

FÁBIO GONÇALVES RIZZI

**Obtenção de camada de prata por banho de sal em contatos elétricos
sinterizados Ag/W**

**São Paulo
2015**

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

FÁBIO GONÇALVES RIZZI

**Obtenção de camada de prata por banho de sal em contatos elétricos
sinterizados Ag/W**

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Fernando José
Gomes Landgraf

**São Paulo
2015**

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e à minha família, que motivam e justificam todo o esforço em minha trajetória.

Agradeço a todos os amigos que me acompanharam durante a graduação e mesmo antes dela, que tanto enriqueceram essa jornada.

Agradeço aos amigos da Umicore, pelas importantes contribuições profissionais e pessoais, que tanto me ensinaram ao longo do meu período de estágio. Um agradecimento especial ao Eng. Carlos Henrique Bento de Araújo, cujo suporte, técnico e pessoal, foi determinante à realização desse trabalho e também à Carolina pelo apoio e atenção.

Agradeço por fim ao orientador desse trabalho, Prof. Dr. Fernando José Gomes Landgraf, pelo grande apoio e atenção. Agradeço também ao Prof. Dr. Eduardo Monlevade, que compõe a banca avaliadora, pela solicitude e interesse.

RESUMO

No mercado de contatos elétricos sinterizados Ag/W, é comum a utilização de uma camada de prata pura na superfície da pastilha, cujo objetivo é o de impedir a oxidação da superfície até a brasagem da pastilha em um dispositivo, além de proporcionar melhor molhabilidade da liga de brasagem e diminuir a resistividade elétrica. Para a obtenção dessa camada, alguns métodos são apresentados na literatura. Um deles é através da oxidação seletiva do tungstênio presente na matriz, gerando uma camada superficial porosa de prata. A oxidação do tungstênio, por sua vez, pode ser realizada através de um banho de sal fundido a base de nitratos e nitritos, cujas propriedades oxidantes os fazem propícios para essa aplicação

O presente trabalho tem como objetivo investigar aspectos cinéticos da lixiviação de tungstênio de contatos elétricos Ag/W em banho de sal fundido a base de nitratos e nitritos para a obtenção de uma camada superficial de prata. Foram planejados ensaios de tratamento de sal em pastilhas em duas temperaturas de banho de sal ($T_1 < T_2$) a fim de verificar o efeito da temperatura sobre a espessura da camada obtida. Além disso, para cada temperatura, foram colhidos amostras em diferentes tempos de banho de sal (5, 10, 30, 60, 180, 360 e 600 minutos), permitindo a comparação da cinética desse processo experimental com os valores encontrados na literatura. Além disso, foi analisada a morfologia da camada através de microscopia ótica. Os resultados do trabalho permitiram determinar uma relação cinética parabólica, o que sugere que a etapa lenta do processo seja relacionada à difusão de produtos e reagentes através da camada porosa de prata (camada de cinzas). Foi constatado também que o aumento de temperatura do banho acelera a reação. Por fim, a análise das micrografias indica que somente o tungstênio é oxidado pelo sal fundido.

Palavras-chave: Contatos elétricos. Metalurgia do Pó. Tungstênio.

ABSTRACT

It is a common market practice to request a pure silver layer in the surface of sintered Ag/W electrical contacts. This layer is adopted to avoid oxidation of the surface of the tip until it is brazed to a device, besides providing better spreadability of the brazing alloy and even lowering electrical resistivity. To obtain this layer, some methods are presented in the literature. One of them is through a selective oxidation of tungsten that composes the matrix, generating a superficial porous silver layer. The tungsten oxidation in turn can be realized by a molten salt bath treatment, based on alkali nitrates and nitrites, whose oxidizing properties justify their use in this application.

The present work aims to investigate kinetic aspects of tungsten leaching from Ag/W contacts in a molten salt bath. Experiments of salt bath treatment in Ag/W tips were conducted in two bath temperatures ($T_1 < T_2$) to analyze the effect of temperature to the thickness of the obtained layer. Besides, to each temperature, samples were collected in specified bath time intervals (5, 10, 30, 60, 180, 360 and 600 minutes), allowing the kinetic comparison of this experimental procedure with values found in literature. Also, the morphology of the silver layer was analyzed using optic microscopy. The results allowed determining a parabolic kinetic relation, suggesting that the rate-determining step of the reaction is the diffusion of products and reactants through the silver porous layer (ash layer). It was also shown that a higher bath temperature accelerates the reaction. Lastly, micrograph analysis indicates that only tungsten is oxidized by the molten salt.

Keywords: Electrical contacts. Powder Metallurgy. Tungsten.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Unidades de negócio da Umicore (Adaptado de Umicore)	12
Figura 2 Pontos de contato entre duas superfícies condutoras [2]	15
Figura 3 Desenho de contatos visando minimização da soldagem estática (Adaptado de Degussa) [7].....	16
Figura 4 Fases do mecanismo de abertura de arco elétrico segundo o modelo PSD [8].....	17
Figura 5 Contatos danificados por perda de material (e) e formação de estrutura <i>spike and crater</i> . [10].....	18
Figura 6 Mudança na resistividade de contatos Cu-Cu e Ag-Ag expostos a atmosfera a 85°C. [15]	21
Figura 7 Materiais para contato elétrico de acordo com a aplicação e a intensidade de corrente, segundo a Umicore. (Adaptado de Araújo) [20].....	24
Figura 8 Fluxograma das etapas de processamento de pastilhas sinterizadas (Adaptado de Araújo) [20]	28
Figura 9 Rota de processamento adequada para cada composição de Ag/W e Ag/WC (Adaptado de Araújo) (19).....	29
Figura 10 Efeito da granulação sobre a homogeneização da mistura de pós. Araújo apud Bernardes [20].....	30
Figura 11 Curva típica da relação entre densidade a verde e pressão de compactação [20].....	32
Figura 12 Etapas de prensagem e movimentação de punções na compactação de dupla ação [23]	33
Figura 13 Densificação de ligas a base de W e Mo sinterizadas em H ₂ a 1400°C por 1h. [26].....	35
Figura 14 Mecanismos de transporte de massa envolvidos no empescoçamento, segundo Furukawa apud Thumler [14].....	36
Figura 15 Intensidade de densificação dos estágios de sinterização em função do tempo. [24].....	37
Figura 16 Efeito da temperatura de sinterização em diversas propriedades. [27].....	38
Figura 17 Comparação qualitativa dos efeitos do tempo, temperatura (T), pressão (P) e tamanho de partícula (L) na sinterização. [24]	39
Figura 18 Representação esquemática da infiltração por contato [14]	40

Figura 19 Etapas de densificação e eliminação de poros da sinterização em fase líquida [28]	41
Figura 20 Preenchimento da rede de poros através da infiltração de prata em contato AgWC 60/40 [30]. Imagem de elétrons retro espalhados.	42
Figura 21 Efeito do ataque em NaNO_2 fundido no espalhamento da liga de brasagem [31].....	43
Figura 22 Efeito de aditivos no metal de base no espalhamento da liga de brasagem [31].....	43
Figura 23 Frequência cumulativa de rompimento das soldagens comparando amostras com e sem camada de prata [6]	45
Figura 24 Equipamento utilizado para ataque de Ag/W e Cu/W em banho de NaNO_2 fundido [31].....	46
Figura 25 Massa de dissolução de contatos elétricos Ag/W 30/70 e Cu/W 30/70 em banho de NaNO_2 fundido a 280 e 300°C [31]	47
Figura 26 Composição química das superfícies atacadas, segundo difração de raios-X [31]	48
Figura 27 Microestrutura representativa típica de contatos elétricos Ag/W após tratamento no banho de sal.....	48
Figura 28 TGA da reação entre WC e banho de nitratos alcalinos fundidos e espectroscopia IV dos produtos gasosos. [37].....	51
Figura 29 Representação esquemática da evolução da camada de cinza no modelo do núcleo não-reagido	54
Figura 30 Esquema da montagem experimental do banho de sal.....	58
Figura 31 Cesto em aço inoxidável utilizado nos ensaios	59
Figura 32 Temperatura de solidificação da mistura $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_2$ [44].....	60
Figura 33 Método para determinação da espessura da camada via ImageJ.....	61
Figura 34 Aparência visual das pastilhas Ag/W 40/60 sujeitas ao banho de sal a T2	66
Figura 35 Variação da massa das pastilhas ao longo do banho de sal a T1. Barras de erro representam o desvio padrão da amostra de 30 peças pesadas. O eixo ao lado direito representa a perda de massa em porcentagem.	67
Figura 36 Variação da massa das pastilhas ao longo do banho de sal a T2. Barras de erro representam o desvio padrão da amostra de 30 peças pesadas. O eixo ao lado direito representa a perda de massa em porcentagem.	67

Figura 37 Massa reagida por área atacada de pastilhas Ag/W 40/60 em banho de sal fundido a T2 e a T1.....	69
Figura 38 Comparação da massa reagida com os dados obtidos por Okamoto [31] Eixos em escala logarítmica.....	70
Figura 39 Comparação entre espessura de camada obtida via perda de massa e via microscopia para a série de ensaios em T2.....	72
Figura 40 Determinação da etapa lenta da reação pelo método do tempo reduzido para Ag/W 40/60 a T1.....	74
Figura 41 Determinação da etapa lenta da reação pelo método do tempo reduzido para Ag/W 40/60 a T2.....	74
Figura 42 Micrografias representativas de cada tempo de banho a T2. Tempo de banho em minutos indicados no canto inferior esquerdo das figuras.	76
Figura 43 Detalhe da corrosão dos grãos de tungstênio. Banho de Sal a T2 durante 600min.....	77
Figura 44 Comparação entre camada porosa e compacta. 600 minutos de banho a T2. Aumento de 200X.....	78
Figura 45 Micrografia mostrando em detalhe a camada obtida na superfície do recartilhado.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Características de materiais de contato elétrico quanto ao comportamento do arco elétrico. (Adaptado de Tyco Electronics) [13]	19
Tabela 2 Propriedades térmicas e elétricas de metais formadores de ligas para contato elétrico (Adaptado de Doduco) [19]	23
Tabela 3 Material para contato recomendado para cada tipo de solicitação, em ordem decrescente de desempenho (Adaptado de Degussa [7])	27
Tabela 4 Reatividade do tungstênio metálico com ácidos e bases.....	49
Tabela 5 Equações de controle cinético para placas planas no modelo do núcleo não-reagido (Adaptado de Levenspiel[42]).....	56
Tabela 6 Características geométricas e composição das pastilhas utilizadas	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
	2.1 Operação de contatos elétricos	14
	2.1.1 Circuito Fechado	14
	2.1.2 Abertura do circuito	16
	2.1.3 Circuito Aberto.....	20
	2.1.4 Fechamento do circuito	22
	2.2 Materiais para contato elétrico.....	23
	2.2.1 Ligas à base de prata	24
	2.2.2 Ligas à base de outros metais	26
	2.3 Processo de fabricação de contatos elétricos Ag/W.....	27
	2.3.1 Mistura e Granulação	29
	2.3.2 Prensagem.....	31
	2.3.3 Sinterização.....	34
	2.3.4 Infiltração e Aplicação de liga para brasagem	39
	2.4 Camada de prata.....	43
	2.4.1 Lixiviação de W	48
	2.4.2 Modelo do Núcleo Não-reagido	54
3	OBJETIVOS.....	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
	4.1 Equipamentos e parâmetros.....	58
	4.2 Composição do sal utilizado	60
	4.3 Medição de camada	61
	4.3.1 Microscopia Ótica	61
	4.3.2 Perda de Massa	62

4.4	Método do tempo reduzido	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1	Aparência visual	65
5.2	Perda de Massa	66
5.3	Massa reagida por área.....	68
5.4	Comparação entre os métodos de perda de massa e microscopia ótica	71
5.5	Análise cinética e determinação da etapa lenta.....	73
5.6	Análise metalográfica	75
6	CONCLUSÃO	80
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	82
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

A Umicore é um grupo multinacional de origem belga que atua nos mercados de metais não-ferrosos, com foco em metais preciosos. A empresa está presente em toda a cadeia do ciclo de vida desses metais, atuando tanto na reciclagem e refino quanto na fabricação de produtos finais contendo estes elementos, dividindo-se em uma série de unidades de negócio. No Brasil, a empresa conta com plantas em Manaus, Americana e Guarulhos, totalizando um quadro de mais de 600 funcionários. A Figura 1 abaixo apresenta a unidades de negócio da empresa separadas em seus três grandes grupos de atuação, Reciclagem, Catálise e Tecnologias de Energia e Superfície.[1]

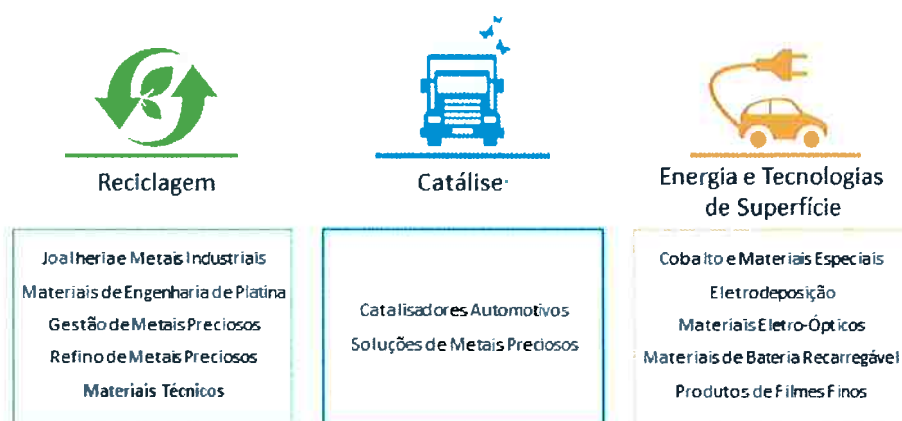


Figura 1 Unidades de negócio da Umicore (Adaptado de Umicore)

A unidade de negócios denominada Materiais Técnicos atua na produção de materiais de alta tecnologia e está presente no Brasil, além de Estados Unidos, Alemanha, China e Itália. No Brasil, esta unidade de negócios está presente em Guarulhos e Manaus, trabalhando principalmente com a prata produzida por outra unidade da empresa para a produção de ligas de brasagem e contatos elétricos em geral.

Este trabalho de formatura tem como base um projeto de estudo de processo de fabricação de contatos elétricos desenvolvido pelo autor enquanto estagiário na unidade de Guarulhos da Umicore – Technical Materials.

Contatos elétricos são elementos constituintes de dispositivos elétricos responsáveis pela quebra ou restituição da corrente elétrica, ou seja, basicamente interruptores, disjuntores e contadores. Por serem aplicados em uma vasta gama de

dispositivos, podem trabalhar com larga amplitude de corrente e tensão, sendo necessário um tipo de contato elétrico para cada faixa de aplicação.

A principal solicitação do contato elétrico em serviço está relacionada ao desgaste provocado pelo arco elétrico que é formado na disjunção, ou seja, na quebra da corrente elétrica. A superfície do contato sofre pelo efeito do arco elétrico, prejudicando a condução de corrente e isso é o que determina a vida útil deste componente. Assim, é preciso garantir acima de tudo a boa condição superficial dos contatos.

Para tanto, uma das etapas finais da produção de contatos elétricos sinterizados é o acabamento, no qual as imperfeições superficiais advindas da sinterização e infiltração são tratadas de modo a oferecer uma superfície de contato pura e regular. Além disso, é comum no mercado a utilização de uma camada superficial de prata, cuja função é de proteger o contato da oxidação superficial até sua instalação, assim como facilitar a operação de brasagem destes contatos nas bases que constituem os dispositivos. Neste trabalho, serão discutidos métodos para a obtenção dessa camada de prata. Um desses métodos, o banho de sal fundido, será estudado em maior profundidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Num primeiro momento, será abordado nesta revisão o mecanismo de condução de corrente e disjunção através dos contatos elétricos. Ao longo da descrição desses fenômenos, serão discutidos oportunamente os possíveis defeitos e causas de desgaste em contatos elétricos que justifiquem a preferência de certas ligas à outras dependendo da aplicação. É importante observar a íntima relação dos mecanismos de desgaste que serão apresentados nessa revisão com as propriedades superficiais das pastilhas, já que estas serão objeto de estudo deste trabalho.

2.1 Operação de contatos elétricos

Contatos elétricos são projetados tendo em vista dois estados de operação de circuito: aberto e fechado. As solicitações às quais os contatos são submetidos são distintas para estes dois estados e, sobretudo, no momento da transição entre estes, no qual ocorre a maior parte do desgaste destes contatos.

2.1.1 Circuito Fechado

Com o circuito fechado, a função dos contatos é de garantir a passagem de corrente. Esta condução deve, além de tudo, ocorrer com a mínima dissipação energética ou interferência no sinal transferido.

Para tanto, é necessário compreender o mecanismo de condução de corrente no nível do contato mecânico das superfícies dos condutores. Estes são componentes metálicos que possuem uma intrínseca rugosidade, o que implica que o contato entre eles não é perfeito, ou seja, a área de contato utilizada para a condução de corrente é menor que a área superficial da pastilha de contato. Isso ocorre pois apenas os picos das superfícies condutoras são postos em contato, os chamados "*a-spots*". [2] A área pela qual de fato ocorre a condução é governada pela Equação 1 :

$$A = \frac{P}{H}$$

Equação 1

onde A é a área de condução, P é a pressão de contato e H é a dureza superficial.

