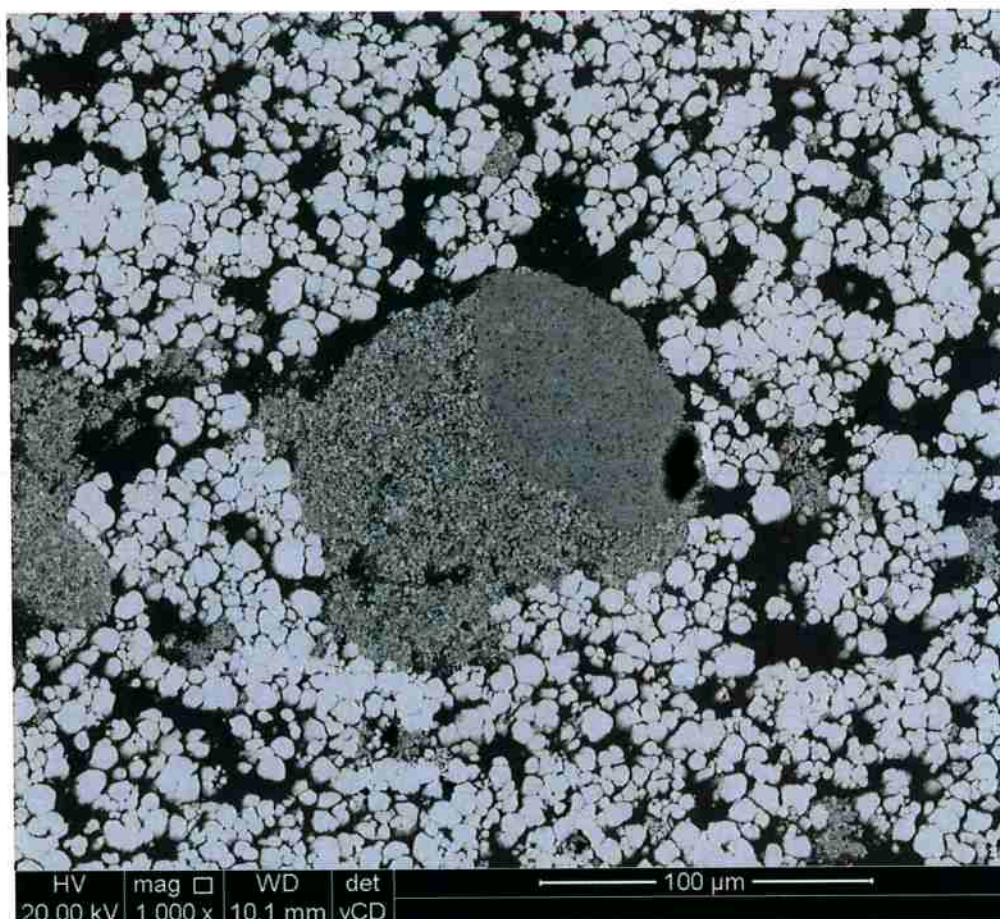
Figura 46: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 45

Tabela 6: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 2 da Figura 45

Elemento	% em peso
Cu	98,2
W	1,8

Pela análise de EDS resumida na Figura 46 e na Tabela 6, observa-se que a área escura corresponde realmente ao cobre infiltrado.

Durante as análises de microscopia eletrônica de varredura foram encontrados alguns aglomerados, como o presente na Figura 47. Aglomerados são normalmente provenientes da etapa de mistura e/ou granulação. Para caracterização do aglomerado encontrado, um EDS da área foi feito.



HV	mag	WD	det
20.00 kV	1 000 x	10.1 mm	vCD

Figura 47: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, utilizada para quantificação das fases. Presença de aglomerado.

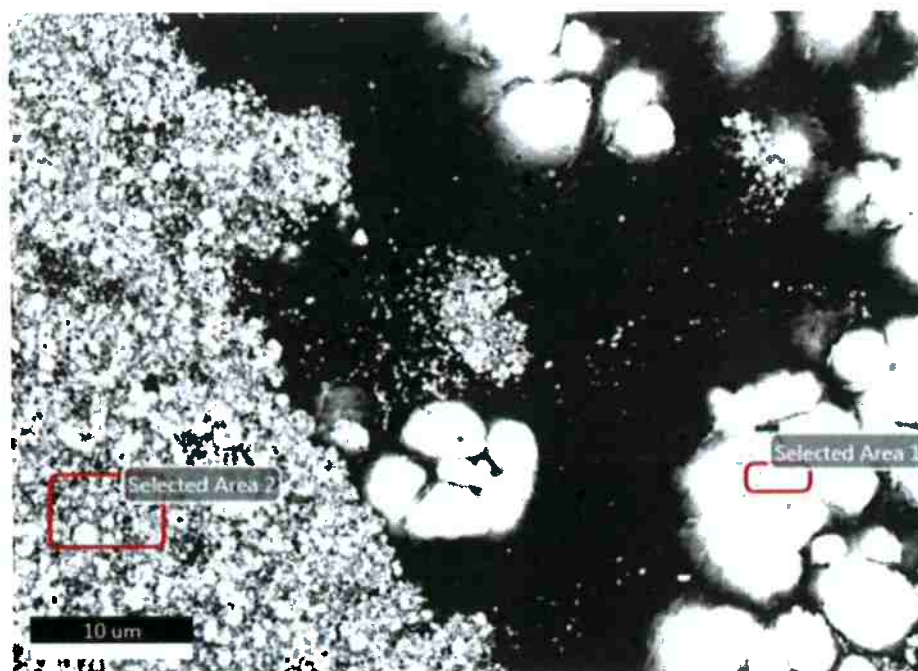


Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W, utilizada para quantificação das fases. Áreas indicadas foram as regiões utilizadas para quantificação.

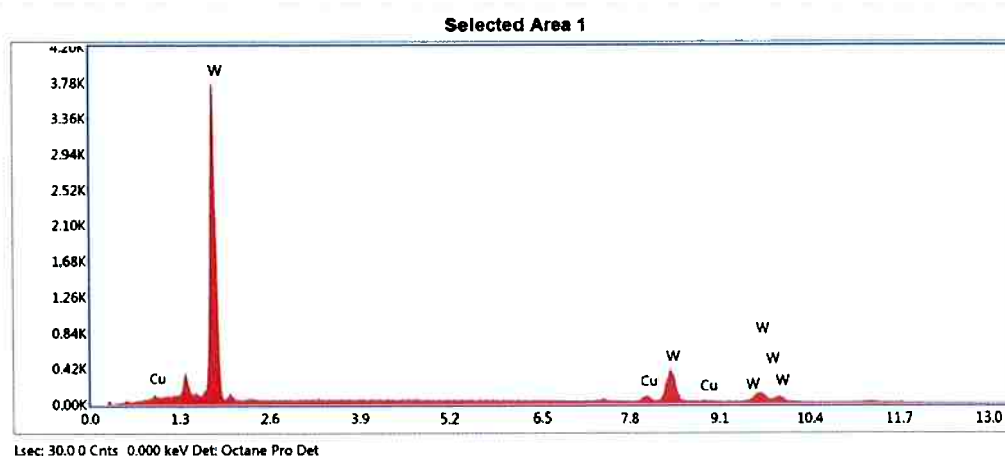


Figura 49: Análise de EDS correspondente à área 1 da Figura 48

Tabela 7: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 1 da Figura 48

Elemento	% em peso
Cu	5,1
W	94,9

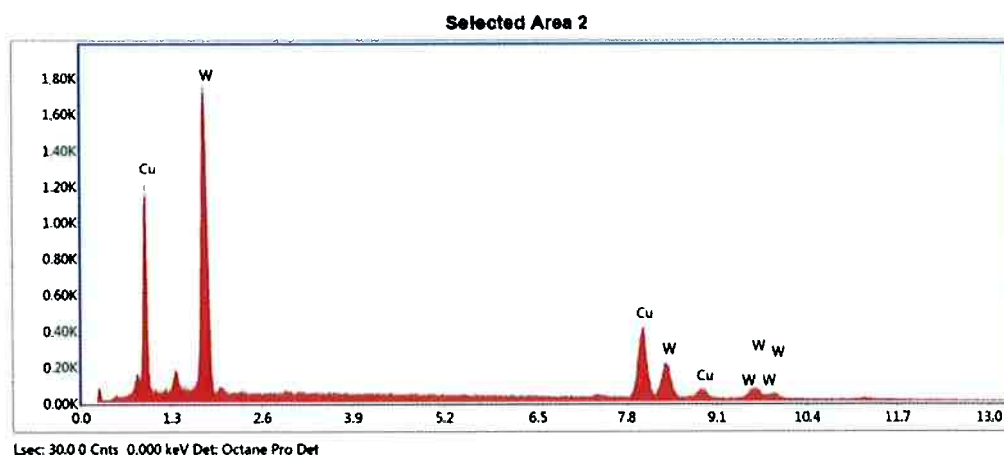


Figura 50: Análise de EDS correspondente à área área 2 da Figura 48

Tabela 8: Quantificação dos elementos encontrados na análise de EDS da área 2 da Figura 48

Elemento	% em peso
Cu	40,2
W	59,8

Os resultados de EDS da Figura 49 e Tabela 7 indicam que a fase clara das microscopias eletrônicas de varredura corresponde ao tungstênio. Já a análise de EDS da área 2, representada na Figura 50 e Tabela 8, indica um aglomerado de cobre e tungstênio.