A principal consequência deste fenômeno é a ocorrência da constrição, ou seja, a aglomeração das linhas de corrente provenientes de uma maior área (dos condutores) que devem passar pela menor área (dos *a-spots*), como pode ser observado na Figura 2 abaixo. A distribuição e a concentração de "*a-spots*" varia com a intensidade de corrente e com a força de contato aplicada e o estudo destes comportamentos gerou toda uma linha de pesquisa visando a formulação de modelos que prevejam o comportamento elétrico do conjunto de contatos com base nestes parâmetros. [3], [4]

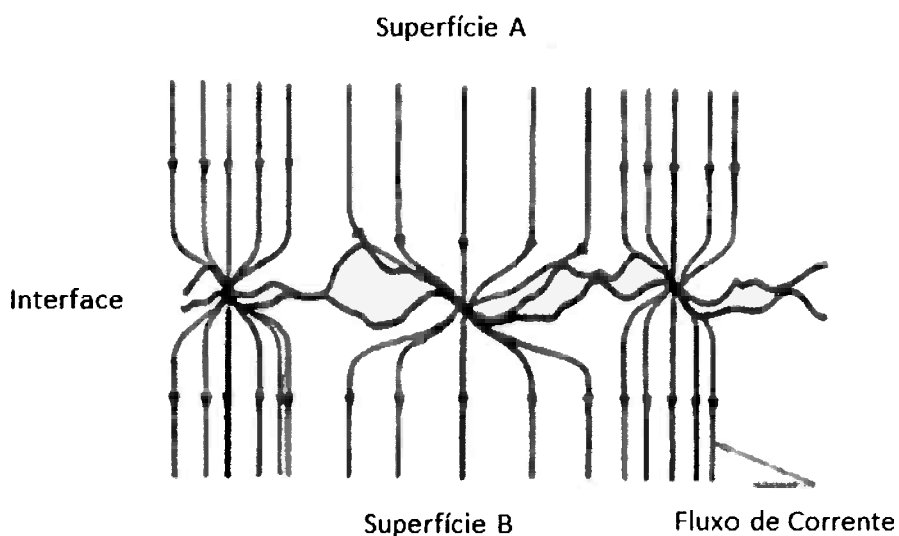


Figura 2 Pontos de contato entre duas superfícies condutoras [2]

Esta concentração das linhas de corrente resulta num aumento localizado no efeito Joule nessas áreas, resultando em um aquecimento importante. Assim, é lógico que materiais para contato elétrico tenham como um dos principais parâmetros de seleção a condutividade térmica, que permite a distribuição deste calor através do volume da pastilha. Em um caso extremo de alta concentração de linhas de corrente, pode ocorrer a fusão do metal na superfície do contato. [5]

A fusão do metal na superfície de contato é uma falha particularmente grave em contatos elétricos. Após a fusão do material, há o escoamento deste material e a concentração da condução de corrente cessa, aumentando a área de condução e diminuindo o aquecimento dessa região. Assim, ocorre a solidificação entre as duas

superfícies de contato, ou seja, ocorre a soldagem destes, ou ainda soldagem estática como definem alguns autores [6]. Uma vez soldados, os contatos passam a conduzir corrente indefinidamente até a ocorrência de uma falha catastrófica ou o desligamento da corrente por um outro circuito de proteção.

Uma observação a ser feita sobre a constrição diz respeito ao desenho das pastilhas. Os contatos elétricos são projetados em pares, tipicamente um deles sendo fixo e o outro móvel, responsável pelo controle de abertura do circuito. Uma das medidas para evitar a soldagem estática é a adoção de uma geometria de superfície arredondada para o contato móvel e uma superfície plana para o contato fixo, conforme mostra a Figura 3 abaixo:

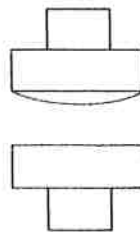


Figura 3 Desenho de contatos visando minimização da soldagem estática (Adaptado de Degussa) [7]

2.1.2 Abertura do circuito

Com o circuito fechado, desenvolve-se um estado estacionário de condução de corrente que tem seu mecanismo de desgaste definido por uma possível fusão e solidificação do metal na superfície do contato. No entanto, a abertura de circuito desencadeia fenômenos de curtíssima duração, alguns milissegundos, que governam o desgaste nesta etapa. Devido a isso, os danos aos contatos são particularmente severos, o que levou à formulação de um modelo conhecido como *Particle Sputtering and Deposition* (PSD), que explica a formação de arcos elétricos na abertura de contatos para diferentes materiais de contato e condição de operação, como corrente, voltagem e temperatura. Chen et al. [8] publicaram uma revisão sobre o modelo, o qual será brevemente descrito abaixo. As imagens presentes na Figura 4 ilustram as etapas previstas no modelo.

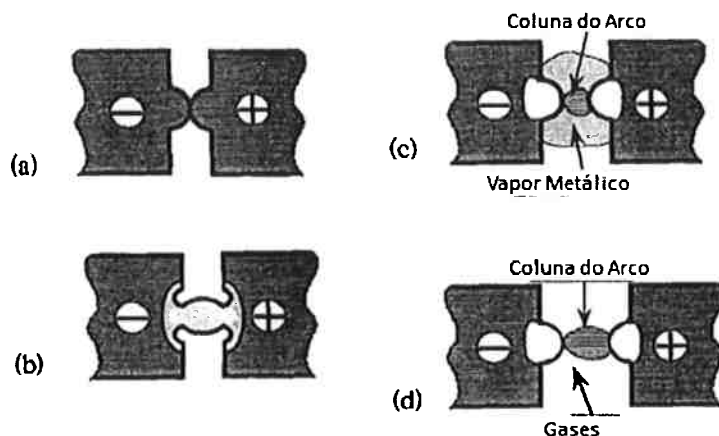


Figura 4 Fases do mecanismo de abertura de arco elétrico segundo o modelo PSD [8]

Conforme explicado acima, a condução de corrente é dada através dos *a-spots*. No acionamento da abertura dos circuitos, a força de contato diminui gradativamente, o que diminui os pontos de contato entre as superfícies. Assim, ocorre um aumento da constrição de corrente e do aquecimento do metal superficial. Este aquecimento pode ser severo o suficiente para a ocorrência da fusão do material de contato. A partir daí, é formada uma ponte líquida de metal que ainda garante a condução, até que haja a ebulição deste material, acumulando uma atmosfera de metal gasoso ionizado ao redor dos contatos.

Neste momento, o sistema conta com duas superfícies afastadas por uma pequena distância (menor que milímetros) com uma diferença de potencial que pode chegar a 10^7 V/cm e um meio altamente condutor entre eles, o metal gasoso ionizado. No modelo PSD, esta fase é definida como a *fase metálica* da abertura do arco [9], na qual metal gasoso permeia os contatos. Nesta fase, há emissão de elétrons do catodo ao anodo, que colidem com o metal gasoso em seu caminho, formando avalanches de elétrons que levam à abertura do arco. Nota-se que o fluxo de elétrons segue o sentido catodo-anodo nesta fase, enquanto que íons metálicos são transportados do anodo ao catodo, ou seja, ocorre acúmulo de material no catodo e erosão do anodo.

À medida que os contatos se afastam, o gás atmosférico passa a ocupar a região antes permeada pelo gás metálico. No entanto, devido à contínua emissão de elétrons entre os contatos, este gás é logo ionizado e passa também a ser um condutor, definindo o que é conhecida como a *fase gasosa*. Nesta fase, o sentido de transferência de material é invertido, já que os elétrons não são mais os

responsáveis pela estabilidade do arco mas sim o gás ionizado, logo há a tendência dos íons que foram emitidos pelo anodo de retornarem a este devido a uma maior afinidade com um material semelhante.

Estes ciclos de deposição de material no anodo e no catodo repetidamente são uma causa da chamada erosão do contato, que pode ser manifestada basicamente de duas formas. Uma delas é a simples perda de material condutor que impede o fechamento do circuito. Uma outra é a deposição preferencial em uma das superfícies levando à uma estrutura do tipo *spike and crater*, típica em circuitos de corrente contínua, que também impossibilita a correta condução de corrente e aumenta o risco de soldagem estática, descrita na seção anterior. Os exemplos desses casos são mostrados abaixo na Figura 5, retirados de notas de aplicação da Tyco Electronics, fabricante de relés.

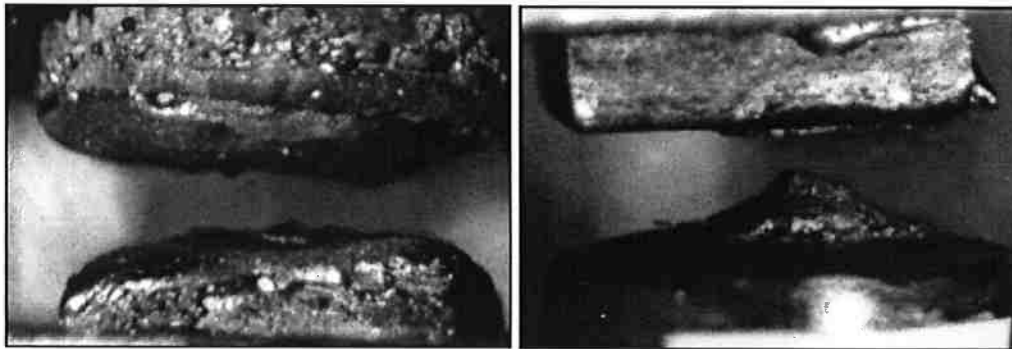


Figura 5 Contatos danificados por perda de material (e) e formação de estrutura *spike and crater*. [10]

Em circuitos de corrente alternada, a corrente se anula a cada meio ciclo. Isto causa temporariamente a extinção e reabertura do arco elétrico. Analogamente, certos materiais promovem maior resistência a essa reabertura do arco e impõem assim uma extinção prematura do arco elétrico, diminuindo o desgaste por ele causado.

Outro fenômeno regulado pela característica da superfície é o deslocamento do arco. Este pode ser localizado em uma área restrita, na qual os danos que ele causa são maximizados, ou pode ter uma maior capacidade de se deslocar ao longo da superfície condutora, homogeneizando os defeitos. Essas características são intrínsecas do material e devem ser observadas na escolha do material para contato. [11]

A tradução dos mecanismos descritos por este modelo à prática da indústria de contatos elétricos se dá basicamente por três parâmetros: voltagem de fusão,

voltagem do arco e corrente do arco. Estes variam de acordo com o material a ser selecionado, pois suas propriedades térmicas, de emissão de elétrons e condutividade nas diversas fases afetam a estabilidade do arco como mostrado pelo modelo.

A voltagem de fusão é definida como a voltagem mínima necessária para uma correspondente corrente suficiente para que haja fusão da porção de material que permanece em contato até o último instante, responsável pela formação da ponte metálica. Assim, materiais que apresentem alta voltagem de fusão serão mais resistentes à formação de arcos elétricos na abertura de contato pois a primeira etapa, de formação de ponte metálica, não ocorrerá.

A voltagem de arco representa a voltagem mínima necessária para a abertura do arco na separação dos contatos. Já a corrente do arco é a corrente mínima para que o arco seja mantido. A abertura do arco só ocorrerá caso corrente e voltagem do circuito sejam superiores a corrente e voltagem de arco. Swingler e Sumption [12] apontam que, caso sejam inferiores, pode ocorrer uma faísca, porém são danos de magnitude muito inferior aos do arco elétrico, como ocorre por exemplo em aplicações automotivas, cuja voltagem varia de 12 a 14 V. No entanto, em circuitos de voltagem mais alta (>42V), há intensa atividade de arcos elétricos que podem causar erosão severa.

Alguns valores destes parâmetros fornecidos pela Tyco Electronics são apresentados na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 Características de materiais de contato elétrico quanto ao comportamento do arco elétrico. (Adaptado de Tyco Electronics) [13]

Material	Condutividade Elétrica (%IACS)	Voltagem de fusão (V)	Voltagem de arco (V)	Corrente de arco (A)
Prata	105	0,37	12	0,4
Cobre	100	0,43	13	0,43
Ouro	77	0,43	15	0,38
Tungstênio	31	0,75	15	1,00
Molibdênio	34	0,91	12	0,5
Níquel	25	0,65	14	0,5
Cádmio	24	0,17	10	0,5
Paládio	16	0,57	15	0,5

Como é possível observar, dos materiais descritos acima o tungstênio é o que apresenta um dos maiores valores de resistência à abertura do arco elétrico, com altos valores de voltagem e corrente de arco (valores relativos), porém apresenta condutividade elétrica baixa em comparação com outros materiais como prata e cobre. Esse é um dos motivos que torna interessante a fabricação de contatos elétricos baseados em materiais compósitos de alta resistência à erosão por arco elétrico, como o tungstênio e o molibdênio, com materiais com alta condutividade elétrica, como a prata e o cobre, a fim de atingir propriedades condutivas suficientes aliadas a uma vida em serviço estendida. As aplicações de cada material de contato elétrico serão detalhadas em uma seção posterior.

Contudo, ainda que os mecanismos de erosão por arco elétrico sejam atualmente compreendidos, a erosão é distinta de acordo com os estágios de desenvolvimento do arco elétrico na abertura de um circuito e deve ser estudada em diferentes condições, pois depende não apenas do material de contato mas também da voltagem do circuito, o tipo de carga (resistiva ou indutiva) e da velocidade de abertura ou separação dos contatos. [14].

Em casos em que o arco elétrico é muito danoso aos contatos, adota-se alguma estratégia de supressão do arco. As estratégias mais comuns adotadas pela indústria são a utilização de um meio que dificulte a abertura do arco (óleo ou vácuo) ou a utilização de um circuito de proteção, que tem a função de absorver a descarga elétrica por meio de um capacitor, minimizando os danos causados pelo arco.

2.1.3 Circuito Aberto

Após a abertura do circuito e a extinção do arco, os contatos podem permanecer desconectados dependendo da aplicação. Nesta etapa, o efeito mais deletério à qualidade dos contatos é a oxidação causada pela atmosfera em que se encontram. Furukawa aponta que a atmosfera em que operam os contatos, por exemplo a atmosfera industrial, pode ser propícia ao crescimento de uma espessa camada de óxido, que pode causar excessivo aquecimento dos contatos na condução ou até isolá-los completamente. [14].

Segundo Zickrick [15], neste aspecto, a prata tem um desempenho notadamente superior ao do cobre. Ainda que ambos apresentem boa condutividade elétrica, a prata consegue permanecer condutora em altas temperaturas pois seu

óxidos são instáveis, ao contrário do cobre que oxida com facilidade nestas condições. Em seu estudo, ilustrado na Figura 6 abaixo, comparou a resistividade de contatos de cobre e prata expostos ao ar a 85°C.

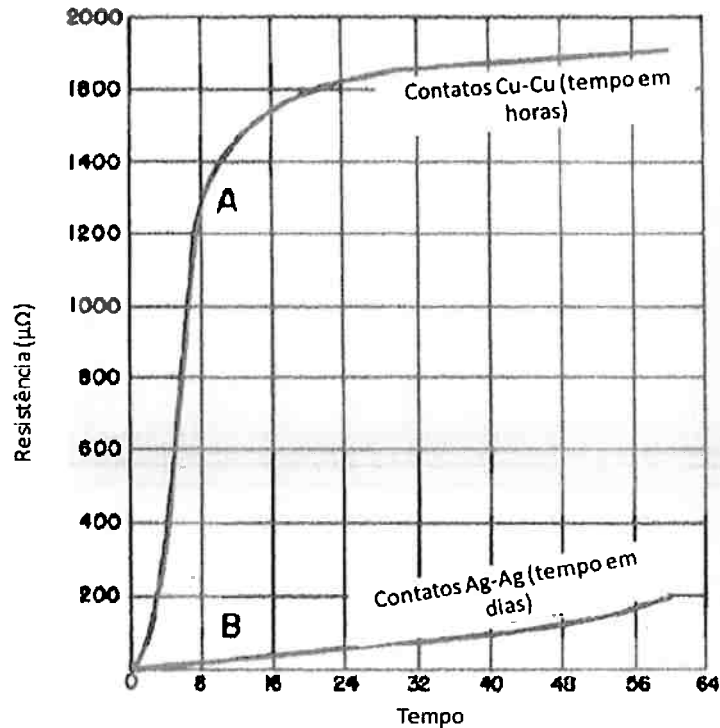


Figura 6 Mudança na resistividade de contatos Cu-Cu e Ag-Ag expostos a atmosfera a 85°C. [15]

Uma outra forma de degradação superficial da prata é a ocorrência da sulfidação em temperatura ambiente. Lemon [16] estudou detalhadamente o assunto e concluiu que a corrosão atmosférica da prata depende principalmente das concentrações de ozônio, radicais hidroxila, cloretos e espécies portadoras de enxofre. A combinação destes determinará o produto de corrosão a ser formado na superfície da prata.

No caso de ocorrência de oxidação, duas medidas podem ser tomadas. Uma delas é induzir a ocorrência controlada de arcos elétricos. A energia descarregada pelo arco é capaz de decompor os óxidos ou sulfetos que se acumulam na superfície dos contatos, permitindo que a condução de corrente se dê com menor resistência elétrica. Outra alternativa é o aumento da pressão de contato, que também pode quebrar o filme de óxidos se esse não for excessivamente espesso. [13]

2.1.4 Fechamento do circuito

Por fim, durante a última fase de operação, os contatos elétricos são novamente fechados. Nesta etapa, o parâmetro mais importante a ser considerado é a velocidade de fechamento dos contatos. À medida que as superfícies condutoras se aproximam, pode novamente ocorrer a formação de um arco elétrico pela descarga devida à importante diferença de potencial existente. Este mecanismo difere daquele descrito anteriormente para o arco formado na abertura do circuito. [6]

No entanto, como as superfícies se encontram a uma dada velocidade, ocorre uma reação do impacto, causando ricochetes (*bounce*) e o contato só é definitivamente estabelecido após alguns milissegundos. Durante este tempo, ocorrem diversas operações sucessivas de abertura e fechamento de contato, como descrito anteriormente, potencializando o efeito dos arcos elétricos gerados.

A intensidade deste ricochete está relacionada à chamada soldagem dinâmica (*dynamic welding*) dos contatos, que é justamente a fusão e solidificação de material da superfície sujeito a uma pressão de contato. Este tipo de soldagem de contatos é mais severa que a soldagem estática descrita anteriormente.

Koren et al [17] estudaram a soldagem dinâmica de contatos. Eles apontam que uma maior porcentagem de metais refratários na liga dos contatos diminui a probabilidade de ocorrência deste tipo de soldagem. Outra constatação é de que correntes baixas causam soldagem menos severa do que altas correntes e que as mudanças de características superficiais do contato durante sua operação podem alterar sua resistência à soldagem dinâmica ao longo do seu ciclo de vida. Além disso, observa-se que este tipo de soldagem depende do tamanho de grão dos contatos em serviço.

Chen et al. [18] também observaram que a adição de óxido de estanho, óxido de cádmio ou óxido de índio-estanho à liga de prata aumenta a resistência à soldagem dinâmica quanto maior for o teor de óxidos. Concluíram também que existem dois mecanismos para a ocorrência da soldagem dinâmica. A soldagem a frio dos contatos ocorre pelo impacto das superfícies recozidas pela temperatura de operação e gera ligações fracas entre os contatos. A soldagem mais vigorosa se dá pelo mecanismo de ricochete, que forma um arco elétrico curto, que mantém o metal entre as superfícies dos contatos, levando à soldagem durante a solidificação.

2.2 Materiais para contato elétrico

Tendo em vista a severidade da operação dos circuitos elétricos, exposta na seção acima, é necessário garantir resistência ao desgaste mecânico e aos mecanismos de erosão por arco elétrico descritos. Porém, a condutividade elétrica dos contatos também deve ser suficientemente alta. Assim, ligas para contatos são basicamente formuladas com um metal condutor elétrico, que tem também o papel de dissipar o calor por ser um bom condutor térmico, e um metal refratário de alta dureza. Outros elementos podem ser adicionados para produzir efeitos específicos.

A Tabela 2 abaixo relaciona alguns dados de condutividade elétrica e térmica para as ligas a serem discutidas.[19]

Tabela 2 Propriedades térmicas e elétricas de metais formadores de ligas para contato elétrico (Adaptado de Doduco) [19]

Material	Condutividade Elétrica (%IACS)	Condutividade Térmica (W/m.K)	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Ebulição (°C)	Calor Específico (kJ/K.kg)
Prata	105	429	962	2212	0,232
Cobre	100	401	1084	2567	0,385
Ouro	77	317	1064	3080	0,128
Tungstênio	31	174	3422	5555	0,138
Molibdênio	34	138	2623	4639	0,25
Níquel	25	90,7	1453	2913	0,44
Cádmio	24	96,8	321	767	0,23
Paládio	16	71,8	1554	2970	0,244

A seguir, são apresentadas na Figura 7 as ligas mais utilizadas comercialmente segundo a Umicore, assim como uma explicação de utilização destas ligas para suas aplicações. [1]

Principais Aplicações dos Contatos Elétricos

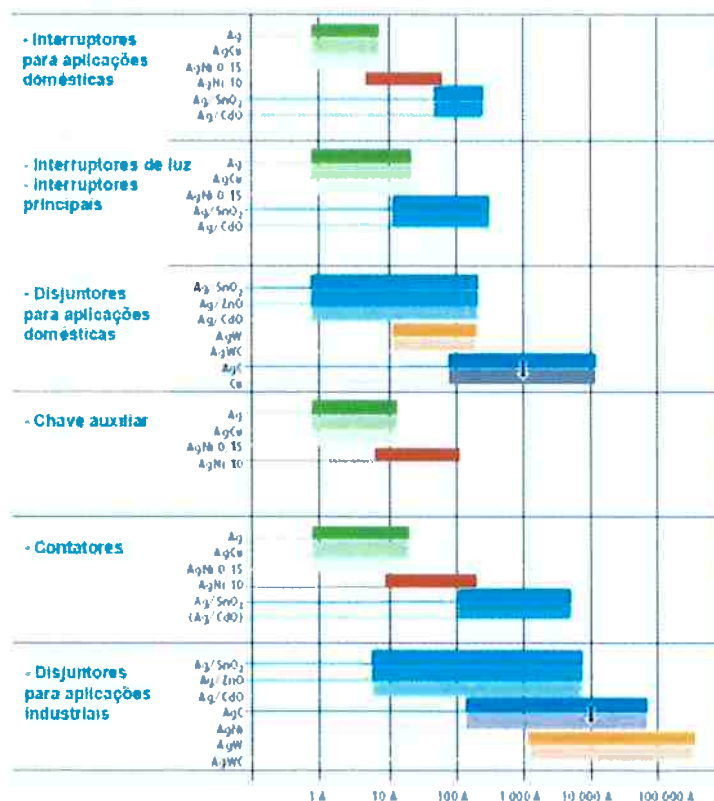


Figura 7 Materiais para contato elétrico de acordo com a aplicação e a intensidade de corrente, segundo a Umicore. (Adaptado de Araújo) [20]

2.2.1 Ligas à base de prata

2.2.1.1 Prata níquel

A adição de pequenas porcentagens de níquel à prata (até 0,15%, abaixo do limite de solubilidade) permite a formação de níquel em solução sólida, cujo efeito é a diminuição do tamanho de grão da prata. Isso se traduz em vantagens como menor tendência à soldagem e maior resistência mecânica à quente e a frio. A diminuição de tamanho de grão implica que a transferência de material entre os contatos se dá de forma mais homogênea, sem a formação de picos e crateras que inutilizam o contato ao longo de sua vida útil.

Já a adição de maiores porcentagens de níquel (cerca de 30%) também é utilizada na produção de contatos elétricos. Seu objetivo é de melhorar o desgaste por erosão elétrica, apresentando menor migração de material e formação de estruturas de picos e crateras do que a prata pura, ao custo de uma menor condutividade elétrica.

2.2.1.2 Prata Cobre

A adição de cobre à prata permite um aumento de dureza dos contatos, bem como uma maior resistência à soldagem. Porém, conforme exposto na seção anterior, o cobre apresenta maior perda de condutividade ao longo do tempo devido à sua forte tendência à oxidação, o que deve ser levado em conta ao se utilizar essa liga.

2.2.1.3 Prata Tungstênio

Uma das ligas mais utilizadas quando a aplicação impõe severo desgaste por erosão elétrica. Por sua elevada dureza e altos pontos de fusão e ebulição, o tungstênio eleva a resistência ao desgaste elétrico (causado pela abertura de arcos e transferência de material) e também ao desgaste mecânico, como atrito, que pode ser importante em equipamentos de alta potência.

Na abertura do arco elétrico, o calor de fusão da prata absorve certa quantidade de energia gerada pelo arco. A energia restante é absorvida pelo tungstênio, que tem alto ponto de fusão, portanto não irá fundir até que toda a prata evapore. Esse mecanismo garante uma elevada resistência à erosão da superfície do contato.

Uma das desvantagens da utilização do tungstênio é que, diferentemente da prata, este apresenta forte tendência à oxidação. Por esse motivo, é comum na indústria a utilização de uma camada superficial de prata, tema deste trabalho, que tem função de proteger o núcleo de tungstênio da oxidação até a instalação do componente.

Comparativamente à prata, ligas de prata-tungstênio apresentam menor condutividade elétrica, porém esta pode ser adaptada alterando-se a porcentagem de tungstênio utilizada, permitindo a obtenção de ligas com maior teor de prata para melhorar a condutividade.

2.2.1.4 Carbeto de Tungstênio

A utilização do carbeto de tungstênio apresenta grandes semelhanças com o tungstênio, porém com uma grande vantagem tecnológica. Durante a abertura do arco, o carbono proveniente do carbeto é oxidado formando uma camada gasosa que protege o tungstênio superficial de oxidação.

2.2.1.5 Molibdênio

Também pertencente à família dos refratários, o molibdênio é uma alternativa mais econômica à utilização de tungstênio. Suas propriedades de resistência à soldagem e de oxidação são ligeiramente inferiores em comparação ao tungstênio, porém com maior condutividade elétrica.

2.2.1.6 Grafite

Contatos à base de prata grafite são utilizados por sua excelente resistência à soldagem, a maior dentre os materiais aqui citados. Sua resistência à soldagem é tão grande que a própria montagem do contato no equipamento através de brasagem deve ser feita de maneira especial. Por outro lado, apresenta grande desgaste por erosão de arco elétrico. A orientação das partículas de grafite na matriz de prata com relação ao sentido de condução de corrente determina o comportamento elétrico destes componentes.

2.2.1.7 Óxidos

Outra família de ligas para contato elétrico a base de prata são as que apresentam óxidos metálicos em sua composição. Apresentam alta dureza, elevada resistência à erosão por arco elétrico e migração de material, além de baixa tendência à soldagem e à reabertura do arco. Por isso, são utilizadas em aplicações de alta potência.

Tradicionalmente, ligas com adições de óxidos de cádmio eram as mais utilizadas na indústria devido à facilidade de fabricação e boas propriedades. Porém, por se apresentar como um grande risco à saúde e ao meio ambiente, o mercado vem buscando formas de substituir a utilização deste metal por outros menos danosos. Destas pesquisas, o óxido de estanho surgiu como o mais promissor substituto ao cádmio, em meio também a óxidos de zinco, índio ou misturas destes.

2.2.2 Ligas à base de outros metais

2.2.2.1 Cobre-Tungstênio

O cobre se apresenta como um substituto de baixo custo à prata. Quanto ao seu desempenho, apresenta menor condutividade elétrica e térmica e tendência a oxidação, conforme já abordado na Figura 6. Quando ligado ao tungstênio, apresenta grande resistência mecânica e propriedades de extinção do arco elétrico. São utilizados largamente em aplicações de alta voltagem com altos teores de

tungstênio, nas quais seu desempenho quanto ao desgaste por arco elétrico é superior ao de ligas de prata-tungstênio.

2.2.2.2 Ouro

A grande vantagem do ouro com relação à prata é sua maior estabilidade química. A prata forma finas camadas de sulfetos e eventualmente óxidos que são quebradas pela passagem da corrente, o que gera um ruído. Assim, o ouro é utilizado em aplicações de alta fidelidade e baixa corrente, como circuitos de áudio.

A Tabela 3 abaixo elenca quais ligas devem ser utilizadas, em ordem decrescente de desempenho, nos casos em que as solicitações citadas nesta revisão sejam predominantes para determinada aplicação .[7]

Tabela 3 Material para contato recomendado para cada tipo de solicitação, em ordem decrescente de desempenho (Adaptado de Degussa [7])

Tipo de solicitação predominante	Liga Recomendada
Desgaste	AgCdO, AgNi10
Migração	AgNi10, AgSnO2, AgCu
Resistência de Constrição	AgCu, AgCdO
Corrosão/Oxidação	AgPd, AgNi0,15
Soldagem dinâmica	AgC, AgSnO2, AgCdO, AgWC
Soldagem Estática	Ag, AgNi0,15, AgNi10, AgCu
Deslocamento do arco	Cu, AgCu, Ag, AgNi10, AgCdO

2.3 Processo de fabricação de contatos elétricos Ag/W

As ligas à base de prata apresentadas na seção anterior podem ser fabricadas de diversas maneiras dependendo de seus componentes.

Ligas de prata-cobre ou com baixas adições de níquel apresentam um domo de miscibilidade com baixo ponto de fusão. Assim, sua fabricação é baseada na fusão de uma mistura de pós com os componentes da liga para a obtenção de um tarugo, que segue por diversas etapas de conformação mecânica como extrusão, laminação e estampagem para adquirir a forma final da pastilha de contato elétrico.

Já ligas que contenham elementos de miscibilidade reduzida com a prata, como grafite ou óxidos metálicos, devem ser fabricados através da metalurgia do pó. Desta forma, os pós são misturados na composição da liga porém não fundidos mas

sinterizados para formar um tarugo que prossegue as mesmas etapas de conformação mecânica descritas acima.

No caso de ligas de metais refratários de alto ponto de fusão como tungstênio, molibdênio ou carbeto de tungstênio, os produtos sinterizados apresentam alta dureza, portanto a conformação mecânica destes não é viável.

Nesta seção, será abordado principalmente o processo de fabricação de pastilhas de contato elétrico de prata-tungstênio. Em linhas gerais, o processo conta com as mesmas etapas caso a liga em questão seja prata-molibdênio ou prata-carbeto de tungstênio, com apenas algumas alterações de parâmetros. O esquema abaixo na Figura 8 ilustra as etapas da operação. [20]

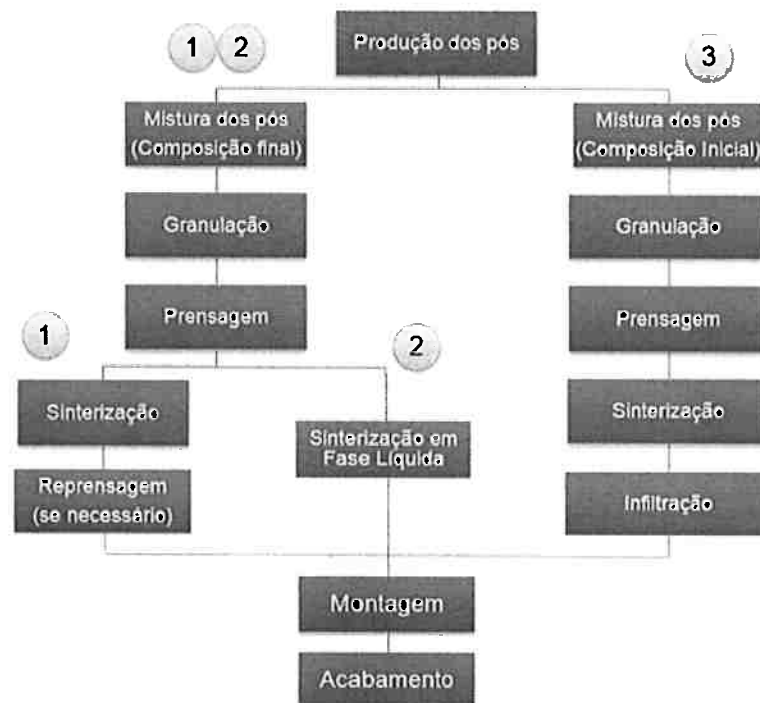


Figura 8 Fluxograma das etapas de processamento de pastilhas sinterizadas (Adaptado de Araújo) [20]

O principal fator que determina qual rota de processamento é seguida é o teor de W da liga, conforme mostra a Figura 9. [20]

Rota de Processamento	Liga	Composição Final (% em peso)	
		Mínima	Máxima
1 Prensagem-Sinterização- Reprensagem	Ag/W	100/0	75/25
	Ag/WC	100/0	75/25
2 Prensagem-Sinterização fase líquida	Ag/W	75/25	50/50
	Ag/WC	80/20	50/50
3 Prensagem-Sinterização- Infiltração	Ag/W	70/30	15/85
	Ag/WC	70/30	20/80

Figura 9 Rota de processamento adequada para cada composição de Ag/W e Ag/WC (Adaptado de Araújo) [20]

Como indica o fluxograma, as pastilhas produzidas pelos processos 2 e 3 resultam em um esqueleto sinterizado de tungstênio permeado por prata, portanto apresentam um limite inferior de tungstênio, abaixo do qual o esqueleto sinterizado não pode ser fabricado. Por outro lado, através da reprensagem não é possível utilizar altos teores de tungstênio pois este apresenta alta dureza, o que dificultaria uma prensagem para obtenção de uma densidade final alta. Observa-se que o comportamento é similar quando utiliza-se carbeto de tungstênio, porém com menor restrição sobre o teor mínimo de WC, o que na verdade é apenas um efeito da diferença de densidade entre tungstênio ($19,3 \text{ g/cm}^3$) e carbeto de tungstênio ($15,7 \text{ g/cm}^3$).

A seguir, serão apresentadas as etapas de produção referentes à fabricação via PSI (Prensagem-Sinterização-Infiltração), pois este é o método de fabricação das pastilhas a serem analisadas por este trabalho.

2.3.1 Mistura e Granulação

O ASM Metals Handbook [21] define termos diferentes para a mistura de pós de mesma composição nominal (*blending*) e para a homogeneização de pós definitivamente distintos, química ou morfologicamente, (*premixing*). A presente discussão diz respeito este segundo caso. A primeira etapa trata da homogeneização dos pós de prata e tungstênio, em uma proporção equivalente à composição inicial da liga.

Nesta etapa, o ponto mais importante a ser observado é evitar a segregação da mistura de pós, para que durante a prensagem não sejam criadas regiões com diferentes composições químicas ao longo da pastilha, impactando importantes parâmetros como densidade aparente, resistência mecânica e escoabilidade.