5.2 Contração Volumétrica

5.2.1 Contração na sinterização

Os resultados de contração volumétrica depois da sinterização estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9: Percentuais de contração dos eletrodos após etapa de sinterização

Eletrodo	Contração depois da sinterização (%)					
	Teores teóricos de cobre (%)					
	20	25	30	35	40	50
1	0,116	0,062	0,350	0,871	1,965	5,842
2	0,147	0,031	0,318	0,147	2,169	5,813
3	0,000	0,091	0,351	0,640	2,079	5,796
4	0,026	0,202	0,232	0,705	2,199	5,592
5	-0,061	0,147	0,379	0,870	2,114	5,670
6	0,000	0,147	0,262	0,841	2,194	5,702
7	-0,030	0,147	0,263	0,841	2,028	5,643
8	0,000	0,146	0,349	0,953	1,910	5,950
9	-0,146	0,147	0,349	0,732	2,104	5,730
<i>Média</i>	0,01	0,12	0,32	0,73	2,08	5,75
<i>Desvio</i>	0,09	0,05	0,05	0,24	0,10	0,11

A contração dos eletrodos após a sinterização foi influenciada pela concentração de cobre ($F = 2826,95$, $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo da análise de variância consta na Tabela 17 do Anexo I, e o gráfico de contração volumétrica após sinterização pelo teor teórico de cobre consta na Figura 51.

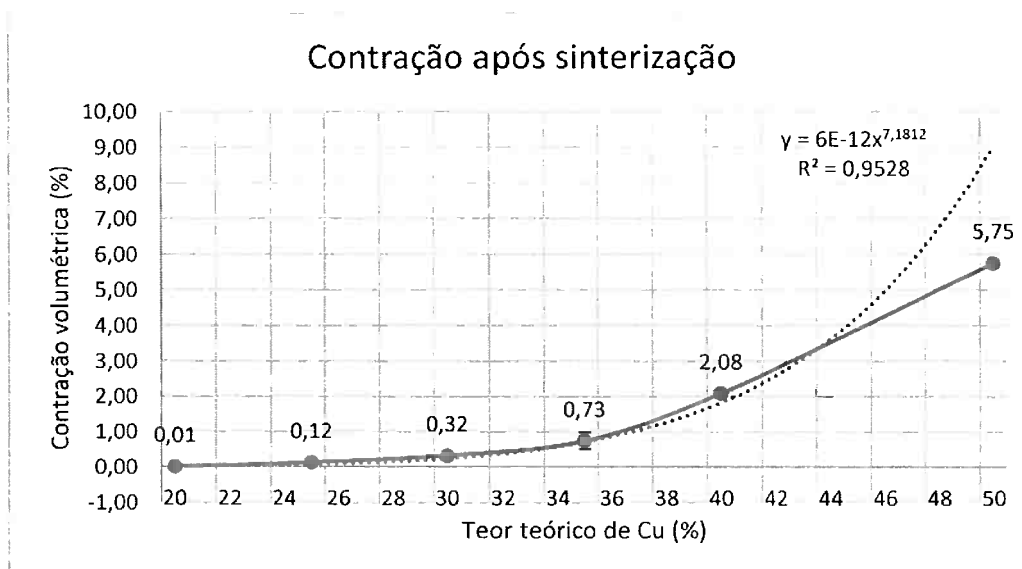


Figura 51: Gráfico da contração volumétrica (%) pelo teor teórico de Cobre (%) medida após o processo de sinterização. Barras verticais representam o desvio padrão.

Foi plotado uma aproximação para uma curva exponencial, que apresentou o maior valor de R^2 ($R^2 = 0,95$), sugerindo que as médias seguem esse tipo de distribuição. Resultados de Johnson *et al.* [15] sugerem que, para uma mesma temperatura de sinterização, maiores teores de cobre na mistura apresentarão maior contração, ou seja, maior densificação (Figura 52).

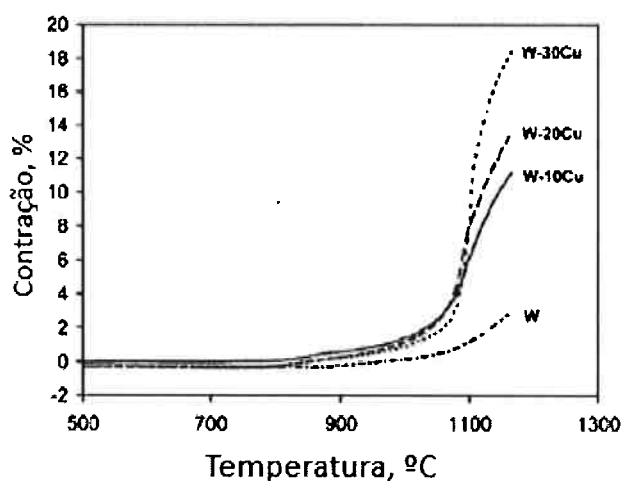


Figura 52: Efeito do teor de cobre na contração de pó de W de $0,11\mu\text{m}$, após sinterização nua taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em hidrogênio [15]

Já que a temperatura do processo foi superior à temperatura de fusão do cobre, esse resultado pode ser associado ao fato de maiores teores de cobre facilitarem a sinterização em fase líquida, dificultando a formação dos pescoços e facilitando a densificação por rearranjo e por solução-reprecipitação, que

apresentam as maiores taxas de densificação, como explicado em 2.2.3.1. Além disso, as adições de aditivos de sinterização diminuem a energia superficial e aumentam a solubilidade de tungstênio no cobre líquido, melhorando ainda o transporte de massa e a densificação por solução-reprecipitação. [14]

5.2.2 Contração na infiltração

Os resultados de contração volumétrica após infiltração estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10: Percentuais de contração dos eletrodos após etapa de infiltração

Eletrodo	Contração depois da infiltração (%)					
	Teores teóricos de cobre (%)					
	20	25	30	35	40	50
1	0,579	1,022	0,822	1,251	1,173	1,093
2	0,928	1,044	1,167	0,928	0,907	0,538
3	0,921	1,104	0,974	1,401	0,825	0,770
4	1,037	0,988	1,188	1,596	0,968	0,648
5	1,126	1,137	1,228	1,395	0,945	0,771
6	0,896	1,039	1,278	1,341	0,998	0,858
7	1,008	0,989	1,281	1,202	0,883	0,914
8	0,810	1,073	1,200	0,963	0,962	0,833
9	0,919	1,134	1,084	1,253	0,737	0,771
<i>Média</i>	0,91	1,06	1,14	1,26	0,93	0,80
<i>Desvio</i>	0,16	0,06	0,15	0,21	0,12	0,16

A contração depois da infiltração também foi influenciada pela concentração de cobre ($F = 11,16$; $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo da análise de variância se encontra na Tabela 18 do Anexo I, e foi plotado um gráfico de contração volumétrica na infiltração pelo teor teórico de cobre (Figura 53).

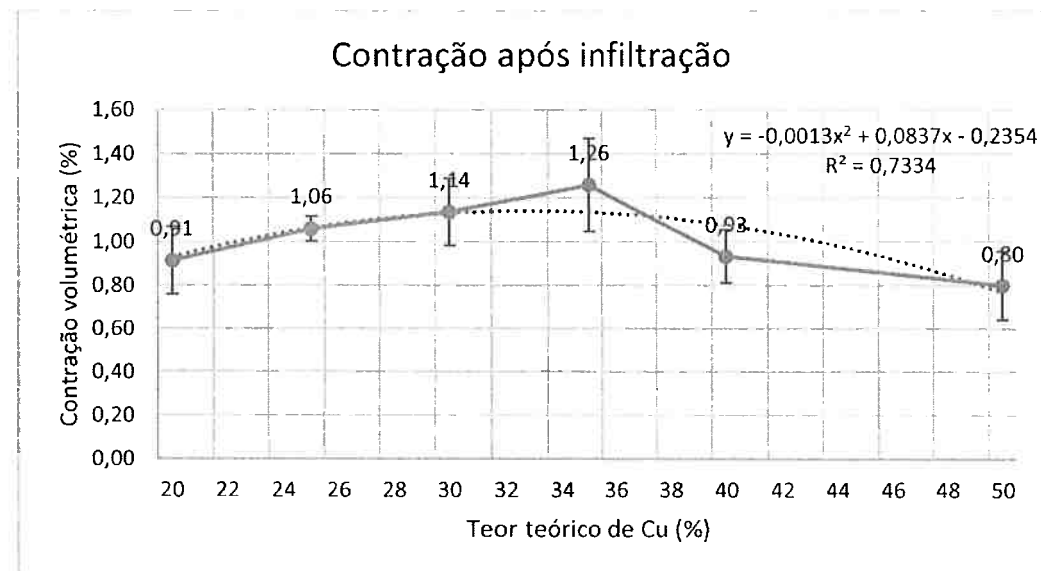


Figura 53: Gráfico da contração volumétrica (%) pelo teor teórico de Cobre (%) medida após o processo de infiltração. Barras verticais representam o desvio padrão.

A melhor aproximação (maior R^2) para esse caso, foi uma parábola ($R^2 = 0,73$).

A contração durante a infiltração é um indício que o cobre fundido continua auxiliando na sinterização em fase líquida no processo de infiltração, como já descrito em 2.2.5.1.

5.3 Análises de densidade

5.3.1 Densidade pelo método direto

Os valores de densidade obtidos pelo método direto (massa/volume) de cada eletrodo estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores de densidade obtidos pelo método direto. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.

Eletrodo	<i>Densidade pelo método direto (Kg/m³)</i>					
	<i>Teores teóricos de cobre (%)</i>					
	20	25	30	35	40	50
1	15485	14786	14114	13435	12808	12000
2	15398	14770	14103	13412	12725	11745
3	15363	14757	13924	13416	12758	
4	15319	14752	14085	13430		
5				13388	12812	11985
6			1403	13440	12761	11869
7		14758				11946
8	15374	14738	14134	13359		11912
9	15297				12723	11895
<i>Média</i>	15373	14760	14065	13412	12764	11908
<i>Desvio</i>	66	16	77	29	38	86

A densidade medida pelo método direto difere em relação à concentração de cobre nos eletrodos ($F = 3065,08$; $P\text{-valor} < 0,001$). Os resumos estatísticos são mostrado na Tabela 19 do Anexo I. Assim, foi plotado um gráfico da densidade medida por esse método pela concentração de cobre (Figura 54).