É comum a adição de um lubrificante a essa mistura de pós metálicos, cuja função é de reduzir o atrito entre os pós da mistura assim como o atrito entre o ferramental da prensa (punções e matriz) e a mistura de pós com a qual entram em contato. Isso traz benefícios aumentando a vida útil dos componentes da prensa e permitindo uma extração facilitada da peça. Por outro lado, o lubrificante é queimado nas etapas posteriores, liberando voláteis que podem contaminar a atmosfera dos fornos ou causar problemas nas peças caso haja adição excessiva de lubrificantes.[22]

Mesmo com um bom processo de mistura, as distribuições de tamanho de partículas dos pós de prata e tungstênio são diferentes, o que dificultaria a eliminação completa de segregação no produto final.

Uma solução para esse problema é a etapa seguinte de granulação. Através da granulação, os pós de prata e tungstênio de diferentes tamanhos são agrupados em grânulos cuja composição equivale à composição global da liga, ou seja, cada grânulo é representativo da liga, o que permite um grau maior de homogeneização do produto final. Além disso, a granulação também tem como objetivo melhorar a escoabilidade do pó na prensa e a resistência a verde das peças prensadas. A Figura 10 abaixo ilustra como o efeito benéfico da granulação à homogeneidade da mistura.

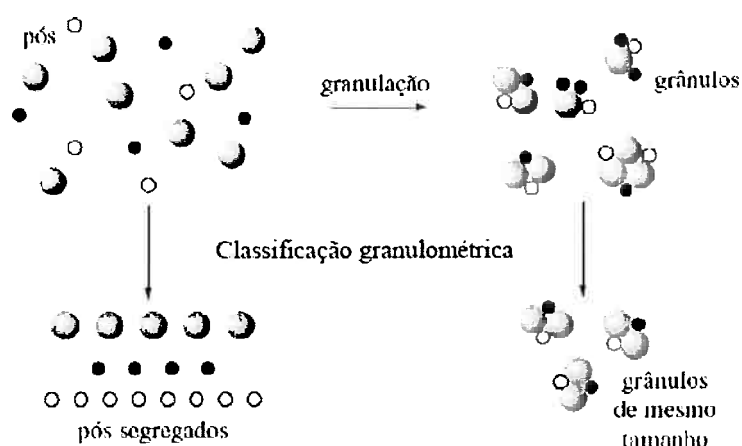


Figura 10 Efeito da granulação sobre a homogeneização da mistura de pós. Araújo apud Bernardes [20]

Essa granulação pode ser feita basicamente por três métodos: granulação via úmida, via líquida ou via seco. Araújo [20] discute em detalhes cada uma dessas opções, tratando de suas particularidades operacionais. Uma característica comum a estes processos é a necessidade de uma etapa posterior à granulação em si, seja a secagem (nos casos de métodos via úmida ou líquida) ou a moagem dos grânulos para ajuste de distribuição granulométrica, como mostra a Figura 10.

2.3.2 Prensagem

Dentre os métodos de compactação de pós para fabricação de peças, a prensagem figura como um dos mais utilizados na indústria. Seu objetivo primário é de conformar a peça aproximadamente à sua geometria final, garantindo uma mínima resistência mecânica para o manuseio das peças até o forno de sinterização sem que sejam quebradas.

O mecanismo pelo qual as peças têm sua resistência mecânica aumentada é o de soldagem a frio das partículas. Uma vez postas em contato, a pressão de compactação faz com que se criem ligações entre as partículas que permitem a formação de uma estrutura sólida. Tais contatos serão posteriormente reforçados pela sinterização.

O principal parâmetro para avaliar esta resistência é a densidade a verde da peça, ou seja, a densidade atingida antes da sinterização. A Figura 11 apresenta uma curva de compactação para contatos elétricos Ag/WC 40/60, mostrando o aumento da densidade com o aumento da pressão de compactação [20]:

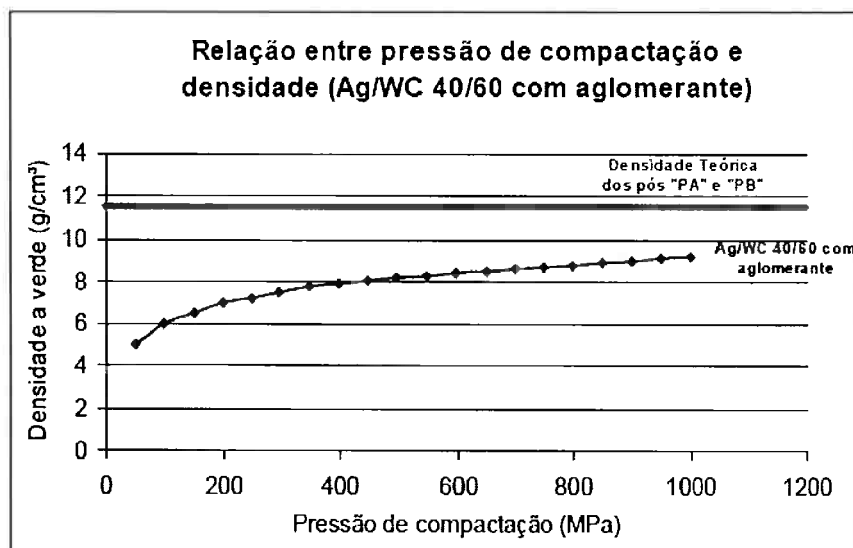


Figura 11 Curva típica da relação entre densidade a verde e pressão de compactação [20]

Observa-se a taxa de compactação em altas pressões, mostrando a dificuldade em se eliminar poros menores apenas pela prensagem. Essa densificação adicional deve ser garantida pela sinterização.

Naturalmente, curvas desse tipo são específicas para cada material. É importante também comentar que o estudo em questão avalia a influência da adição de um aglomerante, que certamente muda o formato da curva. Também são variáveis dessa curva a composição da liga, tamanho das partículas, eficiência da homogeneização, entre outros. Além disso, a densidade a verde projetada para contatos tem um valor máximo limitado pelo processo posterior de infiltração, o que será comentado mais à frente.

É possível utilizar curvas desse tipo para o dimensionamento da prensa a ser utilizada. Sabendo-se a área da peça que entra em contato com os punções (área projetada), multiplica-se esse valor pela pressão de compactação indicada no gráfico para a determinação da força de prensagem, parâmetro central na escolha da prensa.

Na prensagem, podem ser utilizados diversos conceitos de compactação. A seguir, será detalhada a compactação uniaxial, o método mais comum para a produção de peças sem requisitos especiais (por exemplo compactação a quente). A compactação uniaxial pode ser dividida em três etapas: Enchimento, Compressão e Extração, como mostra a Figura 12:

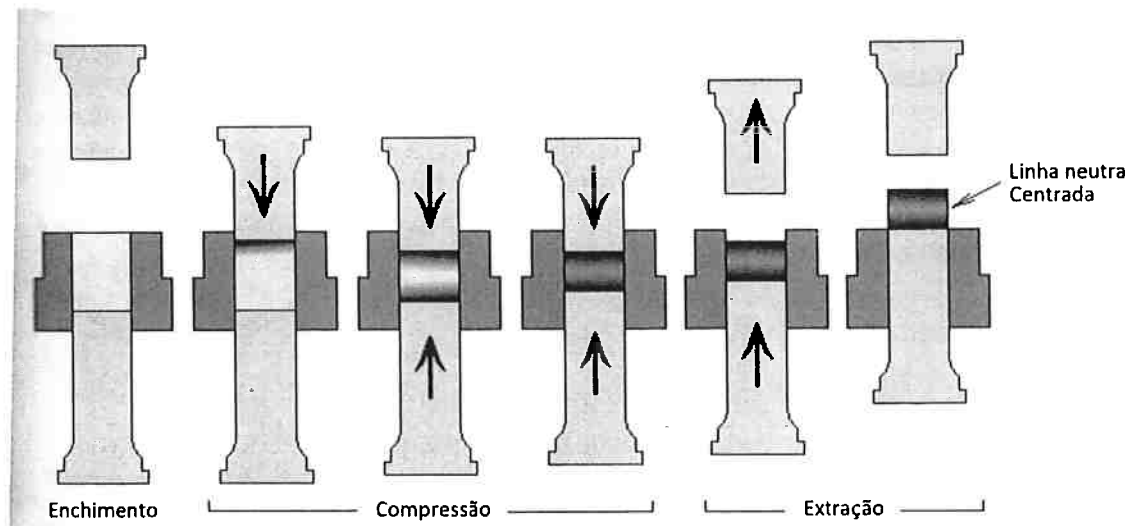


Figura 12 Etapas de prensagem e movimentação de punções na compactação de dupla ação [23]

Uma característica intrínseca da compactação uniaxial é a formação de um gradiente de compactação no interior da peça. A regra nesse caso é de que as regiões da peça mais próximas ao contato com o punção móvel sofrem maior compactação. Por consequência, caso a prensagem seja realizada com apenas um punção móvel, a peça apresentará menor compactação na região próxima ao punção fixo, originando uma diferença de densidade a verde que provocará defeitos na sinterização e na infiltração. Para minimizar esse efeito, é utilizada a compactação de dupla ação, conforme mostra a Figura 12 acima. A ideia é de que a linha neutra, ou seja, a região de menor compactação, seja reduzida e fique centralizada na peça, evitando assimetrias de densidade.

A compactação de peças deve respeitar certas regras básicas no que se refere à geometria para que a prensagem possa se tornar um processo produtivo industrialmente viável. Essas recomendações de projeto visam evitar problemas quanto à resistência mecânica das peças a verde, aumento de vida útil do ferramental, diminuição do tempo de *setup*, eliminação de etapas posteriores de usinagem, entre outros.

Em sua maior parte, essas recomendações envolvem a eliminação de cantos vivos, introduzindo raios de concordância para aumentar a resistência das peças e do ferramental. Outra boa prática é evitar seções extremamente delgadas, que dificultam o escoamento do pó e podem trazer problemas quanto a homogeneidade de compactação pela peça. Por fim, outra consideração a ser levada em conta em

projeto é a extração da peça, prevendo corretamente ângulos na matriz para a extração da mesma.

2.3.3 Sinterização

A sinterização é um processo que visa a densificação das peças através de um tratamento em alta temperatura sob atmosferas protetoras. Apesar de não haver consenso sobre todas as etapas do mecanismo de sinterização, sabe-se que a densificação ocorre em grande parte graças à formação de ligações entre as partículas do pó e também devido à contração dos poros. Do ponto de vista energético, a sinterização tem como força motriz a diminuição da energia livre de superfície, substituindo-a pela energia de contorno de grão, o que constitui uma diminuição da energia global do sistema. A Equação 2 a seguir expõe esse conceito [24]

$$\Delta(\gamma.A) = \Delta\gamma.A + \gamma.\Delta A \quad \text{Equação 2}$$

Onde $\Delta(\gamma.A)$ é a força motriz da sinterização, composta por $\Delta\gamma.A =$ Densificação (diminuição na energia de interface mantendo a área) e $\gamma.\Delta A =$ crescimento de grão (diminuição da quantidade de contornos de grão, mantendo sua energia).

Outras contribuições energéticas também são a diferença de concentração de lacunas, que incentiva a difusão, e a diferença de pressão de vapor, causando o transporte de massa no estado gasoso.

Segundo o ASM Metals Handbook [21], os mecanismos de transporte de massa responsáveis pela densificação descrita acima são os seguintes:

- Fluxo Viscoso
- Difusão Superficial
- Difusão Volumétrica
- Difusão por Contorno de Grão
- Evaporação e Condensação

Estes são influenciados por diversos parâmetros, um deles sendo a presença de fase líquida ou não. Nessa seção, será tratada apenas a sinterização em estado sólido.

Dos mecanismos descritos acima, os mais sensíveis ao tamanho de partícula são a difusão superficial e a difusão via contorno de grão, como descreve a lei de escala de Herring [25]. Por esse motivo, além de maior força motriz pela maior área superficial, pós com partículas menores alcançam maior densificação na sinterização.

Johnson [26] estudou a sinterização de pós de W e Mo variando parâmetros como distribuição granulométrica e presença de aditivos. A Figura 13 abaixo mostra o efeito do tamanho de partícula na sinterização de ligas de W, Mo, W-10Cu e Mo-10Cu, sinterizadas a 1400°C por 1 hora em H₂. A densificação maior obtida nas ligas com Cu se dão por conta do mecanismo de sinterização em fase líquida, a ser discutido posteriormente.

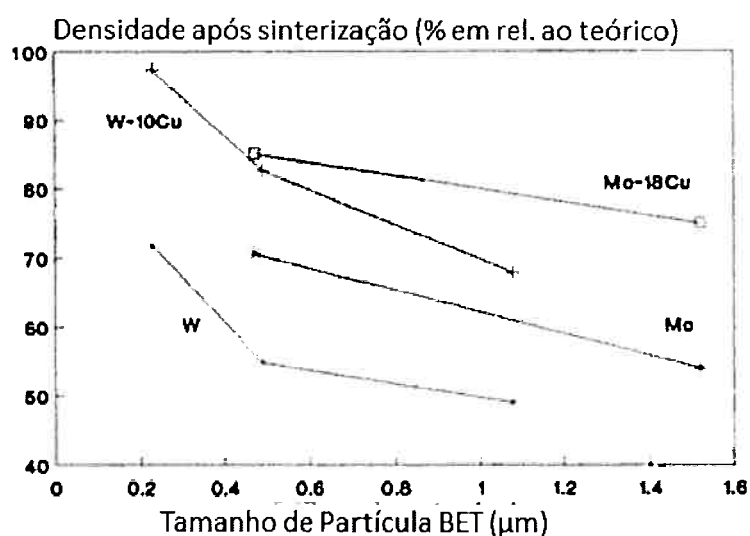


Figura 13 Densificação de ligas a base de W e Mo sinterizadas em H₂ a 1400°C por 1h. [26]

Outro parâmetro que influencia a densificação durante a sinterização é a densidade a verde das peças. Em peças processadas com maior pressão de compactação, a densidade a verde será maior, portanto existem menos poros a serem eliminados, diminuindo a contração imposta pela sinterização. [20]

Do ponto de vista de processamento, tais mecanismos são afetados de maneira importante pelo tempo e temperatura de sinterização. Somado a isso, ainda há a influência da atmosfera de sinterização e do tipo de forno utilizado.

É importante salientar a importância da atmosfera dos fornos de sinterização. Diferente de fornos de brasagem ou tratamento térmico, fornos para sinterização lidam com produtos na forma de pó, cuja área superficial é elevada, o que rende sua operação mais sensível à oxidação, especialmente no caso de pós de tungstênio [21]. Assim, fornos dessa natureza trabalham com uma mistura de gás baseada em nitrogênio e hidrogênio, cujo caráter redutor impede a oxidação durante a sinterização.

2.3.3.1 Tempo e Temperatura

Segundo Kang [24], pode-se dividir a sinterização em estado sólido em três estágios. No estágio inicial, é formado empescoçamento entre as partículas em contato através dos mecanismos de transporte apresentados na seção anterior. Essa etapa pode ser intensificada quando a densidade a verde já é alta, indicando maior contato entre as partículas, que terão a formação de empescoçamento acelerada.

A Figura 14 abaixo relaciona os mecanismos descritos acima com a formação de pescoços entre as partículas, num modelo de duas partículas. Observa-se que o empescoçamento causa densificação diminuindo a distância média entre as partículas.

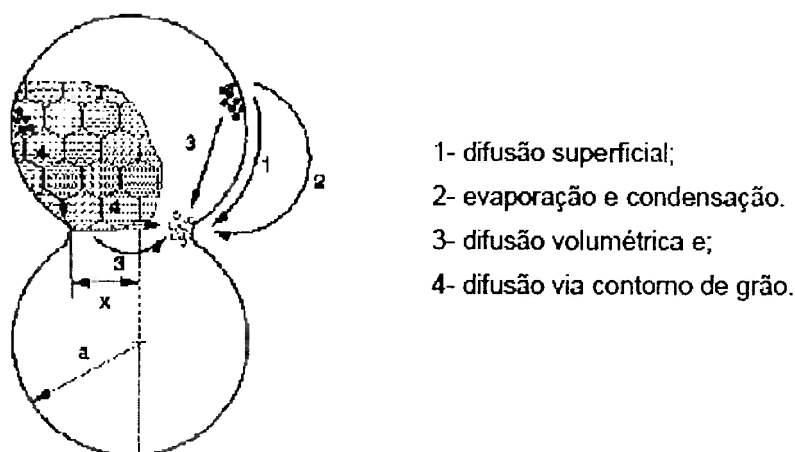


Figura 14 Mecanismos de transporte de massa envolvidos no empescoçamento, segundo Furukawa apud Thumler [14]

Já no estágio intermediário, a eliminação de redes de poros passa a ser o maior mecanismo de densificação, contribuindo para a maior densificação dentre os estágios. À medida que essa rede conectada de poros é eliminada pelo crescimento

dos grãos, restam apenas os poros isolados, cuja eliminação ocorre no estágio final da sinterização. A Figura 15 abaixo ilustra a densificação que ocorre em cada estágio ao longo do tempo de sinterização.