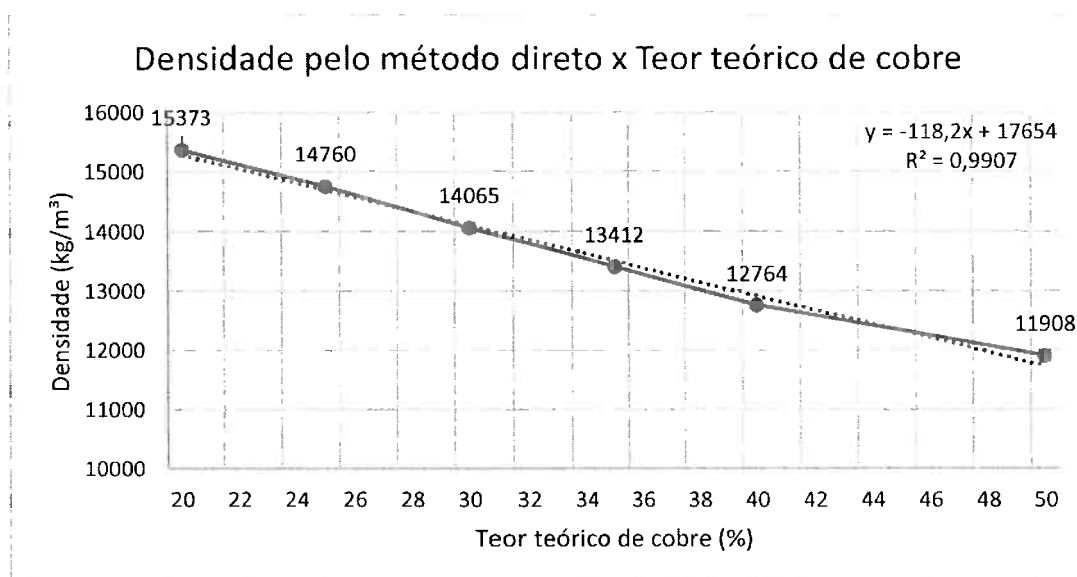


Figura 54: Gráfico da densidade obtida pelo método direto pelo teor teórico de cobre

Devido ao valor de R^2 muito próximo de 1 ($R^2 = 0,99$), é possível afirmar que a aproximação por uma reta é satisfatória. A aproximação a uma reta era esperada, pois, tratando-se de um compósito, a regra das misturas nos fornece a ponderação de cada elemento na densidade.

5.3.2 Densidade pelo método de Arquimedes

As densidades calculadas pelo método de Arquimedes para cada eletrodo constam na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de densidade obtidos pelo método de Arquimedes. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.

Eletrodo	Densidade pelo método de Arquimedes (Kg/m³)					
	Teores teóricos de cobre (%)					
	20	25	30	35	40	50
1	15267	14673	13869	13309	12735	11991
2	15237	14617	13954	13148	12624	11695
3	15215	14585	14085	13295	12518	11784
4	15158			13266	12507	11717
5	15302	14613	13816	13269	12544	11919
6	15226	14441	13840	13305	12661	11694
7	15130	14610	13774	13269	12490	11840
8	15236	14608	14027	13234	12627	11795
9	15131	14510	14043	13309	12624	11712
Média	15211	14582	13926	13267	12592	11794
Desvio	60	73	117	51	82	105

A densidade calculada pelo método de Arquimedes também foi influenciada pela concentração de cobre ($F = 2012,34$; $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo do teste estatístico se encontra na Tabela 20 do Anexo I. Assim como com a densidade direta, a densidade pelo método de Arquimedes apresentou bom ajuste à uma reta quando plotada num gráfico contra a concentração de cobre ($R^2 = 0,99$), como mostrado na Figura 55.

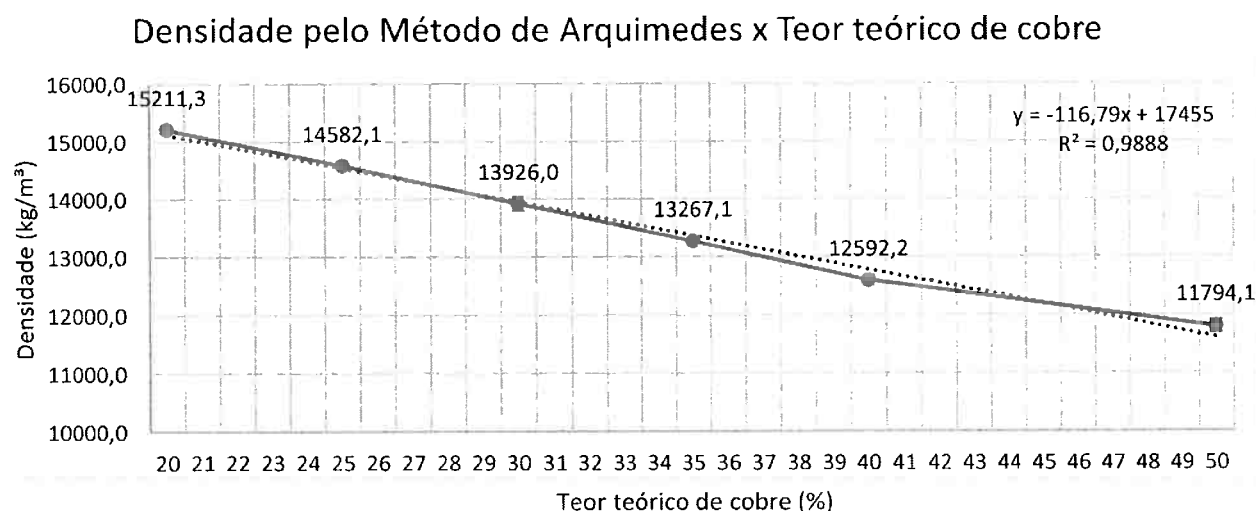


Figura 55: Gráfico obtido pelas medições de densidade pelo método de Arquimedes x Teor teórico de cobre

5.3.3 Comparação dos métodos de medição de densidade

Os valores de densidade para cada concentração de cobre diferiram em relação ao método de cálculo ($F = 89,22$; $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo do teste estatístico se encontra na Tabela 21 do Anexo I. Ou seja, pode-se dizer que medir a densidade pelo método direto retorna valores diferentes da medição pelo método de Arquimedes. Torna-se, então, necessário um outro tipo de medição de densidade para poder determinar qual o método mais preciso. Uma sugestão é realizar o cálculo da densidade através de composição química real encontrada por análises de EDS.

O gráfico da Figura 56 mostra a comparação das medições pelos dois métodos e a densidade teórica.

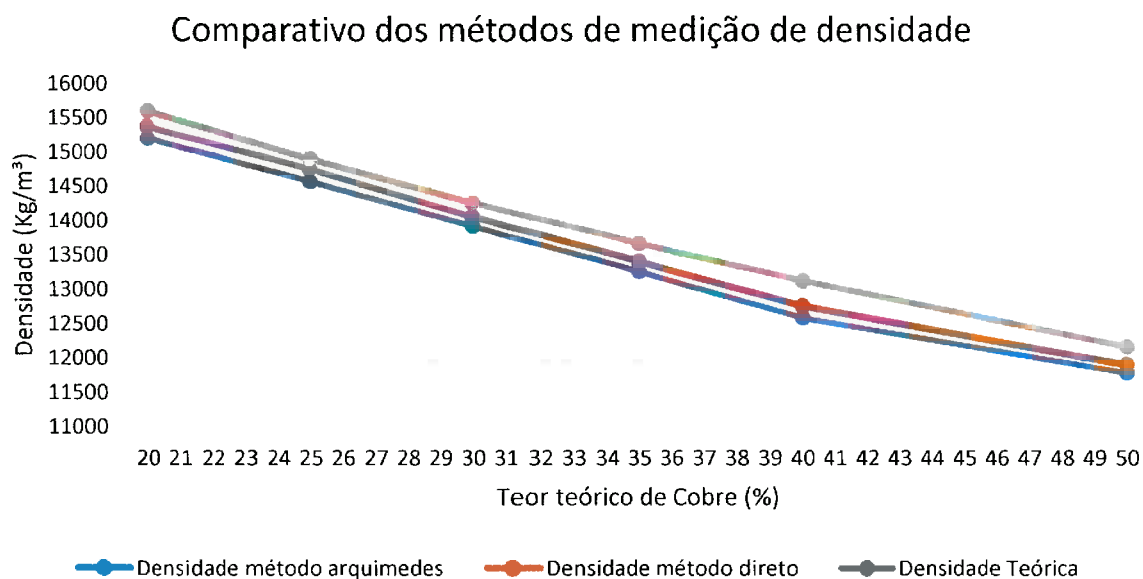


Figura 56: Gráfico comparativo com as medições de densidade pelo método direto, pelo método de Arquimedes e a densidade teórica

Como era de se esperar, a densidade teórica será sempre maior que a densidade medida, pois as peças produzidas por metalurgia do pó possuem porosidade, que será discutido mais adiante. Além disso, pode-se perceber que o método direto retornou valores ligeiramente maiores que o método de Arquimedes.

5.4 Porosidade

5.4.1 Porosidade no Microscópio Eletrônico de Varredura

O preenchimento total da peça é uma característica muito difícil de ser obtida em processos de infiltração, como apresentado em 2.2.5. Assim, microscopias eletrônicas de varredura foram feitas de porosidades dos eletrodos de cada uma das composições trabalhadas, mostradas da Figura 57 à Figura 63, afim de observar os diferentes tipos de porosidade na estrutura infiltrada.