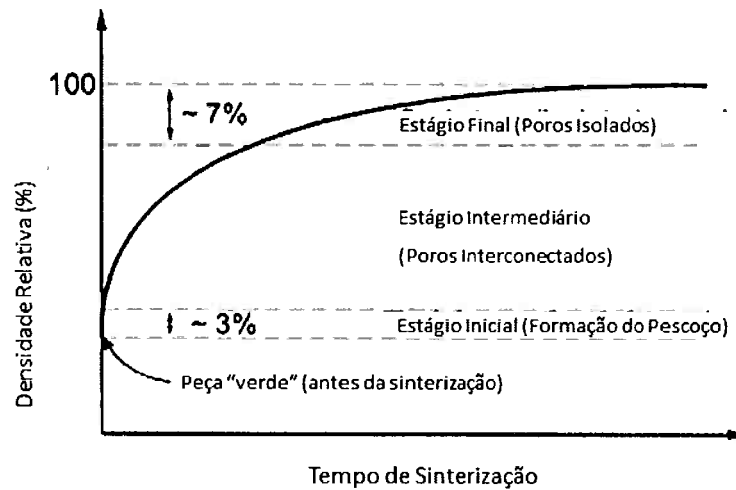


Figura 15 Intensidade de densificação dos estágios de sinterização em função do tempo. [24]

Cabe o comentário de que, na produção de contato elétricos via Prensagem-Sinterização-Infiltração, a sinterização não pode provocar grande contração dimensional na peça. Isso porque a etapa de infiltração requer uma rede interconectada de poros para que haja escoamento do infiltrante pelo seio da peça.

Assim, o tempo tem influência no andamento através dos estágios da sinterização. Já a temperatura atua de maneira global a intensificar esses efeitos, como mostra a Figura 16 a seguir:

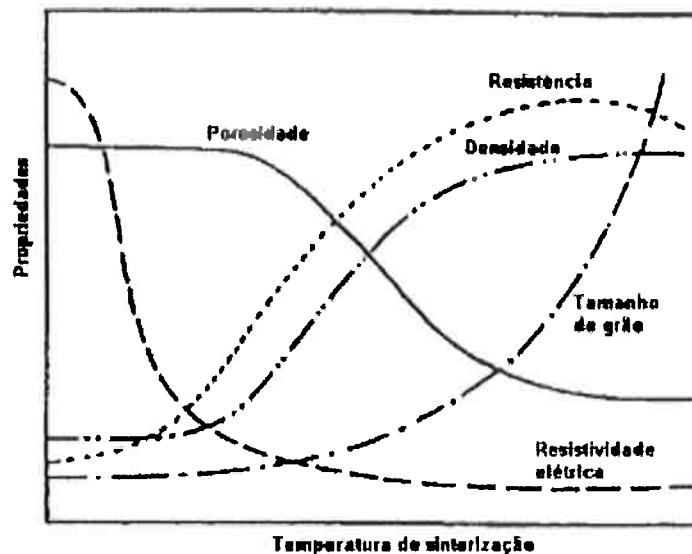


Figura 16 Efeito da temperatura de sinterização em diversas propriedades. [27]

Percebe-se que a sinterização afeta não somente a densidade, mas também outras propriedades importantes para a produção de contatos elétricos, pois afetam o comportamento elétrico dos contatos. Das propriedades listadas na figura, destacam-se sobretudo como impactantes para as propriedades elétricas o tamanho de grão e a resistência mecânica, além é claro da resistividade elétrica. A porosidade também deve ser monitorada no caso da rota de produção Prensagem-Sinterização-Infiltração.

Outra especificidade da produção de contatos Ag/W é de que a sinterização deve ser realizada em uma temperatura menor que a temperatura de fusão da prata, de 960°C [19]. Isso porque o intuito dessa etapa é a formação de um esqueleto sólido, sem que a prata funda, permitindo a ocorrência da sinterização em estado sólido das partículas de tungstênio e prata para possibilitar a posterior infiltração.

A Figura 17 relaciona os efeitos do tempo e da temperatura nas propriedades dos sinterizados.

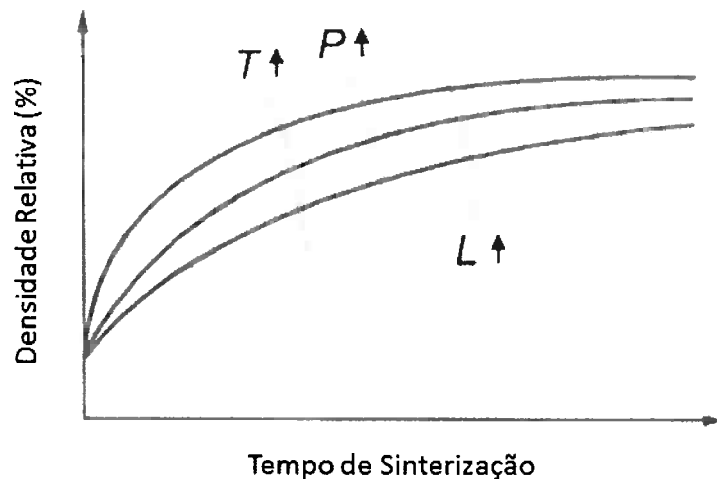


Figura 17 Comparação qualitativa dos efeitos do tempo, temperatura (T), pressão (P) e tamanho de partícula (L) na sinterização. [24]

Pela Figura 17, percebe-se que a sinterização é mais sensível a uma mudança de temperatura do que de tempo, o que deve ser levado em conta no processamento destes itens.

2.3.4 Infiltração e Aplicação de liga para brasagem

Após a sinterização, apesar da densificação promovida por essa etapa, o material ainda não encontra-se com uma densidade próxima à teórica. A infiltração tem o intuito de densificar a peça por meio do preenchimento dos poros com prata livre, ou seja, que não estava presente na mistura de pós que foi sinterizada.

A infiltração pode ser realizada por diferentes métodos. O mais simples deles é por imersão, que consiste na simples imersão do esqueleto poroso em um banho fundido do metal que se deseja infiltrar. Outra possibilidade é a imersão parcial do esqueleto no banho de metal fundido, conhecida como imersão-capilaridade, uma vez que é a força de capilaridade que promove a ascensão do líquido, preenchendo o esqueleto. Os métodos acima contam com a desvantagem operacional de lidar com banhos de metal líquido, promovendo desperdícios com drag-out e custos adicionais com segurança.

Araújo [20] aponta que o método mais utilizado para contatos elétricos é a infiltração por contato, na qual o esqueleto e o infiltrante sólido são postos em contato e aquecidos a uma temperatura suficiente para a fusão do infiltrante, que penetra no esqueleto. A vantagem deste é o controle preciso da quantidade de infiltrante

utilizado, uma vez que este é manuseado no estado sólido. A Figura 18 apresenta etapas do processo de infiltração por contato:

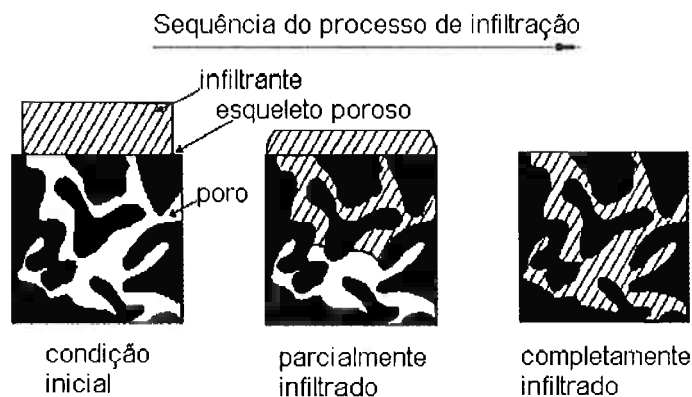


Figura 18 Representação esquemática da infiltração por contato [14]

Conforme apontado acima, a capilaridade é a força responsável pelo preenchimento do esqueleto sinterizado. No entanto, a capilaridade é intrinsecamente dependente da molhabilidade entre o líquido e o sólido, sendo este o fator preponderante para a determinação de um sistema infiltrante-esqueleto. Para o processo de infiltração, o ângulo de contato do líquido com o sólido deve ser o mais próximo de zero. [21]

Ainda outra restrição de sistemas para infiltração é a solubilidade mútua entre o infiltrante e o esqueleto. Caso haja solubilidade do metal do esqueleto no infiltrante, haverá erosão do esqueleto, enquanto que a solubilidade do infiltrante no esqueleto pode causar porosidade na peça final. [28] No entanto, sistemas comuns para contatos elétricos da forma (Ag,Cu)/(W,Mo) apresentam baixo ângulo de contato e baixa solubilidade durante a infiltração, sendo uma das ligas mais antigas a serem produzidas desta forma.

Segundo Upadhyaya [29], a infiltração pode ser comparada com a sinterização em fase líquida no que se refere a seu mecanismo, assim não apenas a infiltração promove o preenchimento dos poros mas também o rearranjo e densificação das partículas anteriormente sinterizadas. Como a temperatura de infiltração é maior que a temperatura de fusão da prata, não apenas o infiltrante irá fundir mas também toda a prata já sinterizada anteriormente. Isso criará uma matriz de tungstênio permeada por prata líquida, na qual os mecanismos de sinterização em fase líquida atuarão para elevar o grau de densificação. As etapas da sinterização em fase líquida são representadas na Figura 19 :

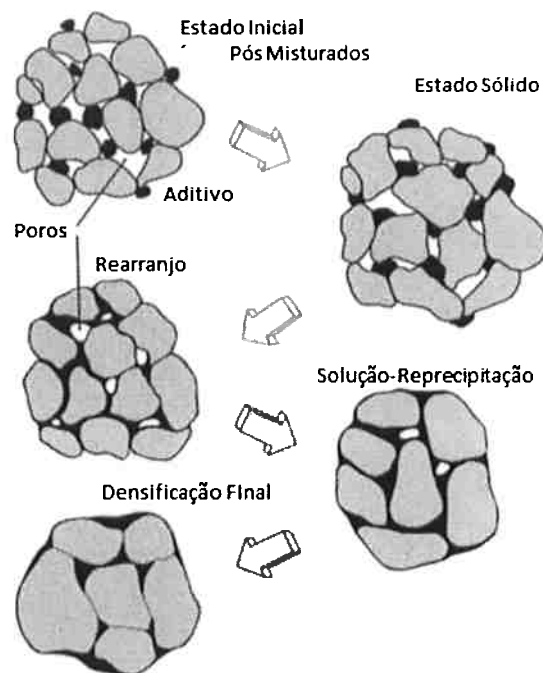


Figura 19 Etapas de densificação e eliminação de poros da sinterização em fase líquida [28]

Nachiketa et al. [30] estudaram a influência do tamanho de partícula de WC e do teor de Ag no comportamento elétrico dos contatos sinterizados e infiltrados. Uma das conclusões do trabalho é de que o teor final de prata pode ser controlado pela pressão de compactação, uma vez que esta determina a densidade antes e, conseqüentemente, após a sinterização. Sabendo a densidade após sinterização, é possível prever o volume de infiltração, o que determinará o teor final de prata. A Figura 20 mostra o preenchimento do canal de poros (esq.) pela prata infiltrada (dir.). Trata-se de uma pastilha de Ag/WC 60/40 (em massa) e tamanho de partícula de WC de 0,8 micron.

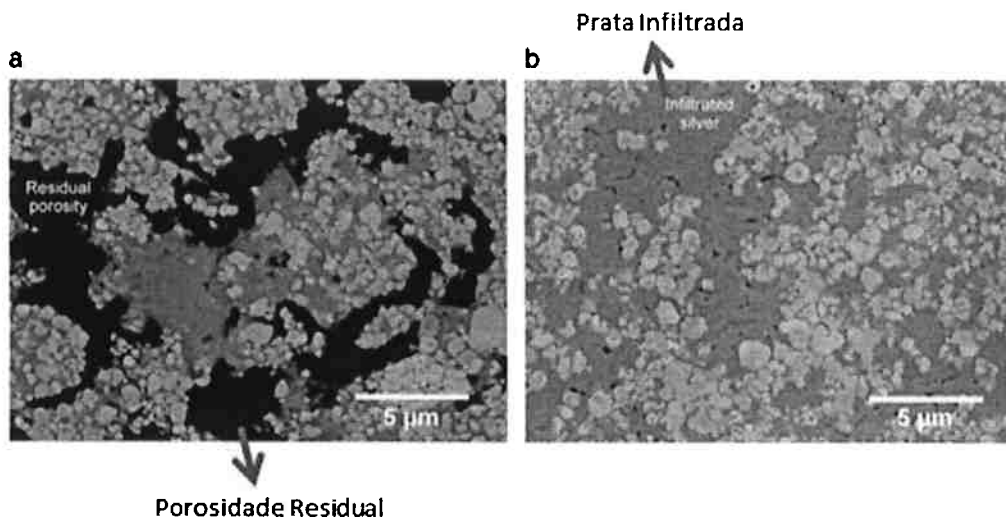


Figura 20 Preenchimento da rede de poros através da infiltração de prata em contato AgWC 60/40 [30]. Imagem de elétrons retro espalhados.

Por fim, o contato ainda pode passar por uma última etapa de alta temperatura, a aplicação de liga para brasagem. Uma vez infiltrado, o contato está pronto para ser montado em uma base, geralmente de cobre, que fará parte do dispositivo elétrico. Essa montagem da pastilha de contato elétrico em sua base é feita através de uma brasagem. Assim, a liga de brasagem é fundida e aplicada na pastilha, sendo necessária boa molhabilidade entre estas.

Okamoto [31] discutiu formas de melhorar a molhabilidade entre a liga de brasagem e a pastilha em contatos de Ag/W. Ele afirma que óxidos de tungstênio na superfície do contato impedem um bom espalhamento da liga de brasagem pela superfície da pastilha, sendo necessário contornar esse efeito. Uma das maneiras é a lixiviação do tungstênio na superfície da pastilha através de um banho de sal fundido, resultando em uma camada de prata pura superficial que tem boa molhabilidade com a liga de brasagem (Figura 21). Outra alternativa é a adição de um fluxo a base de cloretos de Co ou Ni, que formam solução sólida com o tungstênio (Figura 22). O resultado comparativo dos dois métodos em termos de espalhamento da liga de brasagem na superfície do contato é apresentado nos gráficos seguintes.

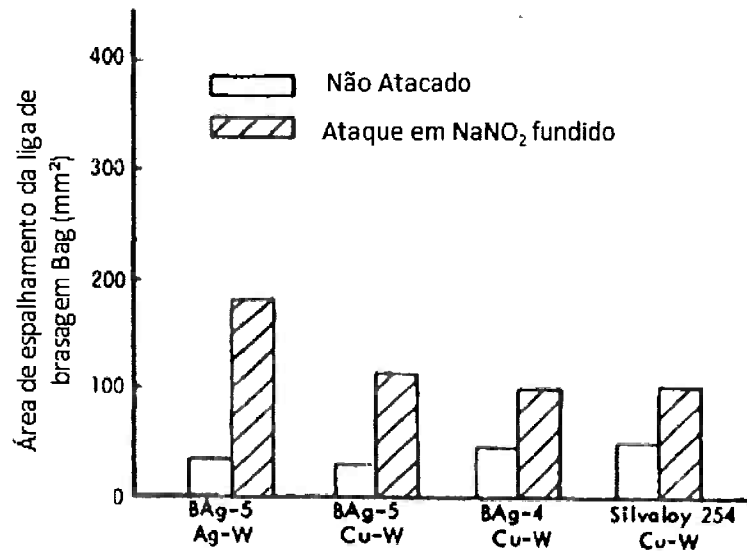


Figura 21 Efeito do ataque em NaNO₂ fundido no espalhamento da liga de brasagem [31]

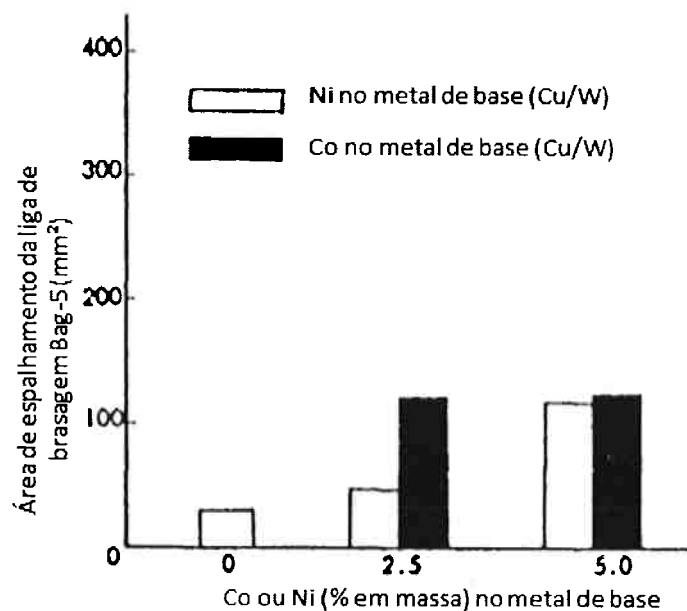


Figura 22 Efeito de aditivos no metal de base no espalhamento da liga de brasagem [31]

Segundo os gráficos acima, Okamoto concluiu que a lixiviação do tungstênio em sal fundido rendeu melhores resultados. De fato, o ataque em nitratos fundidos pode ser realizado para melhorar a molhabilidade da solda, além de evitar a oxidação superficial do contato, entre outros efeitos. A seção seguinte trará uma discussão mais detalhada sobre camada de prata em contatos elétricos sinterizados.

2.4 Camada de prata

Como apresentado anteriormente, a utilização de uma camada superficial de prata pura em contatos elétricos sinterizados Ag/W é adotada na indústria principalmente por duas melhorias de performance: maior resistência à oxidação do W até sua instalação nos dispositivos elétricos [6] e maior molhabilidade da liga de brasagem na pastilha a ser montada em sua base [31]. No entanto, outros efeitos relacionados à camada superficial de prata são observados.