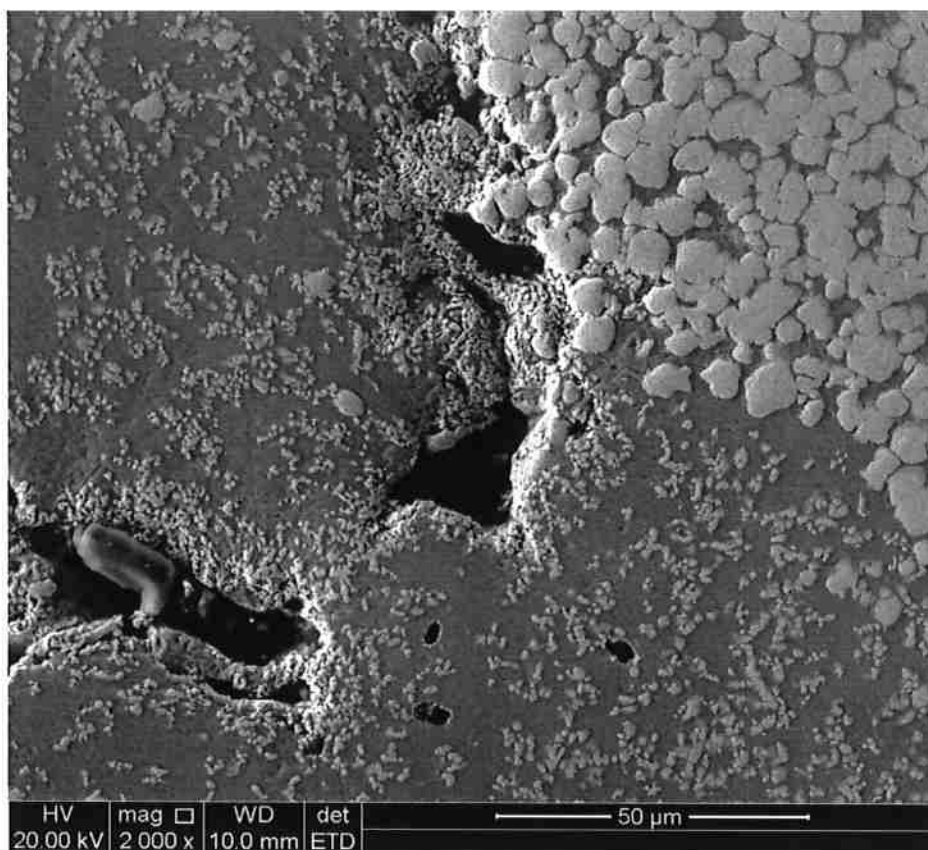


Figura 57: Porosidade num eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.

Na Figura 57 é possível perceber que a porosidade ficou localizada numa região bastante heterogênea do eletrodo.

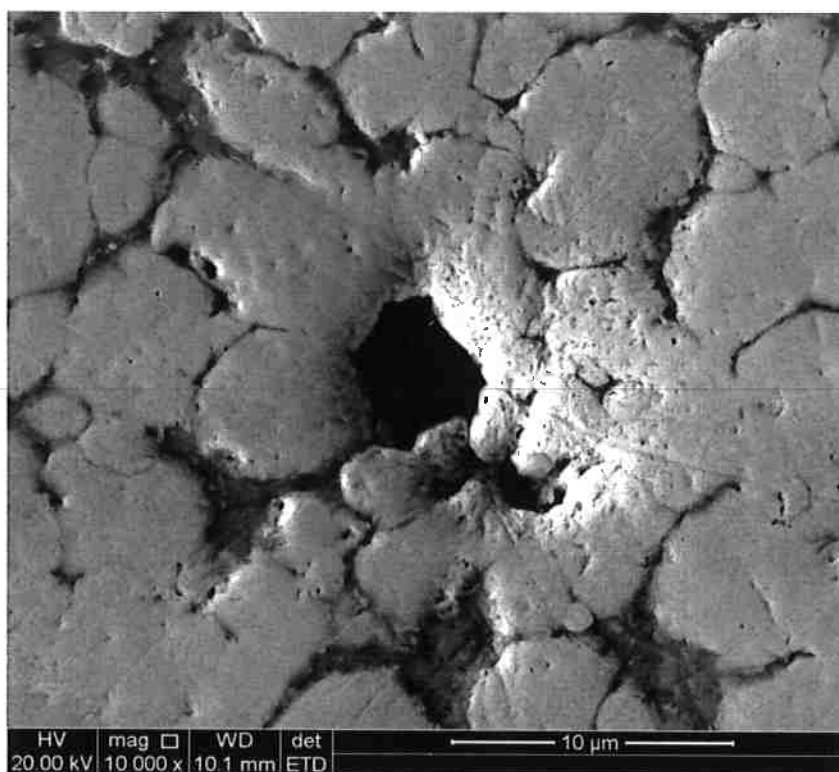


Figura 58: Porosidade num eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.

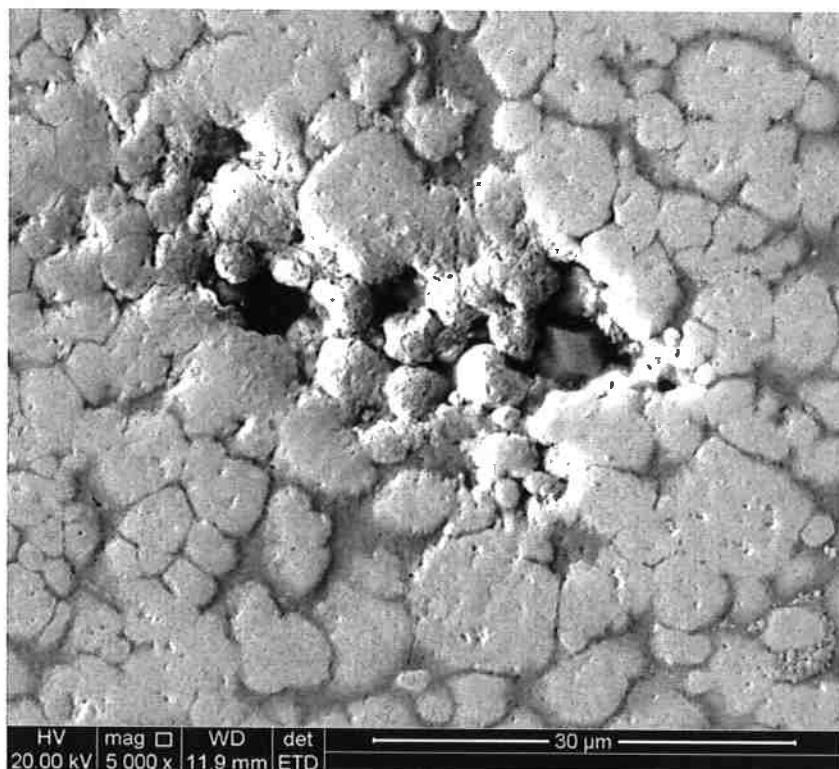


Figura 59: Porosidade num eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.

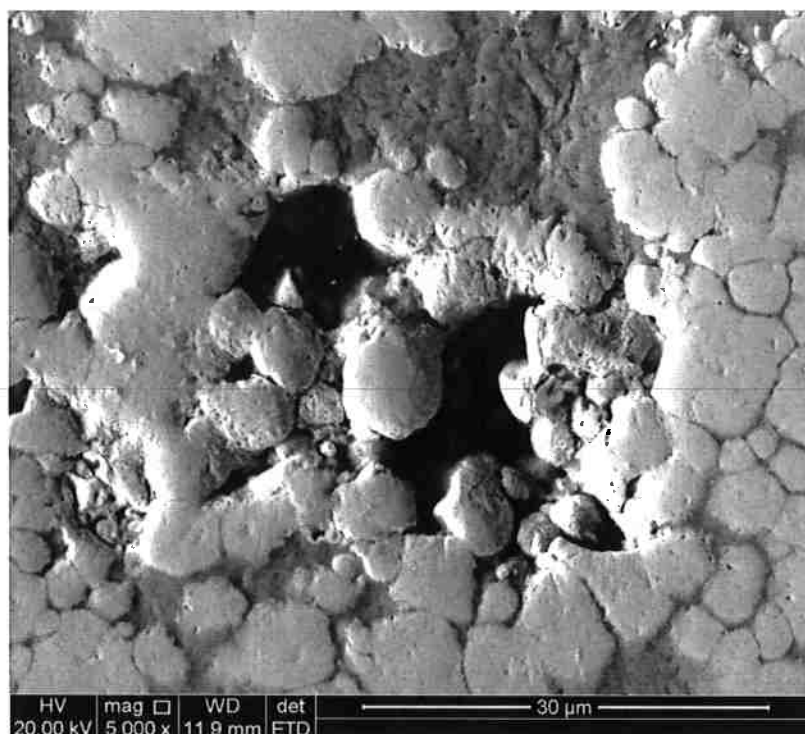


Figura 60: Porosidade num eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.

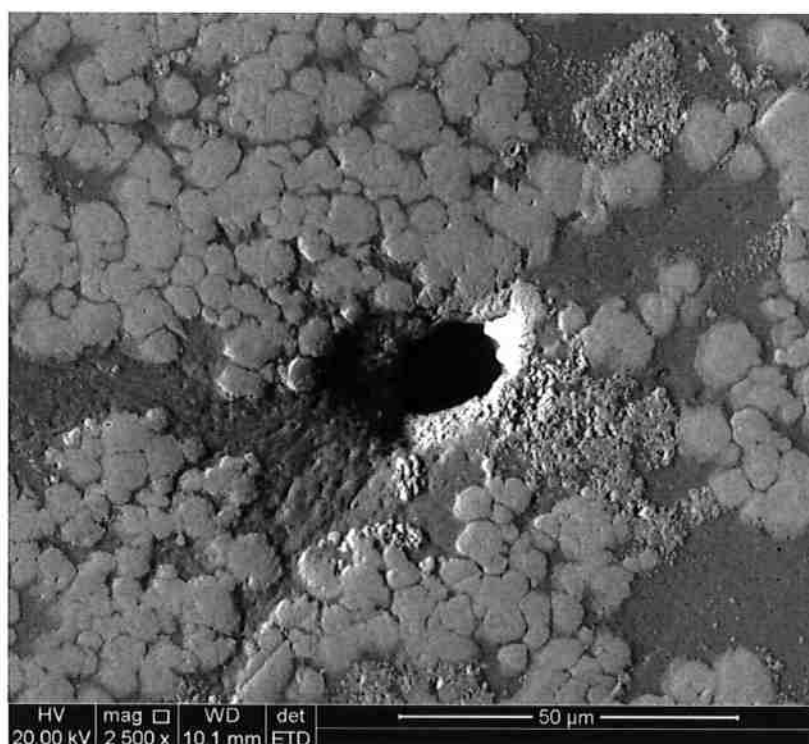


Figura 61: Porosidade num eletrodo de composição teórica 40% Cu - 60% W. É possível verificar também a presença de aglomerados à direita do poro. Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.