Slade [32] estudou o efeito da exposição de contatos de Ag/W a arcos elétricos e à atmosfera ambiente. Utilizando pastilhas Ag/W 35/65 (em massa) com uma camada de prata “muito fina” na superfície (espessura não explicitada no artigo), o autor analisou via Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raio-X as mudanças de composição na microestrutura da superfície do contato após um certo número de operações de disjunção de corrente, também comparando os valores de propriedades elétricas os obtidos em contatos de Ag pura e W puro.

Segundo ele, na operação de contatos de Ag/W a prata reage com W e O₂ presente no ar, formando uma camada isolante de tungstato de prata (Ag₂WO₄) e óxidos de tungstênio, causando uma resistência elétrica ainda maior que a de contatos de W puro.

Quanto à camada de prata pura em contatos Ag/W, conclui que nas regiões em que a camada é suficientemente espessa, os valores de resistência elétrica são similares aos de contatos de Ag pura, enquanto que em certas regiões a resistência elétrica é mais alta, fato atribuído a possíveis contatos W-W. Observa também que a superfície do contato passa de Ag pura para uma mistura complexa de Ag/W ao longo da operação.

Sobre a obtenção da camada de prata, o autor comenta que a prata foi depositada nos contatos, sem detalhar por qual método. Comenta ainda que foram detectados traços de NaOH provenientes de uma limpeza anterior à deposição.

O efeito da camada superficial de prata pura na soldagem dinâmica dos contatos foi estudado por Leung et al. [6] O estudo abrange também uma vasta gama de composições de pastilhas de Ag/W, comparando a tendência à soldagem dinâmica entre essas composições, variando inclusive o tamanho de partícula de tungstênio.

Para o estudo do efeito da camada de prata, foram comparadas pastilhas de Ag/W 50/50 (em massa), com tamanho médio (não especificado) de partícula de tungstênio. A camada de prata foi obtida via ataque eletrolítico do tungstênio da

superfície, deixando uma camada rica em prata de 15 microns de espessura. Os autores não detalharam parâmetros e reagentes para o ataque eletrolítico. Eles afirmam que o ataque eletrolítico é costumeiro na indústria, porém permite apenas a obtenção de uma camada porosa de prata, o que os motivou a realizar um tratamento superficial de *“shot peening”* com esferas de aço recobertas de prata para densificar a camada rica em prata, sem que esta fosse danificada. A Figura 23 abaixo mostra o comportamento das duas amostras quanto à ocorrência da soldagem dinâmica:

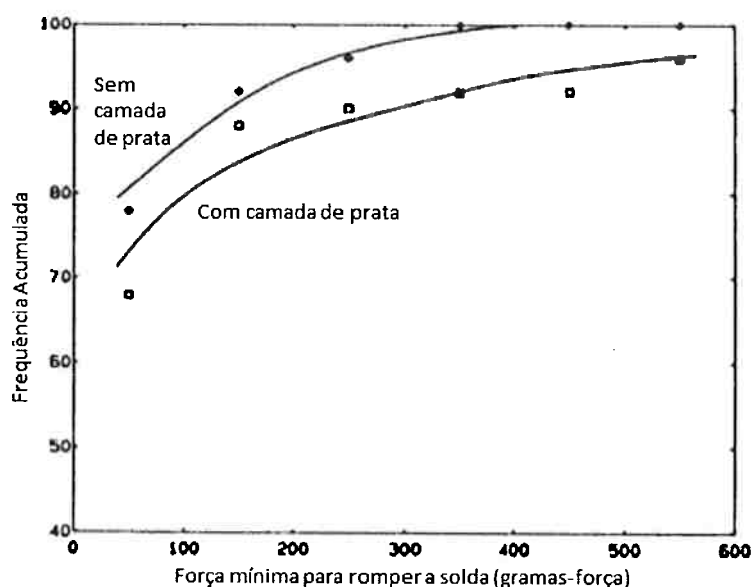


Figura 23 Frequência cumulativa de rompimento das soldagens comparando amostras com e sem camada de prata [6]

Os autores concluem que a utilização da camada superficial de prata torna os contatos mais suscetíveis à soldagem dinâmica, sendo, contudo, menos propensos à soldagem que contatos de prata pura. Segundo o gráfico, todas as amostras sem camada de prata apresentaram soldas mais fracas, abaixo de cerca de 350 gramas-força. Já nas peças com camada de prata, pelo menos 10% das amostras apresenta força de soldagem superior aos 350 gramas-força.

A espessura da camada também foi comentada pelos autores. Segundo eles, variações no processamento das pastilhas podem causar a exudação da prata infiltrada, portanto pastilhas sem qualquer tratamento terão entre 0 e 2,5 microns de prata pura em sua superfície, ocorrendo em algumas regiões exposição de partículas de tungstênio, causando oxidação no armazenamento. Uma camada de 5

mícron já previne esse efeito. Já camadas mais espessas, de até 15 mícron, podem manter uma baixa resistência elétrica no contato mesmo após operações de disjunção.

Por fim, Okamoto [31] determinou experimentalmente a perda de massa em contatos sinterizados Ag/W 30/70 e Cu/W 30/70 (em massa) por banho de sal. As pastilhas em questão foram submetidas a um banho de NaNO_2 fundido a temperaturas de 280 e 300°C durante um período de até 10 minutos. Um esquema do equipamento utilizado para realizar os ensaios é apresentado a seguir na Figura 24:

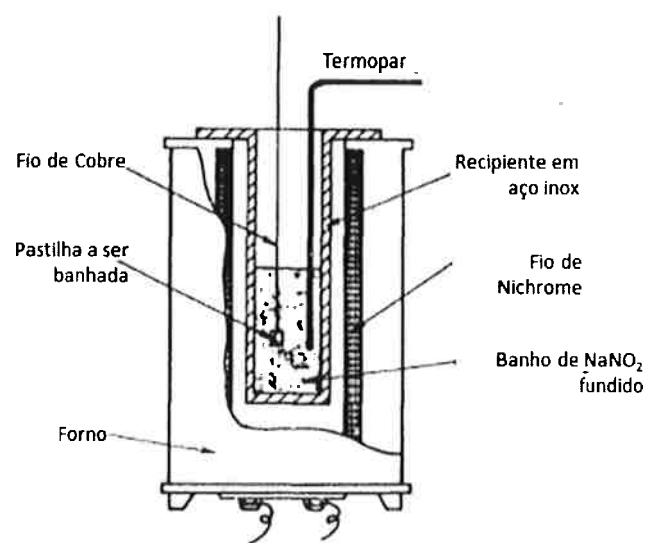


Figura 24 Equipamento utilizado para ataque de Ag/W e Cu/W em banho de NaNO_2 fundido [31]

As amostras foram pesadas antes e depois do banho, determinando assim a perda de massa. Os resultados são apresentados a seguir na Figura 25:

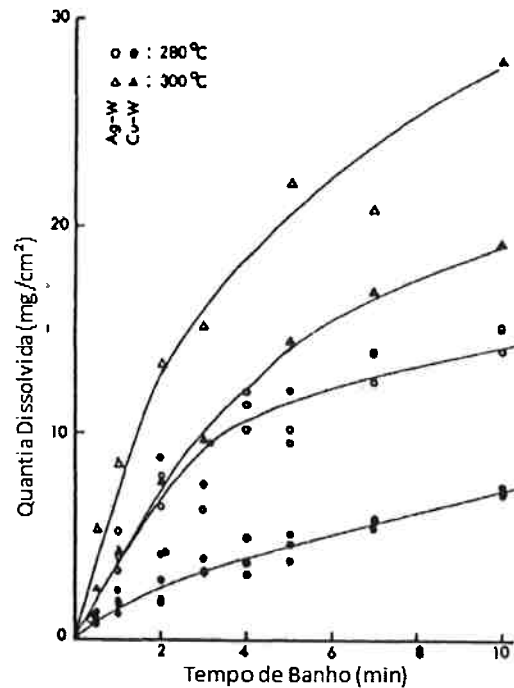
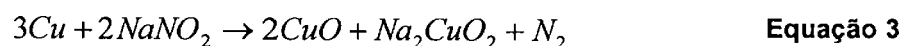


Figura 25 Massa de dissolução de contatos elétricos Ag/W 30/70 e Cu/W 30/70 em banho de NaNO₂ fundido a 280 e 300°C [31]

Como se pode observar, a taxa de dissolução a 300°C é cerca de duas vezes maior que a 280°C para a liga de Ag/W, sendo um pouco menor a diferença para a liga Cu/W. Além disso, os valores absolutos de perda de massa para a liga de Ag/W foram maior comparativamente à liga de Cu/W. Isso pode ser causado pelo fato de o Cu apresentar menor densidade que a prata, ocupando uma maior porcentagem da superfície, o que deixa menos tungstênio livre na área de reação, diminuindo a taxa de lixiviação.

Outra possibilidade é a formação de óxidos de cobre, que podem permanecer aderidos à superfície, gerando um ganho de massa que se contrapõe à perda de massa causada pela lixiviação do W. Okamoto [31] sugere a seguinte reação para a formação de óxidos de cobre no banho de sal, representada pela Equação 3:



No entanto, apenas a avaliação da perda de massa não garante que apenas o W foi lixiviado. Para tanto, uma análise via Difração de Raios-X foi realizada, indicando através da comparação entre os picos de intensidade a composição da superfície ao longo dos ensaios. De fato, foi comprovado que as amostras ficam mais ricas em Ag ou Cu na superfície, como mostra a Figura 26:

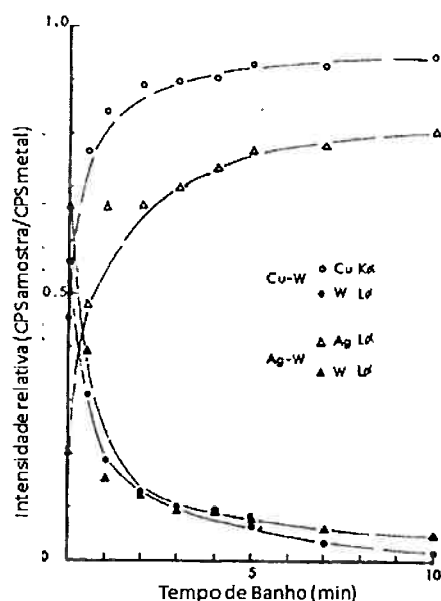


Figura 26 Composição química das superfícies atacadas, segundo difração de raios-X [31]

2.4.1 Lixiviação de W

Um dos métodos para a obtenção de uma camada de prata em contato elétricos do tipo Ag/W é a lixiviação do W, criando uma camada de prata pura superficial, como mostra o esquema da Figura 27 abaixo:

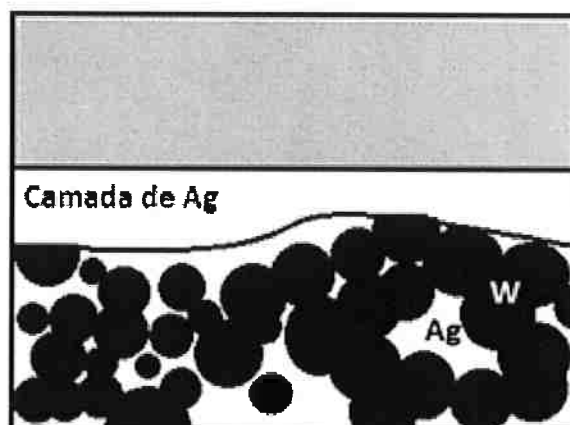


Figura 27 Microestrutura representativa típica de contatos elétricos Ag/W após tratamento no banho de sal

Para tanto, é necessário impor às peças um tratamento que corroa seletivamente o tungstênio e não a prata. Pensando em ataques ácidos e básicos, isso pode ser particularmente difícil, uma vez que o tungstênio apresenta elevada resistência à maior parte dos ácidos e bases, sendo suscetível à corrosão apenas

em ácido cromossulfúrico ou hidróxidos de potássio e sódio concentrados segundo a Plansee, importante fornecedor de tungstênio [33]. De fato, a corrosão eletrolítica de tungstênio com NaOH é utilizada no afiamento de pontas de tungstênio utilizados em microscópios de força atômica, o que também é feito via banho em NaNO₂ fundido. [34]

Lassner et al. [35] compilaram diferentes reagentes ácidos e básicos que podem atacar o tungstênio, como consta na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 Reatividade do tungstênio metálico com ácidos e bases

Reagente	Temperatura	
	20°C	100°C
HF	Inerte	Inerte
HNO ₃	Leve ataque	Oxidação
H ₂ SO ₄	Inerte	Leve ataque
HCl	Inerte	Leve ataque
H ₃ PO ₄	Inerte	Leve ataque
H ₂ O ₂	Inerte	Dissolução
NH ₄ OH	Inerte	Inerte
KOH	Inerte	Inerte
NaOH	Inerte	Inerte
HCl+HNO ₃	Oxidação	Dissolução
HF+HNO ₃	Dissolução	Dissolução
KOH+H ₂ O ₂	Leve ataque	Dissolução

Ainda segundo Okamoto [31], três métodos são comuns para a obtenção de camada de prata. Uma delas é o próprio ataque em NaNO₂ fundido. Já no domínio das soluções aquosas, aponta a utilização de soluções de hidróxidos alcalinos que contenham ferricianeto de potássio (K₃[Fe(CN)₆]) ou ataque eletrolítico em solução de NaOH 5%. No entanto, comenta que a taxa de reação para essas soluções é lenta, de cerca de 5 a 35 nanômetros por segundo, sendo mais rápida a taxa para o sal fundido.

2.4.1.1 Banho de sal: nitratos e nitritos alcalinos fundidos

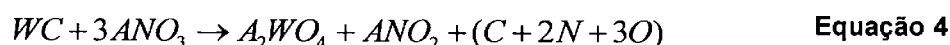
A utilização de banhos à base de nitratos e nitritos alcalinos fundidos tem grande campo de aplicação tecnológica. Podem ser usados por exemplo como meio

de resfriamento de aços para realização de tratamentos térmicos ou ainda como reservatórios para troca térmica em plantas de produção de energia solar. [36] No entanto, apesar do grande volume de publicações nesse sentido, há uma forte tendência para a descrição de características térmicas para a seleção de sais para essas aplicações, nas quais calor específico, ponto de fusão e condutividade térmica são particularmente importantes.

Contudo, há uma linha de pesquisa voltada ao estudo de reações de tungstênio e carbeto de tungstênio em sais alcalinos fundidos. Porém, o intuito destes é de maneira geral a produção de tungstatos, sendo este um processo de síntese de um novo produto e não apenas de lixiviação, tendo uma abordagem mais voltada aos produtos da reação. [37]

Quimicamente, nitratos fundidos são utilizados em situações nas quais se requer um meio básico e oxidante. Isso porque nitratos podem ser doadores de ânions O^{2-} (atuando como base de Lewis) ou doadores de átomos de oxigênio (atuando como oxidante). Afanasiev [38] afirma que, de maneira geral, a reação de metais de transição (como W e Mo) em banhos de nitratos fundidos gera oxoânions solúveis (como MoO_4^{2-}) ou precipitados na forma de óxidos. Além disso, a adição de dopantes ao banho pode causar a estabilização de números de oxidação mais elevados nos metais de transição.

Deloume [37] estudou a síntese de tungstatos a partir de carbeto de tungstênio em nitratos alcalinos fundidos. Conduzindo experimentos a $325^\circ C$, concluiu que a reação pode ser representada na Equação 4



onde A representa o metal alcalino cujo tungstato se deseja produzir e $(C + 2N + 3O)$ representa uma fase gasosa composta da combinação destes elementos nessa proporção, contendo assim compostos como NO, NO_2 , CO e CO_2 . A Figura 28, a TGA da reação do WC no sal fundido, relaciona esses produtos com as temperaturas nas quais são produzidos.

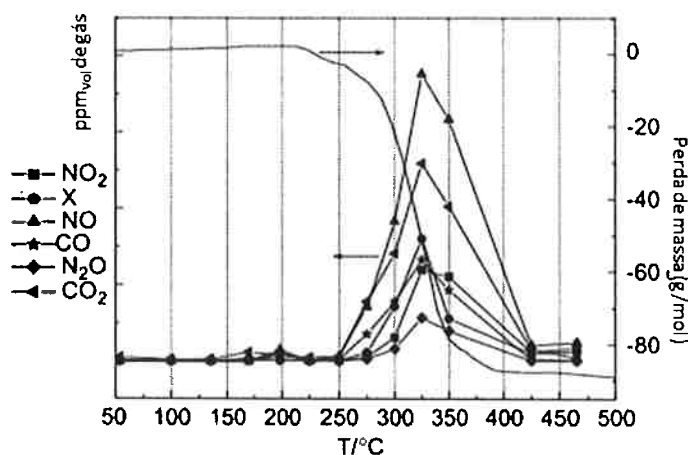


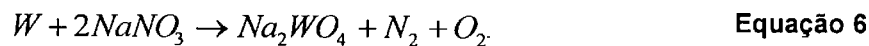
Figura 28 TGA da reação entre WC e banho de nitratos alcalinos fundidos e espectroscopia IV dos produtos gasosos. [37]

Segundo Koch apud Al-Omer [39], a reação de pó de tungstênio com uma mistura eutética $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_2$ teve maior taxa de reação a 260°C . A Equação 5 mostra a reação sugerida pelo estudo:



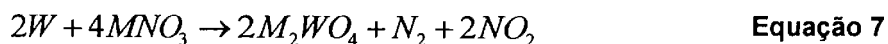
A reação foi determinada de acordo com uma análise termogravimétrica, indicando também a presença de gases NO e N_2O .