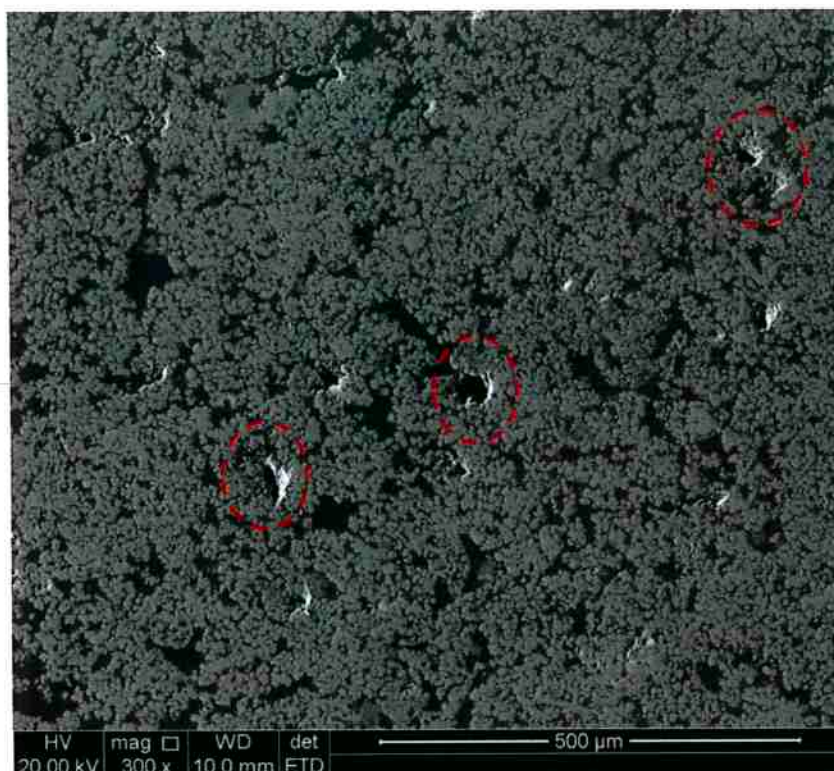


Figura 62: Região do eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W com grande concentração de porosidade (poros indicados por círculos vermelhos). . Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.



Figura 63: Porosidade num eletrodo de composição teórica 50% Cu - 50% W. . Microscopia eletrônica de varredura, sem ataque.

5.4.2 Quantificação de porosidade

5.4.2.1 Quantificação via software

As quantificações de porosidade via software podem ser observadas da Figura 64 a Figura 69.

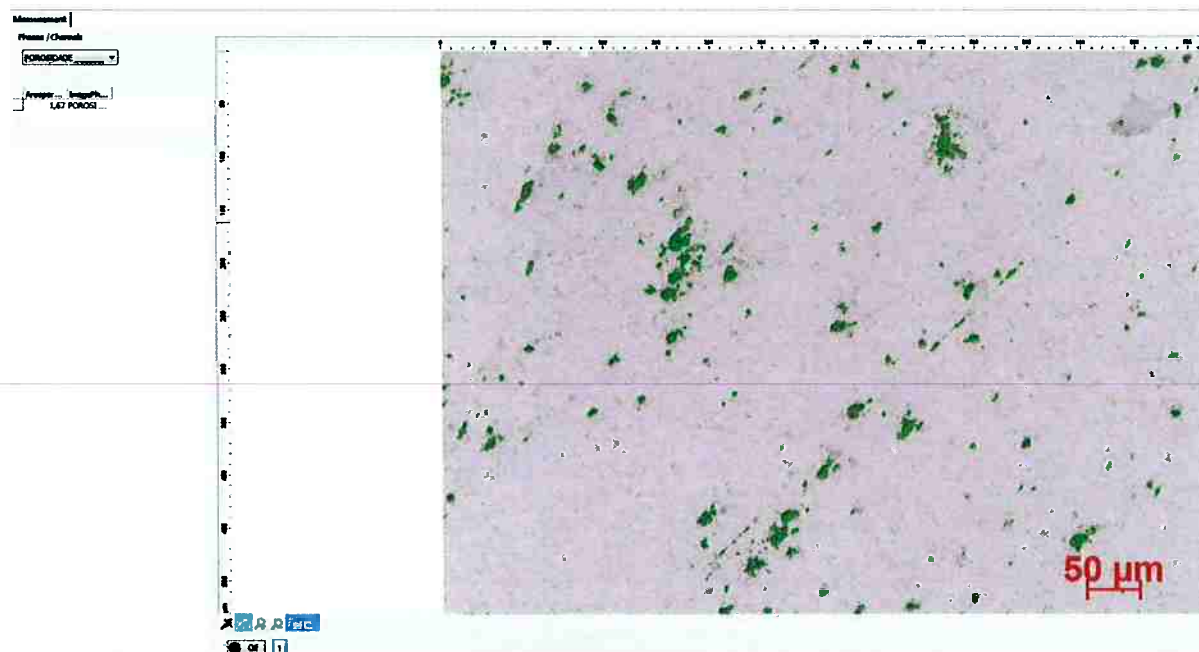


Figura 64: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 20% Cu - 80% W. 1,7% de porosidade

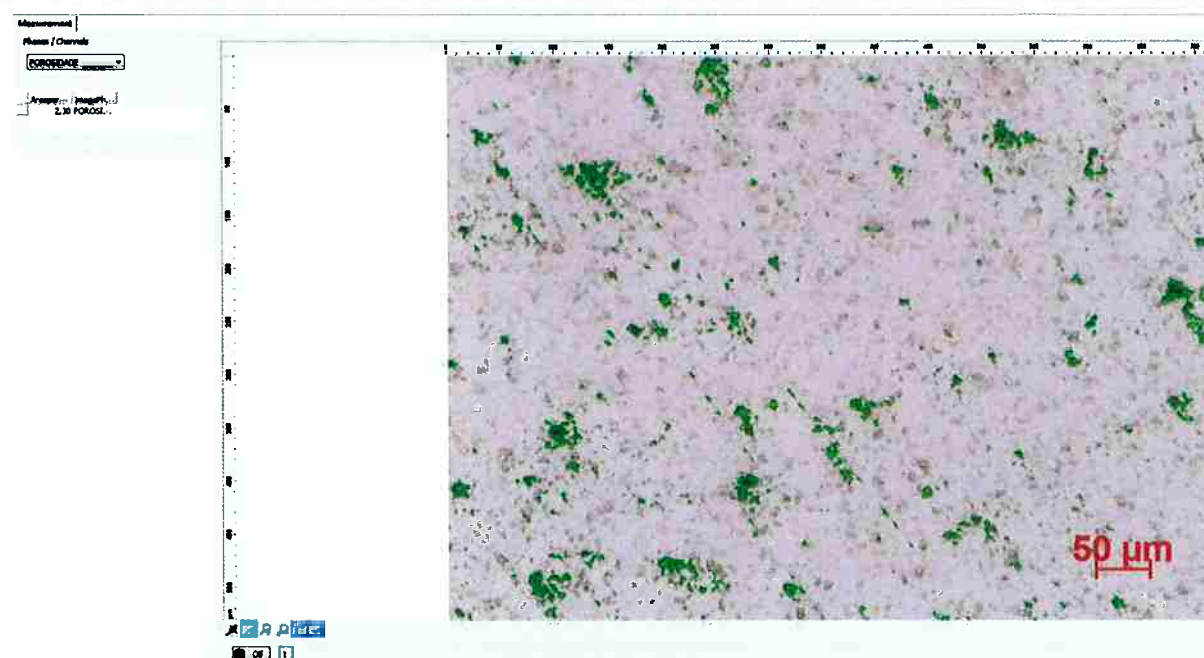
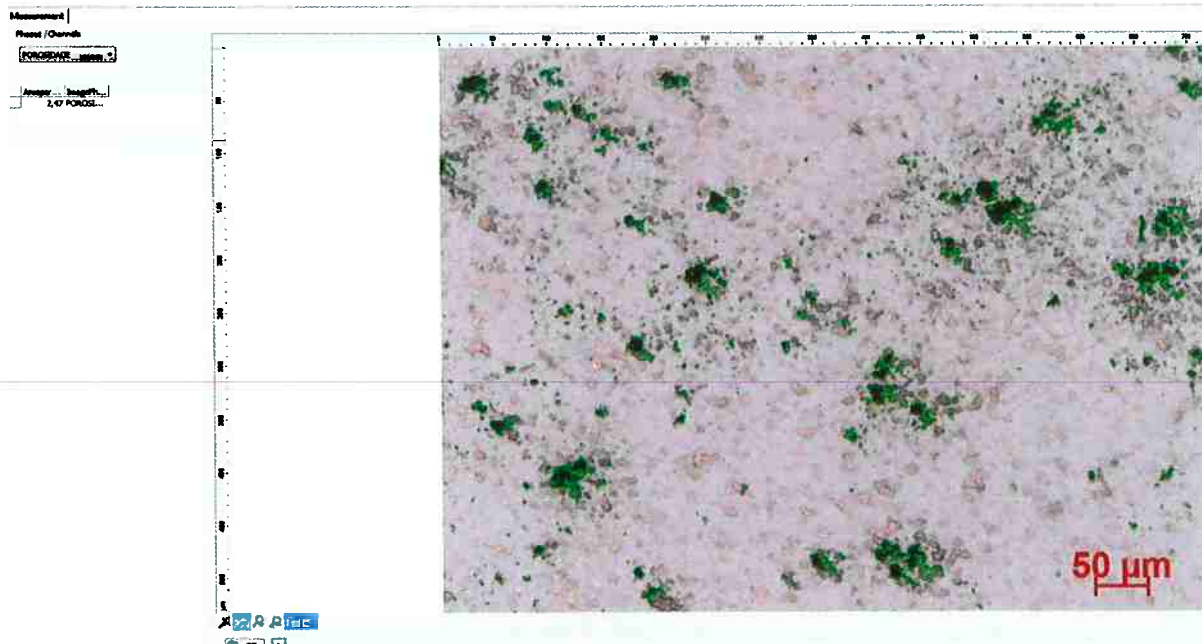


Figura 65: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 25% Cu - 75% W. 2,3% de porosidade



**Figura 66: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 30% Cu - 70% W.
2,5% de porosidade**



**Figura 67: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 35% Cu - 65% W.
3,3% de porosidade**



Figura 68: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 40% Cu – 60% W. 4,2% de porosidade

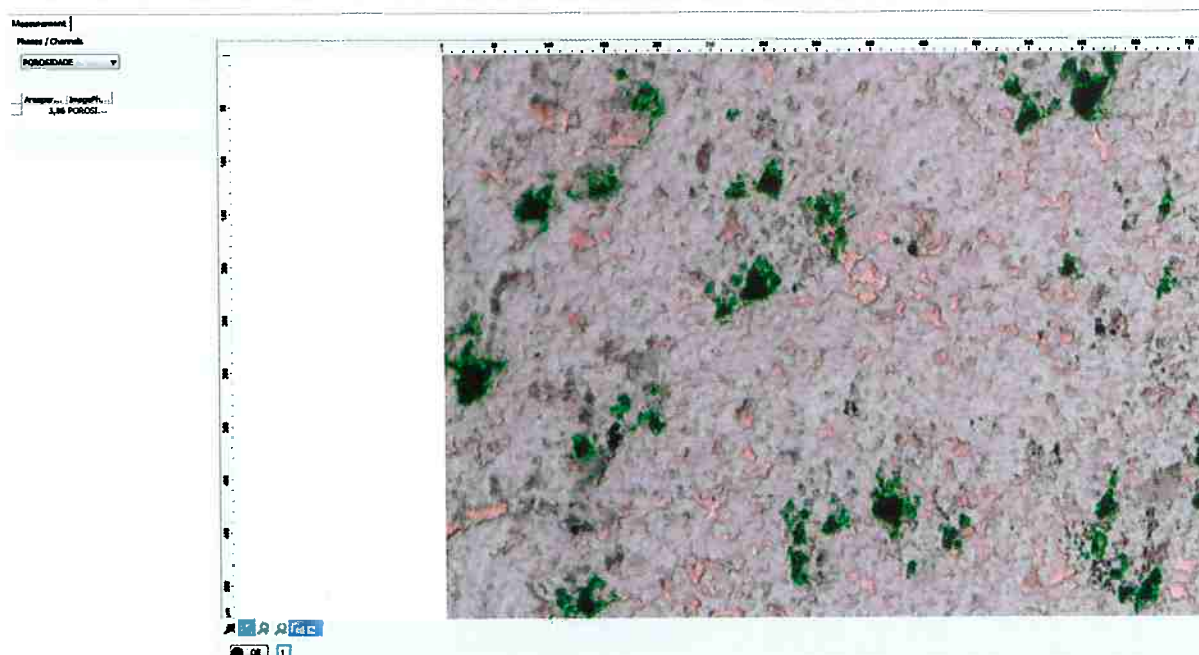


Figura 69: Quantificação de porosidade no eletrodo de composição teórica 50% Cu – 50% W. 3,9% de porosidade

As porosidades encontradas pelo software estão resumidas na Tabela 13.

Tabela 13: Percentual de porosidade encontrada para cada teor de cobre, via software

Teor teórico de cobre (%)	Porosidade (%)
20	1,70
25	2,30
30	2,50
35	3,30
40	4,20
50	3,90

É importante ressaltar que, nesse caso, estamos tratando de porosidade residual, intrínseco do processo de infiltração.

5.4.2.2 Quantificação pela densidade teórica

Na Tabela 14 se encontram os valores de porosidade calculados a partir da comparação da densidade medida pelo método de Arquimedes e a densidade teórica, seguindo rotina de cálculo discutida em 2.2.4.

Tabela 14: Porosidade calculada pelo método de Arquimedes. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.

Porosidade calculada com auxílio do método de Arquimedes (%)						
Eletrodo	Teores teóricos de cobre (%)					
	20	25	30	35	40	50
1	2,20	1,57	2,76	2,66	3,01	1,41
2	2,39	1,94	2,16	3,84	3,85	3,84
3	2,53	2,16	1,25	2,76	4,66	3,11
4	2,90			2,97	4,74	3,66
5	1,98	1,97	3,13	2,95	4,46	2,01
6	2,46	3,12	2,96	2,69	3,57	3,85
7	3,08	1,99	3,43	2,95	4,87	2,65
8	2,40	2,00	1,65	3,21	3,83	3,02
9	3,07	2,66	1,54	2,66	3,85	3,70
Média	2,56	2,18	2,37	2,97	4,09	3,03
Desvio	0,38	0,49	0,82	0,37	0,63	0,87

A porosidade dos eletrodos calculada pelo método de Arquimedes foi influenciada pela concentração de cobre ($F = 10,57$; $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo da análise de variância consta na Tabela 22 do Anexo I. Foi plotado um gráfico da

porosidade calculada por este método pelo teor teórico de cobre, como indicado na Figura 70.

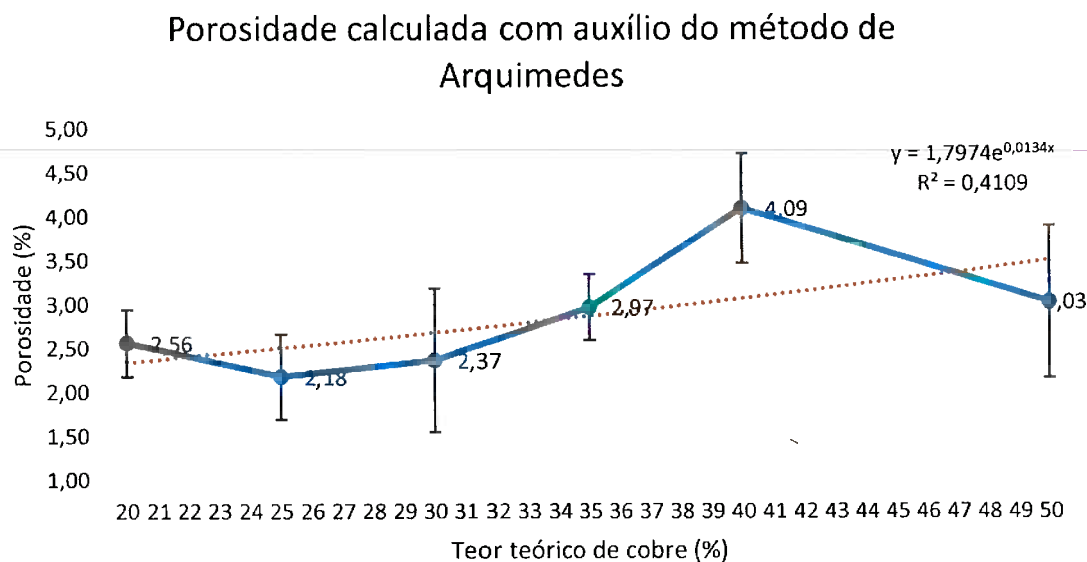


Figura 70: Porosidade calculada com auxílio do método de Arquimedes. Barras verticais representam o desvio padrão

Os valores de porosidade calculados a partir do método direto se encontram na Tabela 15.

Tabela 15: Porosidade calculada pelo método direto. Células em branco representam eletrodos que não puderam ser medidos.

<i>Porosidade calculada com auxílio da densidade pelo método direto</i>						
Eletrodo	Teores teóricos de cobre (%)					
	20	25	30	35	40	50
1	0,81	0,81	1,05	1,74	2,45	1,34
2	1,37	0,92	1,12	1,91	3,08	3,43
3	1,59	1,00	2,38	1,88	2,83	
4	1,87	1,04	1,25	1,78		
5				2,09	2,42	1,46
6			1,63	1,70	2,81	2,42
7		1,00				1,78
8	1,52	1,13	0,90	2,29		2,06
9	2,01				3,10	2,20
Média	1,53	0,98	1,39	1,91	2,78	2,10
Desvio	0,42	0,11	0,54	0,21	0,29	0,70

A concentração de cobre influenciou também a porosidade dos eletrodos calculada pelo método direto ($F = 12,52$; $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo da análise de variância consta na Tabela 23 do Anexo I. O gráfico da porosidade calculada pelo método direto pelo teor teórico de cobre se encontra na Figura 71.

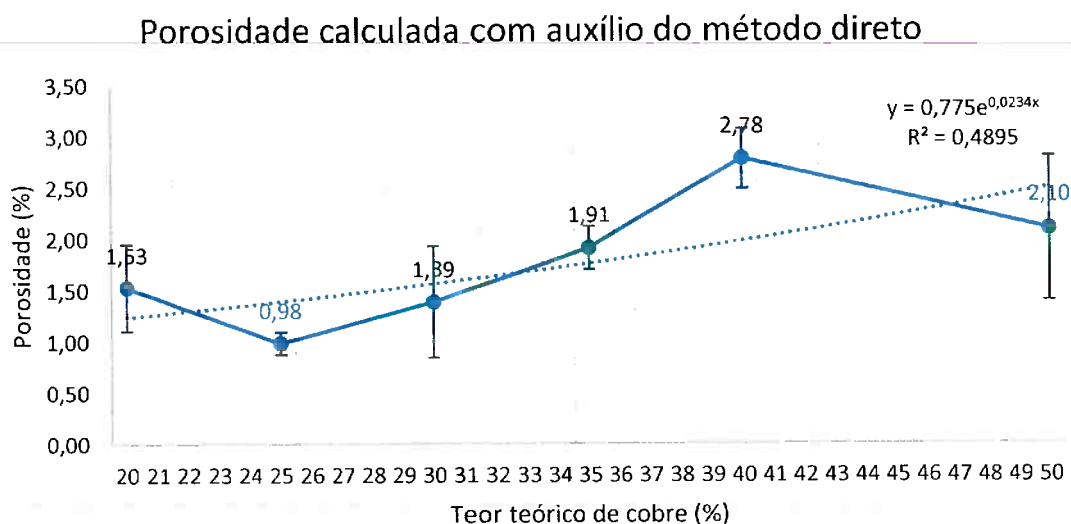


Figura 71: Porosidade calculada com auxílio do método direto. Barras verticais representam o desvio padrão.