Em outro estudo segundo Koch apud Gurovich [39], foi utilizado um sal 53% NaNO_3 – 40% KNO_2 – 7% NaNO_2 (conhecido também como HITEC, utilizado em reatores de geração de energia solar). O estudo apontou a mesma reação acima, além da seguinte Equação 6:



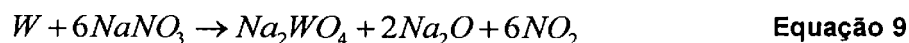
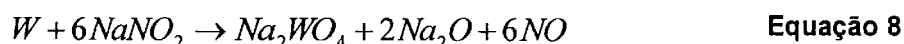
Para essas reações, foram feitos ensaios a 200°C e 350°C , indicando taxas de dissolução de 5,27 e 1160 $\text{g/m}^2\cdot\text{h}$ respectivamente. Os autores comentam que a 400°C , a reação é muito violenta, causando a ignição do tungstênio.

Já no caso de apenas nitratos fundidos, a reação tem o seguinte formato, apresentado na Equação 7:



A reação acima apresenta $\Delta G = -1410$ kJ a 350°C para $M = (\text{Na}, \text{K})$. Um importante comentário sobre a reação acima é que sua taxa de dissolução decresce rapidamente após os primeiros instantes, permanecendo muito baixo caso haja saturação de tungstatos no banho, presentes nas formas WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ e $\text{W}_3\text{O}_{10}^{2-}$. A mesma estequiometria foi encontrada para molibdatos segundo Afanasiev et al. [38]

Por fim, caso haja presença de NaOH no banho, a reação também sofre alterações previstas pela Equação 8 e pela Equação 9 [35]:



A presença de NaOH faz com que menos óxidos nitrosos sejam emitidos, já que esses reagem e formam nitritos.

2.4.1.2 Equilíbrio $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$

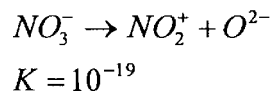
Algumas considerações devem ser feitas acerca do comportamento distinto de nitratos (NO_3^-) e nitritos (NO_2^-) quanto à oxidação. O equilíbrio entre as duas espécies no sal fundido é dado pela Equação 10:



O equilíbrio acima é exotérmico e favorece a ocorrência de NO_2^- preferencialmente em temperaturas superiores a 500°C , definida como temperatura de decomposição térmica do íon nitrato. [40]

Kerridge aponta, por outro lado, que nitritos são mais básicos e oxidantes que nitratos, ou sejam, são melhores doadores de íons óxido e átomos de oxigênio. A 300°C numa mistura $\text{NaNO}_3-\text{KNO}_3$ eutética, tem-se a seguinte reação. É importante ressaltar que os íons NO_2^- presentes na mistura eutética provêm do equilíbrio descrito acima, como é mostrado na Equação 11 e na Equação.





Equação 12

Pelas equações acima, tem-se que a constante de equilíbrio K apresenta um valor ordens de grandeza maior para a reação de doação de ânions O^{2-} dos nitritos em comparação à dos nitratos, o que mostra uma maior facilidade de doação desses ânions pelos nitritos. Já os íons nitrila formados (NO^+) reagem rapidamente por exemplo com os íons nitrato, gerando os produtos gasosos NO_2 e O_2 .

Por fim, pode-se abordar a reação no banho de sal fundido em questão utilizando-se o conceito de potencial de redução [41]. A partir do equilíbrio entre íons nitrato e nitrito discutido acima, é possível determinar um potencial de redução da mistura, que representa sua agressividade em relação ao metal que se deseja corroer. O potencial da mistura tem a forma apresentada na Equação 13:

$$E = E_{\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-}^0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln(a_{\text{NO}_2^-} / a_{\text{NO}_3^-})$$

Equação 13

onde E é o potencial da reação em questão, $E_{\text{NO}_2^- / \text{NO}_3^-}^0$ é o potencial padrão da reação, R é a constante universal dos gases, F é o número de Faraday e $a_{\text{NO}_2^-}$ e $a_{\text{NO}_3^-}$ são os valores de atividade para nitritos e nitratos respectivamente. No caso da equação acima, a variável z assume o valor 1 pois apenas um elétron é trocado na reação. Além disso, a atividade do átomo O_2 é unitária por se tratar de um elemento puro, portanto também foi suprimida da equação

Já para o metal, calcula-se o potencial de redução a partir da atividade de seus íons na solução. No caso da oxidação de tungstênio metálico a tungstato (WO_4^{2-}), segue a Equação 14:

$$E = E_{\text{W} / \text{WO}_4^{2-}}^0 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(a_{\text{WO}_4^{2-}})$$

Equação 14

onde E é o potencial da reação em questão, $E_{\text{W} / \text{WO}_4^{2-}}^0$ é o potencial padrão da reação, R é a constante universal dos gases, F é o número de Faraday e $a_{\text{WO}_4^{2-}}$ é o valor de atividade para o íon tungstato. No caso da equação acima, a variável z (que multiplica o número de Faraday F) assume o valor 2 pois dois elétrons são trocados na reação. Além disso, a atividade do elemento W é unitária por se tratar de um elemento puro, portanto também foi suprimida da equação.

Portanto, misturas com alto potencial, ou seja muito oxidantes, exigirão maior oxidação do metal até que os potenciais da mistura e do metal sejam equivalentes. Por esse motivo, presume-se que um banho de sal fundido composto apenas por nitritos seja mais agressivo à oxidação do tungstênio no presente caso.

2.4.2 Modelo do Núcleo Não-reagido

O método de obtenção de camada de prata por lixiviação de tungstênio descrito acima pode ser abordado através do modelo do núcleo não-reagido. Este tem o objetivo de estimar o comportamento cinético de reações sólido-gás ou sólido-líquido, definindo a velocidade da reação baseado na etapa mais lenta do processo.

O modelo é utilizado em diversos casos, dependendo dos produtos formados. Caso os produtos sejam todos solúveis haverá diminuição do raio da partícula até sua completa dissolução. Do contrário, é definida uma camada de cinzas, que representa uma região porosa de produtos da reação que são insolúveis no fluido em questão. Assim, define-se uma fronteira, ou frente de reação, entre a camada de cinza e o núcleo não-reagido. Este é o caso específico do modelo que será abordado nesse trabalho, o de partícula com dimensão constante e camada porosa.

A Figura 29 abaixo apresenta um esquema relacionando a evolução da camada de cinzas ao longo do tempo de reação. [42]

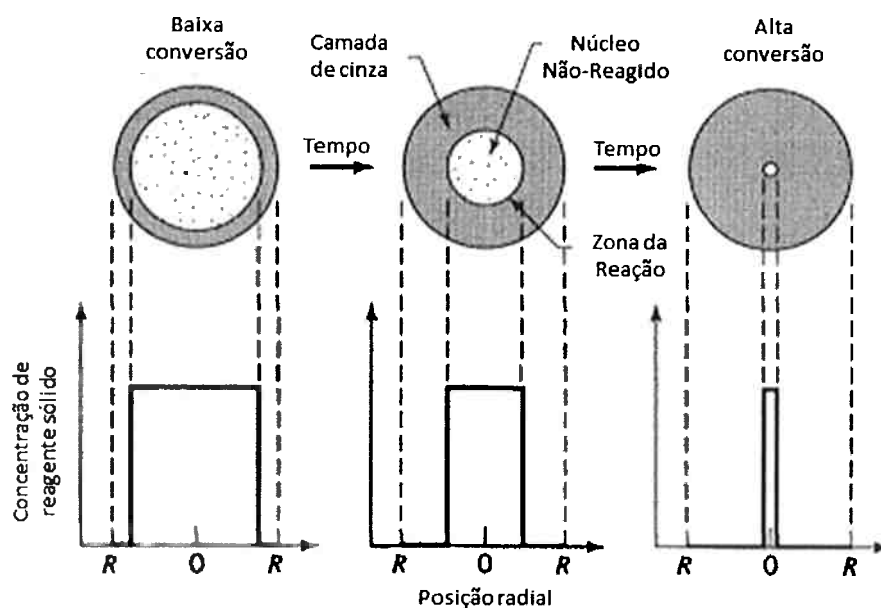


Figura 29 Representação esquemática da evolução da camada de cinza no modelo do núcleo não-reagido

Importante observar que o modelo acima é apenas ilustrativo, uma vez que a concentração de reagente sólido assume apenas dois valores, zero ou o valor máximo, o que indica que não há um decaimento da concentração através da camada porosa, mas regiões bem definidas de naturezas distintas. Na realidade, a concentração de reagentes e produtos apresenta um gradiente através da camada de cinza, como é indicado pelo próprio autor. Tal observação é importante na aplicação do modelo ao caso específico de camada de prata em contatos Ag/W, como pode ser visto na Figura 27.

Alguns mecanismos de transporte de massa estão envolvidos no modelo apresentado acima. Dependendo das características do fluido, da camada de cinza e da reação, um tipo de transporte de massa pode ser notadamente mais lento que os outros, exercendo assim o controle cinético da reação global. As etapas de controle cinético podem ser divididas em:

1. Difusão dos reagentes através da camada limite do fluido que envolve a partícula
2. Difusão dos reagentes através da camada de cinzas
3. Velocidade da reação química
4. Difusão dos produtos através da camada de cinzas
5. Difusão dos produtos através da camada limite do fluido que envolve a partícula

Observa-se que das cinco etapas descritas acima, apenas 3 são independentes. Na realidade, a difusão de reagentes (etapa 1) e produtos (etapa 5) pela camada limite estão relacionadas, de maneira que se uma etapa for lenta, a outra também será. O mesmo ocorre para a difusão de reagente ou produtos através da camada de cinzas (etapas 2 e 4).

De maneira experimental, a evolução da camada de cinzas pode ser determinada de diversas maneiras, sendo a mais comum por diferença de massa (ganho ou perda dependendo dos produtos da reação). Isso permite relacionar a cinética observada com os mecanismos de controle descritos acima.

Levenspiel [42] define a constante ζ como sendo o tempo necessário para a total conversão da partícula. Define também como X_b a fração reagida da partícula.

No caso de uma avaliação gravimétrica do andamento da reação, X_b pode ser definido segundo a :

$$X_b = \frac{\Delta m}{m_i} \quad \text{Equação 15}$$

Onde m_i é a massa inicial e Δm a diferença entre a massa final e inicial da partícula.

Com essas duas grandezas é possível relacionar os dados obtidos com as equações tabeladas do modelo do núcleo não-reagido que indicam qual controle cinético é crítico para a reação. Segundo Levenspiel[42], para placas planas (melhor aproximação à geometria das peças), observam-se as seguintes relações apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5 Equações de controle cinético para placas planas no modelo do núcleo não-reagido (Adaptado de Levenspiel[42])

Controle por difusão pela camada limite	Controle por difusão pela camada de cinzas	Controle por reação química
$t / \zeta = X_b$	$t / \zeta = X_b^2$	$t / \zeta = X_b$

Outras indicações permitem afirmar qual mecanismo controla a cinética da reação. Por exemplo caso o controle seja por difusão pela camada de cinzas ou por reação química, uma maior agitação do fluido não causará grande efeito sobre a cinética da reação. Da mesma maneira, um aumento de temperatura tem efeito mais pronunciado caso o controle cinético seja por reação química. O controle por difusão pela camada de cinzas por sua vez é fortemente afetado pela distribuição granulométrica das partículas. [42], [43]

No presente caso da lixiviação de pastilhas de Ag/W, entende-se a camada de cinzas como a camada superficial de prata pura, já que o tungstênio é oxidado a tungstato e permanece em solução no banho de sal fundido. De fato, a camada de prata formada é porosa conforme discutindo anteriormente e permite o andamento da reação. Dessa forma, pode-se abordar o estudo cinético desse tipo de reação sólido-líquido através do modelo do núcleo não-reagido.

3 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de tempo e temperatura do banho de sal na obtenção de uma camada de prata na superfície de pastilhas sinterizadas Ag/W que atuam como contatos elétricos. Tais parâmetros serão estudados com foco na morfologia da camada obtida e na cinética da lixiviação do tungstênio em um banho de nitratos e nitritos fundidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos e parâmetros

Os ensaios foram realizados em um tanque cerâmico (composição não definida), aquecidos através de resistência elétrica com controle por termostato, como mostra o esquema da Figura 30.

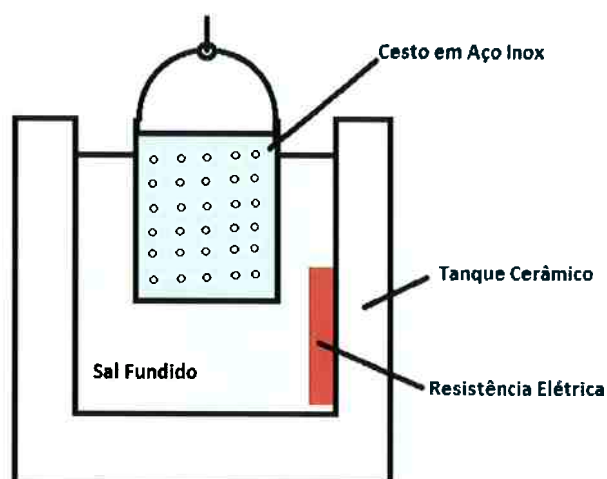


Figura 30 Esquema da montagem experimental do banho de sal

O aquecimento do sal até a fusão foi feita de maneira lenta, a fim de eliminar qualquer umidade presente no sal em estado sólido.

As pastilhas de contato elétrico foram depositadas em um cesto de aço inoxidável, de 100mm de diâmetro e 150mm de altura, com furos de 2mm, apresentado na Figura 31.



Figura 31 Cesto em aço inoxidável utilizado nos ensaios

As pastilhas selecionadas para esse estudo tinham as seguintes características, apresentadas na Tabela 6:

Tabela 6 Características geométricas e composição das pastilhas utilizadas

	Composição (% em massa)	Composição (% em volume)	Área Superficial (cm²)
Ag/W	40/60	55,2/44,8	0,54

Estas foram submetidas aos ensaios de maneira a retirar uma porção das pastilhas a cada tempo determinado para verificar a evolução da camada ao longo do tempo. As amostragens foram feitas após 5, 10, 30, 60, 180, 360 e 600 minutos de banho. Após cada amostragem, as peças eram lavadas a fim de remover qualquer resquício de sal ainda presente.

Foram utilizadas duas temperaturas de banho de sal para a realização dos ensaios, com o intuito de determinar a influência desse parâmetro ao processo. A temperatura de banho para o sal em questão tem limite inferior de 200°C, necessária para a completa fusão e diminuição da viscosidade do sal, e limite superior de 350°C, acima do qual se aproxima a temperatura de decomposição do sal, a cerca de 500°C. Assim, foram escolhidas as temperaturas T1 e T2 dentro do intervalo

descrito acima, sendo T2 maior que T1, as quais serão referenciadas ao longo deste trabalho.

Dadas as dimensões do cesto e das pastilhas, percebe-se que o volume de banho de sal é ordens de grandeza maior que o peso das pastilhas, sendo razoável assumir, para efeito de cálculo, que a concentração de nitratos e nitritos não diminui ao longo dos ensaios e também que não há saturação de tungstos no banho.

4.2 Composição do sal utilizado

Uma análise do sal fornecida pelo fabricante indica ponto de solidificação deste de 138°C, sendo composto basicamente de NaNO_2 e KNO_3 segundo o fabricante. Segundo Janz [44], o ponto de solidificação da mistura NaNO_2 - KNO_3 varia com a composição dos elementos conforme a Figura 32 mostra:

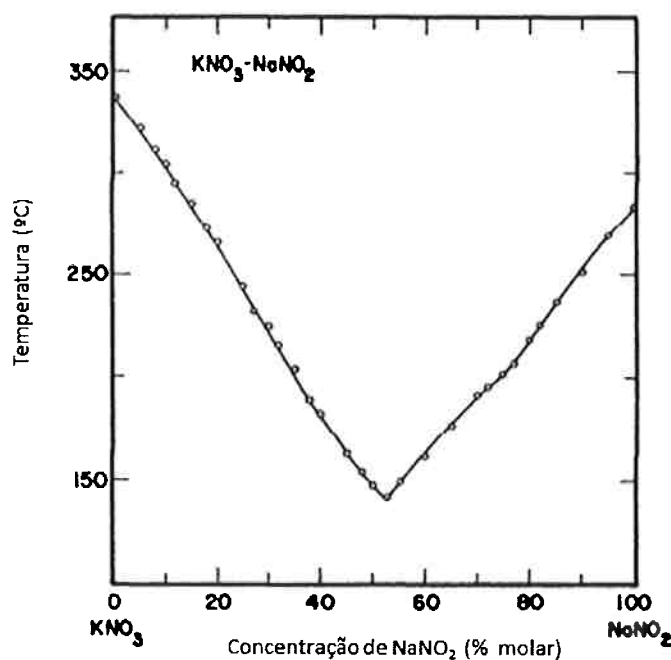


Figura 32 Temperatura de solidificação da mistura KNO_3 - NaNO_2 [44]

Assim, é de se esperar uma composição molar do sal próxima a 52% NaNO_2 – 48 % KNO_3 , que representa o eutético da mistura a cerca de 140°C. Ainda assim, o ponto de solidificação relatado pelo fabricante é menor, o que pode indicar alguma pequena porcentagem de outros nitratos e nitritos de menor ponto de solidificação na mistura, contendo Ca ou até Li por exemplo. [36] A determinação precisa da composição do sal pode ser realizada através de uma análise por difração de raios-

X ou uma análise térmica do sal em questão, porém a última é dificultada pelo fato de o sal reagir com o cadinho de platina, o que impossibilitou a realização desse ensaio no presente trabalho. Um futuro trabalho pode ter maior foco na caracterização do sal utilizado. Para o presente estudo, a determinação aproximada baseada nos dados acima já é satisfatória para fins de comparação com a literatura.