5.4.2.3 Comparação dos métodos de cálculo das porosidades

Os valores de porosidade para cada concentração de cobre diferiram em relação ao método de cálculo ($F = 48,52$; $P\text{-valor} < 0,001$). O resumo do teste estatístico se encontra na Tabela 24 do Anexo I. Ou seja, como os valores nos cálculos de densidade se mostraram diferentes, os valores de porosidade calculados com base nessas densidades também se mostraram diferentes. No entanto, como pode-se observar pelo comparativo da Figura 72, os valores se mostraram coerentes com os valores encontrados com auxílio do *software*, sendo que a porosidade encontrada com auxílio do método de Arquimedes resultou valores mais próximos dos medidos pelo *software*.

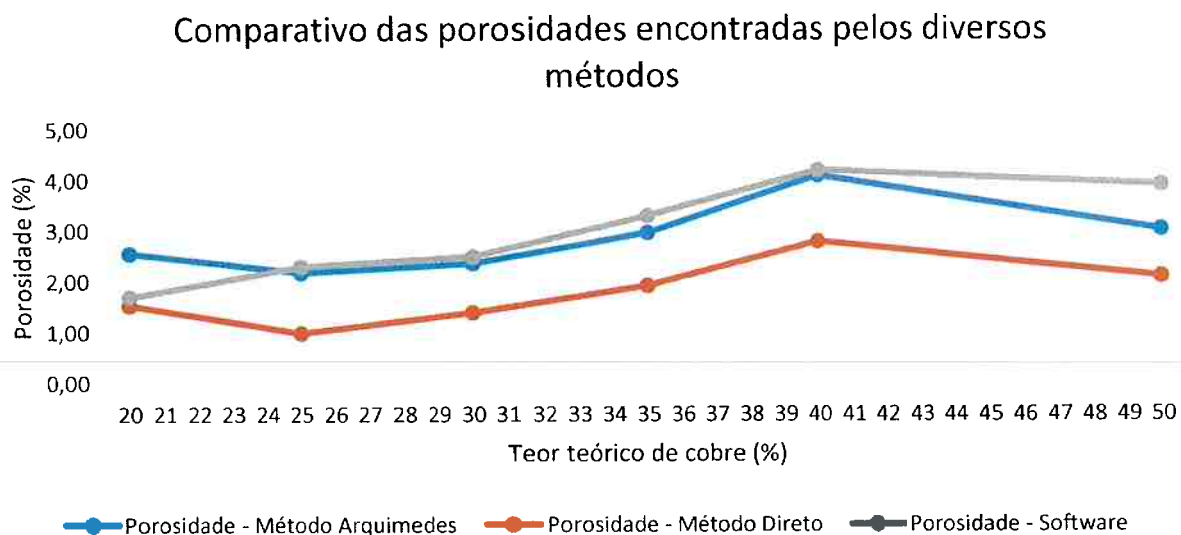


Figura 72: Comparativo das porosidades encontradas pelos diversos métodos.

5.5 Dureza x Teor de cobre

As medições de dureza estão mostradas na Tabela 16.

Tabela 16: Medições de dureza

Medição	Teores teóricos de cobre (%)					
	20	25	30	35	40	50
1	454,93	447,66	377,1	349,16	322,87	281,38
2	367,86	401,04	352,8	321,05	245	242,21
3	506,63	454,73	425,71	378,45	389,5	304,8
Média	443,14	434,48	385,20	349,55	319,12	276,13
Desvio	70,13	29,17	37,12	28,70	72,32	31,62

A dureza foi influenciada pela concentração de cobre ($F = 5,46$; $P\text{-valor} < 0,01$). Resumos estatísticos mostrados na Tabela 25 do Anexo I. Para uma melhor visualização, um gráfico foi plotado, representado na Figura 73.

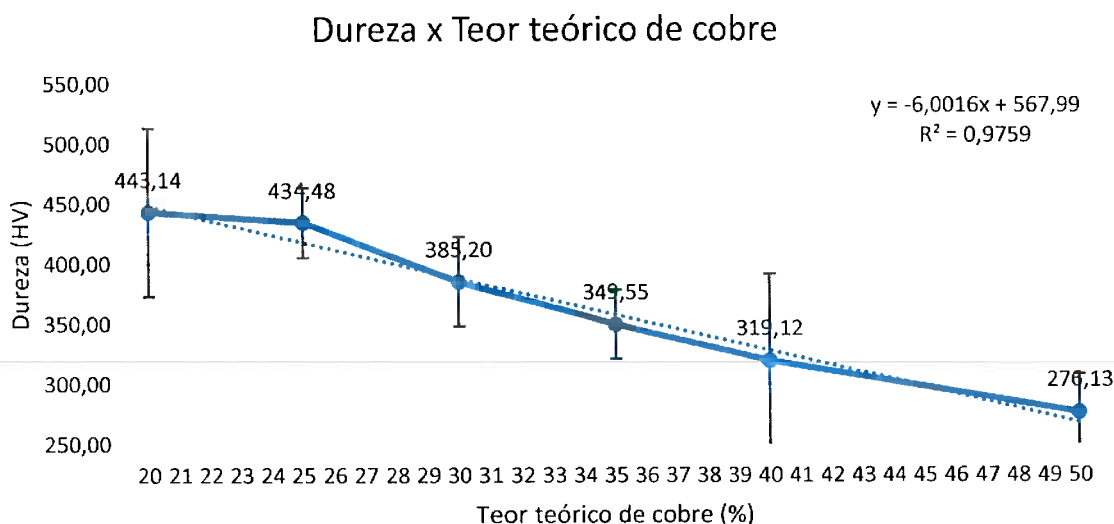


Figura 73: Gráfico da dureza em função do teor teórico de cobre. Barras verticais representam o desvio padrão.

Novamente, a variação aproximadamente linear ($R^2=0,98$) era esperada, comprovando a aplicação da regra das misturas para os compósitos em estudo.

5.6 Teste da talhadeira

Em todos os casos o conjunto montado apresentou um bom comportamento para o teste da talhadeira, apresentando deformação da base do conjunto. Isso significa, à um nível prático, que a pastilha de Ag/WC mostrou boa aderência à base de cobre e a brasagem teve um bom resultado.

6 CONCLUSÕES

A contração volumétrica, tanto na sinterização quanto na infiltração, foi maior para maiores teores de cobre, sugerindo o auxílio do cobre na sinterização em fase líquida do conjunto e na consequente densificação do eletrodo.

As densidades medidas pelo método direto e pelo método de Arquimedes diferiram, tornando necessária uma análise em trabalhos posteriores para definição do método mais eficiente. No entanto, ambas seguiram uma relação linear com o teor de cobre, comprovando a aplicação da regra das misturas para compósitos.

A quantidade de porosidade encontrada para cada tipo de eletrodo foi também influenciada pelo teor de cobre, sugerindo que maiores teores de cobre apresentam maior porosidade. Valores de porosidade medidos pelo comparativo da densidade do método de Arquimedes ficaram próximos dos encontrados pelo *software* utilizado na análise de microscopia.

As medições de dureza também corroboraram a ponderação das propriedades mecânicas em compósitos, de acordo com a regra das misturas.

Apesar das diferentes propriedades encontradas nos eletrodos, todos realizaram uma brasagem satisfatória. Como sugestão para projetos futuros podem ser realizados testes a longo prazo para a avaliação do desempenho de cada uma das composições.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] "Umicore Guarulhos." [Online]. Available: <http://www.umicore.com.br/pt/sobre/nossos-sites/guarulhos/>. [Accessed: 04-Apr-2017].
- [2] M. Yusoff and Z. Hussain, "Effect of Sintering Parameters on Microstructure and Properties of Mechanically Alloyed Copper-Tungsten Carbide Composite," vol. 1, no. 3, pp. 283–286, 2013.
- [3] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer, 2010.
- [4] *ASM Handbook Volume 6: Welding, Brazing, and Soldering*. ASM INTERNATIONAL, 1993.
- [5] M. OKAMOTO, Ikuo; OHMORI, Akira; INAMURA and K. INUKAI, Kazuhiro; SABURI, "Studies on Brazability of Electric Contact Chip Materials (Report I): Effect of Surface Preparation of Sintered Tungsten Alloys on Wetting of BAg Filler Metals." Osaka.
- [6] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*. New York: Wiley-Interscience, 1996.
- [7] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, "Wetting and spreading," vol. 81, no. June, pp. 739–805, 2009.
- [8] *ASM Handbook: Powder Metal Technologies and Applications*, vol. 7. ASM INTERNATIONAL, 1998.
- [9] T. Raghu, W. Krishnaswamy, and R. Sundaresan, "COPPER-TUNGSTEN IN SITU COMPOSITE BY MECHANICAL ALLOYING," *Mater. Sci. Forum*, vol. 88–90, pp. 197–204, 1992.
- [10] C. H. B. de Araújo, "Comparação de aglomerantes para a produção de pastilhas de contatos elétricos Ag/WC 60/40," Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- [11] R. M. German, *Power Metallurgy Science*. MPIF, 1989.
- [12] R. M. German, *Particle Packing Characteristics*. MPIF, 1989.
- [13] W. S. Wang and K. S. Hwang, "The Effect of Tungsten Particle Size on the Processing and Properties of Infiltrated W-Cu Compacts," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, no. May, pp. 1509–1516, 1998.
- [14] J. L. Johnson and R. M. German, "Solid-State Contributions to Densification During Liquid-Phase Sintering," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 27, no. December, pp. 901–909, 1996.
- [15] J. L. Johnson, J. J. Brezovsky, and R. M. German, "Effects of Tungsten Particle Size and Copper Content on Densification of Liquid-Phase-Sintered W-Cu," vol. 36, no. October, pp. 2807–2814, 2005.
- [16] G. H. Gessinger and H. F. Fischmeister, "A MODIFIED MODEL FOR THE SINTERING OF TUNGSTEN WITH NICKEL ADDITIONS," *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 27, no. 1972, pp. 129–141.

- [17] A. G. Hamidi, H. Arabi, and S. Rastegari, "Tungsten – copper composite production by activated sintering and infiltration," *J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 538–541, 2011.
- [18] Y. Karakas and Z. Aslanoglu, "Effects of nickel addition on properties of Ag – W electrical contact materials," *Powder Metall.*, vol. 44, pp. 77–81, 2001.
- [19] J. M. G. de C. Ferreira, *Tecnologia da Pulverometalurgia*. FCG, 2002.
- [20] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, *The science and engineering of materials*, 6th ed. Cengage Learning, 2010.
- [21] A. Berghezan and J.-H. Ahn, "Scanning electron microscopy of liquid metal infiltration of capillaries," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 7, no. July, pp. 643–648, 1991.
- [22] C. G. Goetzel and A. J. Shaler, "Mechanism of infiltration," *J. Met.*, no. November, pp. 901–905, 1964.
- [23] F. Rizzi, "Obtenção de camada de prata por banho de sal em contatos elétricos sinterizados Ag/W," 2013.
- [24] C. Leung, E. Streicher, D. Fitzgerald, D. Ilich, and A. M. Preparation, "Microstructure Effect on Reignition and Welding Properties of Copper-Tungsten Electric Contact," pp. 132–138, 2003.
- [25] E. Furukawa, "ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA FABRICAÇÃO DE CONTATOS ELÉTRICOS Ag-30WC POR SINTERIZAÇÃO," *Statew. Agric. L. Use Baseline 2015*, 1996.
- [26] E. Wainer, S. Brandi, and F. De Mello, "Soldagem: processos e metalurgia." pp. 317–323, 1992.
- [27] A. L. V. da Silva, J. L. Boari, and S. R. Tabelini, "Ensaio de cobre recozido conforme a norma International Annealed Copper Standard (IACS)," 2010. [Online]. Available: <http://banasmetrologia.com.br/wp-content/uploads/2012/02/Resistividade-El%25C3%25A9trica.pdf>. [Accessed: 28-May-2016].
- [28] H. Zhang and J. Senkara, *Resistance Welding*, 2nd ed. CRC Press, 2012.
- [29] P. G. Slade, Ed., *Electrical Contacts: Principles and Applications*. New York: CRC Press, 1999.
- [30] C. R. Hammond, *The elements, in Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed. CRC Press, 2004.
- [31] "A Mecânica na Grécia Antiga - Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada," 2007. [Online]. Available: <http://efisica.if.usp.br/mecanica/curioso/historia/antiguidade/>. [Accessed: 07-Mar-2017].
- [32] M. R. Edwards, W. J. Farrell, B. K. M. Deformation, J. A. Belk, M. R. Edwards, W. J. Farrell, and B. K. Mullah, "Deformation Behaviour of Tungsten-Copper Composites Technical note Deformation behaviour of tungsten-copper composites," *Powder Metall.*, vol. 36, no. 4, 1993.

- [33] M. Nazareth and S. Montanheiro, "LÍQUIDOS PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES," pp. 120–123, 1990.
 - [34] M. W. SEARS, F. W.; ZEMANSKY, *Física: Mecânica-Hidrodinâmica*, 2nd ed. Rio de Janeiro, 1978.
-

8 ANEXO I: TABELAS ANOVA E ESTATÍSTICAS

Tabela 17: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a contração após a sinterização como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

RESUMO					
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	
Coluna 1	9	0,052637246	0,005848583	0,007656645	
Coluna 2	9	1,119454667	0,124383852	0,002795619	
Coluna 3	9	2,854056006	0,317117334	0,002667636	
Coluna 4	9	6,60141545	0,733490606	0,057826353	
Coluna 5	9	18,76220518	2,084689465	0,010165416	
Coluna 6	9	51,73847791	5,748719768	0,012506695	

ANOVA					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P
Entre grupos	220,5450351	5	44,10900701	2826,94583	4,84325E-58
Dentro dos grupos	0,748946907	48	0,015603061		2,408514119
Total	221,293982	53			

Tabela 18: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a contração após a infiltração como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	9	8,227246517	0,914138502	0,024084989
Coluna 2	9	9,529419557	1,058824395	0,003231825
Coluna 3	9	10,22009615	1,135566239	0,023109488
Coluna 4	9	11,33028488	1,258920543	0,044897681
Coluna 5	9	8,397685578	0,933076175	0,014682654
Coluna 6	9	7,195268253	0,79947425	0,024742834

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,253459369	5	0,250691874	11,16257637	3,60899E-07	2,408514119
Dentro dos grupos	1,077995755	48	0,022458245			
Total	2,331455124	53				

Tabela 19: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a densidade calculada pelo método direto como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

Anova: fator único

RESUMO				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	92236,83384	15372,80564	4375,473124
Coluna 2	6	88561,891	14760,31517	267,9669318
Coluna 3	6	84392,07321	14065,34553	6024,668986
Coluna 4	7	93880,84724	13411,54961	825,9289306
Coluna 5	6	76585,72208	12764,28701	1488,247355
Coluna 6	7	83352,95518	11907,56503	7347,196473

ANOVA					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	valor-P	F crítico
Entre grupos	52595184,1	5	10519036,82	6,78362E-42	2,512254946
Dentro dos grupos	109820,5344	32	3431,8917		
Total	52705004,63	37			

Tabela 20: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a densidade calculada pelo método de Arquimedes como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	9	136902	15211,33333	3591
Coluna 2	8	116657	14582,125	5285,839286
Coluna 3	8	111408	13926	13686,28571
Coluna 4	9	119404	13267,11111	2626,861111
Coluna 5	9	113330	12592,22222	6736,444444
Coluna 6	9	106147	11794,11111	11138,11111

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	71207236,71	5	14241447,34	2012,342905	1,22163E-52	2,417356037
Dentro dos grupos	325544,2083	46	7077,048007			
Total	71532780,92	51				

Tabela 21: Resultados da análise de variância (ANOVA) com dois fatores utilizando a densidade como variável dependente, e como fatores a concentração de cobre, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e o método de cálculo da densidade, com dois níveis (prático e Arquimedes), e nível de significância de 5%

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração de cobre	123623833	5	24724767	4600,462	2,2E-16	2,3244732
Método de cálculo	498009	1	498009	92,663	3,65E-15	3,95596086
Dentro dos grupos	446067	83	5374			
Total	124567909	89				

Tabela 22: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a porosidade calculada pelo método de Arquimedes como variável dependente, e com a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

Anova: fator único

RESUMO				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	9	23,06562225	2,562846917	0,147343171
Coluna 2	8	17,43540239	2,179425299	0,237866203
Coluna 3	8	18,92499438	2,365624297	0,672726178
Coluna 4	9	26,72317415	2,969241572	0,140508705
Coluna 5	9	36,84237652	4,093597391	0,390769965
Coluna 6	9	27,29125677	3,032361864	0,752895586

ANOVA					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P
Entre grupos	20,47908764	5	4,095817527	10,56908912	8,4775E-07
Dentro dos grupos	17,82628608	46	0,387527958		2,417356037
Total	38,30537372	51			

Tabela 23: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a porosidade calculada pelo método direto como variável dependente, e com a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	9,171155353	1,528525892	0,179531073
Coluna 2	6	5,904484163	0,984080694	0,012058686
Coluna 3	6	8,332085159	1,38868086	0,296132393
Coluna 4	7	13,39010176	1,912871679	0,044178279
Coluna 5	6	16,6985806	2,783096766	0,08633076
Coluna 6	7	14,69704504	2,099577863	0,496643618

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	11,96679685	5	2,393359371	12,52412851	8,88326E-07	2,512254946
Dentro dos grupos	6,115195942	32	0,191099873			
Total	18,08199279	37				

Tabela 24: Resultados da análise de variância (ANOVA) com dois fatores utilizando a densidade como variável dependente, e como fatores a concentração de cobre, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e o método de cálculo da densidade, com dois níveis (prático e Arquimedes), e nível de significância de 5%

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração de cobre	33,992	5	6,7984	10,860	1,827E-08	2,299234
Método de cálculo	30,372	1	30,3719	48,516	2,772E-10	3,929843
Dentro dos grupos	66,983	107	0,6260			
Total	131,347	113				

Tabela 25: Resultados da análise de variância com um fator (ANOVA) utilizando a dureza como variável dependente e a concentração de cobre como variável independente, com seis níveis (20%, 25%, 30%, 35%, 40% e 50%), e nível de significância de 5%

Anova: fator único

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	3	1329,42	443,14	4918,5313
Coluna 2	3	1303,43	434,4766667	851,0042333
Coluna 3	3	1155,61	385,2033333	1378,215033
Coluna 4	3	1048,66	349,5533333	823,8060333
Coluna 5	3	957,37	319,1233333	5230,590633
Coluna 6	3	828,39	276,13	1000,0489

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	64591,20964	5	12918,24193	5,45756803	0,00755864	3,105875239
Dentro dos grupos	28404,39227	12	2367,032689			
Total	92995,60191	17				