4.3 Medição de camada

4.3.1 Microscopia Ótica

As peças foram submetidas a ensaio metalográfico para a verificação da morfologia da camada em termos de regularidade e porosidade, além da espessura da camada de prata formada. As pastilhas foram embutidas e lixadas no sentido longitudinal, a fim de analisar a camada de prata na região central do contato, através de um plano perpendicular à camada. As micrografias foram realizadas em microscópio ótico Zeiss Axio Imager M2.

Para a quantificação da espessura foi utilizado o software de análise de imagens ImageJ. Este conta com um módulo para a determinação da área ocupada por pixels de uma determinada cor, comumente utilizado para a medição da porcentagem de fases em ligas. Neste caso, o programa é utilizado para detectar a prata (que aparece em branco nas micrografias) presente apenas na camada superficial, medindo a área ocupada por essa fase, como mostra o esquema abaixo da Figura 33:

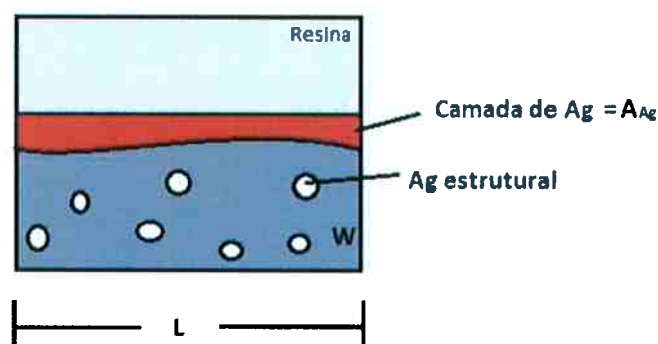


Figura 33 Método para determinação da espessura da camada via ImageJ

Assim, sendo L a largura da imagem em pixels e A_{Ag} a área de prata também em pixels, pode-se determinar a espessura média de camada E_{Ag} em pixels na micrografia através da Equação 16:

$$E_{Ag} = \frac{A_{Ag}}{L} \quad \text{Equação 16}$$

A relação entre pixels e micron depende do aumento utilizado. Como as micrografias foram padronizadas a 200X de aumento, tem-se uma relação de 16,8 pixels por micron, permitindo determinar a espessura de camada em micron.

É importante ressaltar que a camada de prata obtida é porosa, portanto faz-se necessário considerar também a área de poros, que é somada à área de camada de prata obtida para a obtenção da espessura de camada.

Utilizando este método, foram quantificadas 8 peças de cada tempo de banho, sendo calculada a média destas para obter a evolução da camada ao longo do tempo de banho.

4.3.2 Perda de Massa

Além da medição metalográfica, as peças foram pesadas antes e depois do banho de sal em uma balança analítica Ohaus AP210, com precisão de 0,1 mg. A massa das peças foi determinada através da pesagem de uma amostra de 30 peças, independentemente da quantidade de peças levadas ao tratamento.

O objetivo da pesagem é de identificar a perda de massa da pastilha ao longo tempo de banho, o que permite estimar também uma espessura de camada a partir da Equação 17:

$$\Delta m = e \cdot A \cdot \%V_W \cdot \rho_W \quad \text{Equação 17}$$

Onde Δm é a massa lixiviada, "e" é a espessura da camada de prata, "A" é a área superficial da pastilha, "%V_W" é a porcentagem volumétrica de tungstênio na pastilha e " ρ_W " é a densidade do tungstênio.

Essa relação é obtida assumindo que todo o tungstênio presente numa região superficial de espessura "e" e área "A" é lixiviado e completamente solubilizado no

banho de sal fundido, definindo assim a camada de prata. A relação assume também que a espessura dessa camada seja suficientemente pequena em comparação com o volume total da pastilha, de forma a poder estimar o volume da camada de prata pelo produto "e.A". Por fim, também é uma hipótese presente na relação de que a prata não seja atacada pelo banho de sal, não contribuindo com a perda de massa da pastilha.

A fim de comparação com a literatura, é possível também obter os valores de perda de massa em relação à área atacada, sendo a unidade mais comum mg/cm².

As medições realizadas por metalografia e por perda de massa podem assim ser comparadas a fim de verificar se as previsões dessa relação de perda de massa são confirmadas pelas micrografias.

4.4 Método do tempo reduzido

A aplicabilidade do modelo do núcleo não-reagido foi discutida na seção 2.4.2. Para a aplicação do modelo, é necessária a adoção do método do tempo reduzido para tratar os dados experimentais obtidos. Esse método tem como objetivo adimensionalizar os dados obtidos a fim de compará-los com as curvas padrão da literatura.

Através dos ensaios, é possível obter dados referentes à fração reagida da pastilha (denominada α_i , equivalente a X_B utilizado por Levenspiel no modelo do núcleo não-reagido) ao longo do tempo (t_i), sendo i o número de ensaios realizados (no caso, $i = 6$ já que foram realizadas amostragens em 5, 10, 30, 60, 180 e 360 minutos)

Como o objetivo do método é estudar o comportamento da variável α_i em função de t_i , são escolhidas funções baseadas na literatura que representem mecanismos cinéticos a fim de verificar qual delas apresenta maior semelhança com os dados experimentais obtidos. As funções $f(\alpha)$ utilizadas são da seguinte forma, segundo a Equação 18:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad \text{Equação 18}$$

onde m , n e p são constantes.

Apesar da forma complexa, na maior parte dos casos são suficientes funções simples como parabólica (α^2) ou logarítmica ($-\ln(1-\alpha)$). Além disso, as funções são divididas em grupos que representam um modelo físico, por exemplo modelamento de difusão, nucleação ou ordem de reação, o que restringe e facilita a pesquisa.

Uma vez escolhida a função a ser avaliada e calculados os respectivos $f(\alpha_i)$, são definidos os adimensionais referentes ao tempo, tr_1 e tr_2 , segundo a Equação 19 e a Equação 20:

$$t_{r1} = \frac{t_i}{t_{ref}} \quad \text{Equação 19}$$

$$t_{r2} = \frac{f(\alpha_i)}{f(\alpha_{ref})} \quad \text{Equação 20}$$

sendo t_{ref} e α_{ref} pontos escolhidos dentre os i pontos experimentais levantados. No caso, foram escolhidos como referência os dados obtidos em 180 minutos para a série a T2 e 60 minutos para a série a T1, pois representam pontos com tempos de banho intermediários, o que facilita a comparação gráfica dos resultados.

O objetivo da utilização dos adimensionais tr_1 e tr_2 é facilitar os cálculos, uma vez que não é necessário calcular o tempo ζ para conversão total previsto no modelo do núcleo não-reagido. O cálculo de ζ depende de grandezas como o coeficiente de difusão dos produtos e reagentes através da camada de cinzas, um dado de difícil obtenção experimental. Assim, a utilização de adimensionais que relacionem os próprios dados experimentais obtidos é conveniente. [45]

Por fim, as séries de dados tr_1 e tr_2 são plotadas em um gráfico no eixo das ordenadas com a fração reagida α no eixo das abscissas. Avaliando a proximidade da série do gráfico com a função escolhida, é possível determinar qual função melhor representa os dados experimentais obtidos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises descritas na seção Materiais e Métodos serão apresentados seguidos de uma breve discussão. Os resultados serão apresentados com foco nos resultados obtidos a T2, porém comparando com os resultados obtidos a T1 quando necessário.

Em um primeiro momento, será apresentada a aparência visual das peças após o banho, bem como a variação da massa das mesmas em diferentes tempos de banho.

Em seguida, massa reagida por área, será comparada com a literatura e suas diferenças, discutidas.

A próxima seção será uma validação do método da perda de massa como estimativa da camada de prata através de uma comparação com medidas via microscopia.

Uma vez validados os dados de espessura de camada obtidos através de pesagem serão apresentados os resultados da aplicação do modelo do núcleo não-reagido a fim de discutir a etapa lenta da cinética do processo.

Por fim, serão apresentadas micrografias representativas das peças para cada tempo de banho.

5.1 Aparência visual

A Figura 34 mostra a aparência visual das pastilhas submetidas ao banho de sal fundido em T2. Para cada ensaio, a peça da esquerda mostra a superfície de contato enquanto que a peça da direita mostra a superfície contrária, a ser brasada em um dispositivo:



Figura 34 Aparência visual das pastilhas Ag/W 40/60 sujeitas ao banho de sal a T2

Percebe-se alguma alteração desde os 5 minutos de banho, com algum escurecimento da superfície de contato com tons de amarelo e marrom, o que é intensificado até os 360 minutos. Nos 600 minutos, esses tons desaparecem, permanecendo apenas uma superfície opaca cinza-prateada. Quanto ao recartilhado (região da pastilha que será soldada, que não faz contato com outra pastilha), percebe-se uma gradativa limpeza de manchas provenientes da infiltração desde o início até os 600 minutos. Foram apresentadas apenas as pastilhas tratadas a T2 pois o aspecto visual do tratamento a T1 foi equivalente.

5.2 Perda de Massa

Conforme apresentado na seção Materiais e Métodos, as amostras das séries de ensaios realizados a T1 e T2 foram pesadas e seus resultados são apresentados respectivamente na Figura 35 e na Figura 36.

Varição da massa das pastilhas ao longo do banho de sal a T1

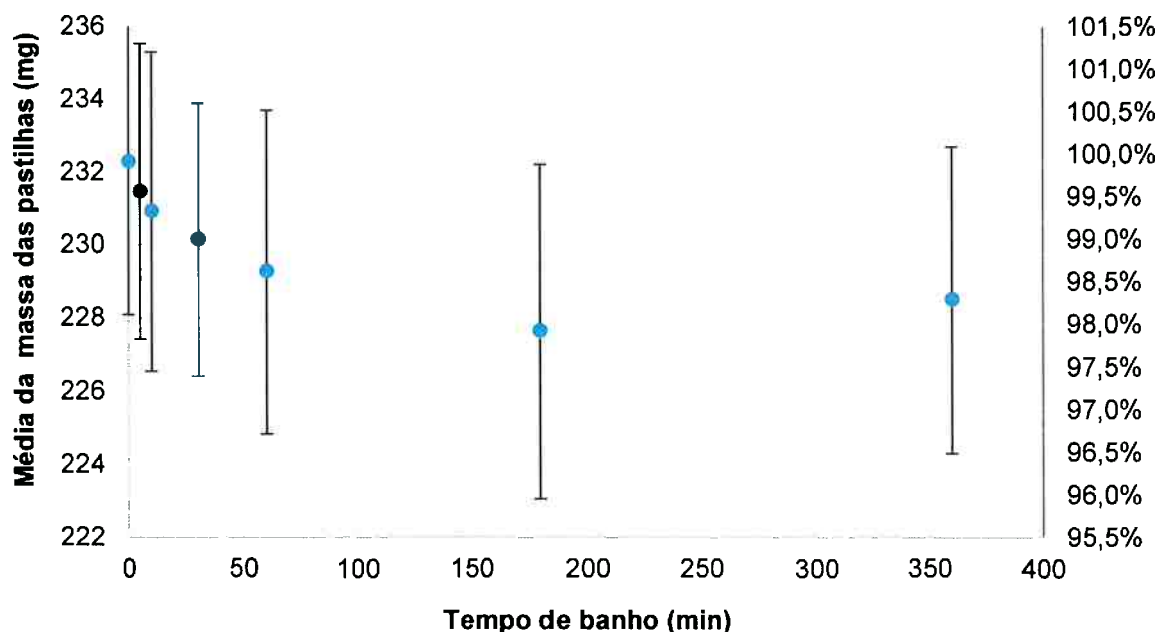


Figura 35 Variação da massa das pastilhas ao longo do banho de sal a T1. Barras de erro representam o desvio padrão da amostra de 30 peças pesadas. O eixo ao lado direito representa a perda de massa em porcentagem.

Varição da massa das pastilhas ao longo do banho de sal a T2

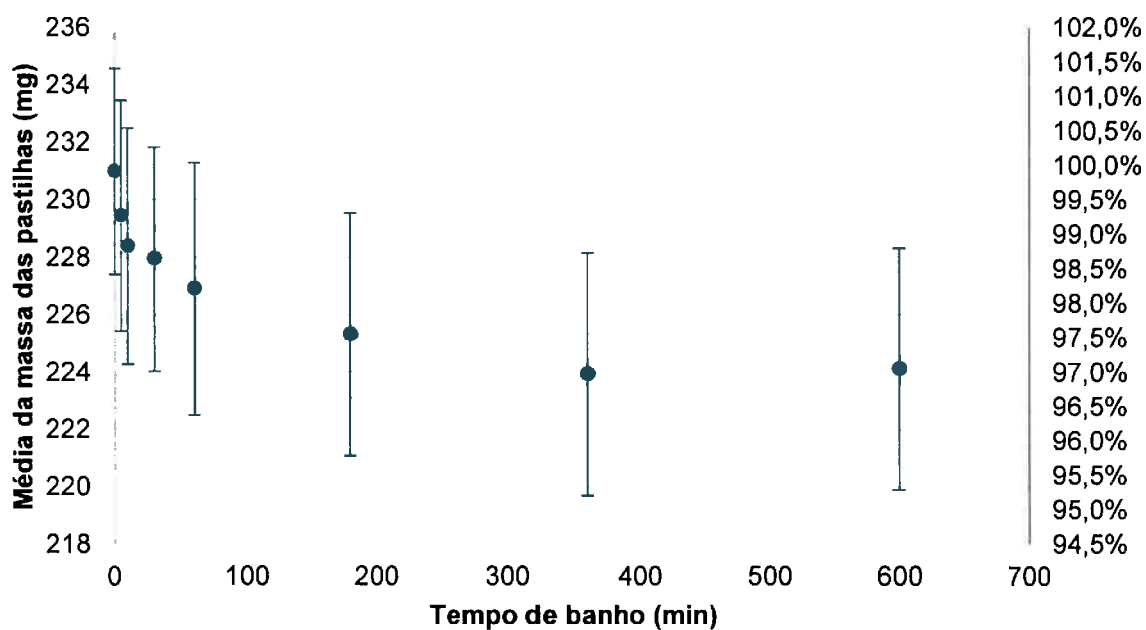


Figura 36 Variação da massa das pastilhas ao longo do banho de sal a T2. Barras de erro representam o desvio padrão da amostra de 30 peças pesadas. O eixo ao lado direito representa a perda de massa em porcentagem.

Os resultados apresentados acima são baseados em pesagens de uma amostragem de 30 peças de cada tempo de banho, conforme descrito na seção Materiais e Métodos. As barras de erro representam o desvio padrão dessas amostras. Apesar de os ensaios nas duas temperaturas terem sido realizados com o mesmo tipo de pastilha inicialmente, as amostras de 0 minutos tiveram massas um pouco distintas (230,9mg para T2 e 232,2mg para T1), o que é natural do processamento dessas pastilhas. A porcentagem de massa reagida permite uma comparação mais direta entre as duas séries de experimento.

Uma importante observação da figura acima é de que o desvio padrão encontrado foi consideravelmente elevado (4,08mg em média) em comparação à massa lixiviada (7,05mg para 360min de banho a T2, por exemplo). No entanto, esse desvio padrão é constante ao longo das medições. Na realidade, essa variação já é presente nas pesagens das peças antes do banho de sal (a 0min), proveniente portanto das etapas anteriores de processamento como prensagem e infiltração, que introduzem efetivamente variação de massa nas peças.

Observa-se que as curvas indicam perda de massa em ambos os casos consistentemente nos valores máximos e mínimos adotados pelo desvio padrão, o que condiz com o mecanismo de lixiviação de W, apontando para uma perda de massa causada por sua oxidação e dissolução no banho.

Porém, nota-se um ganho de massa a partir de 600 min de banho para T2 e em 360min de banho para T1. Tal ganho de massa pode indicar a formação de um outro produto que não seja solúvel no banho, por exemplo tungstato de prata (Ag_2WO_4), encontrado em estudos de oxidação de Ag/W ao ar [32]. A caracterização de algum produto insolúvel pode ser objetivo de um futuro trabalho.

Uma vez identificado que houve ganho de massa, foi decidido não prosseguir com o tratamento em banho de sal até 600 minutos para T1, uma vez que um novo dado indicando ganho de massa não traria novas interpretações aos resultados já observados. Dessa forma, os resultados de 600 min a T2 e 360 min a T1 não serão utilizados para os cálculos cinéticos das seções posteriores.

5.3 Massa reagida por área

Uma vez obtidos os dados de perda de massa, é imediata a conversão destes em massa reagida por área (cálculos discutidos na seção Materiais e Métodos), para

uma avaliação da cinética da reação de lixiviação de W. A Figura 37 abaixo apresenta os valores de massa reagida por área atacada para as séries de ensaio a T1 e T2.

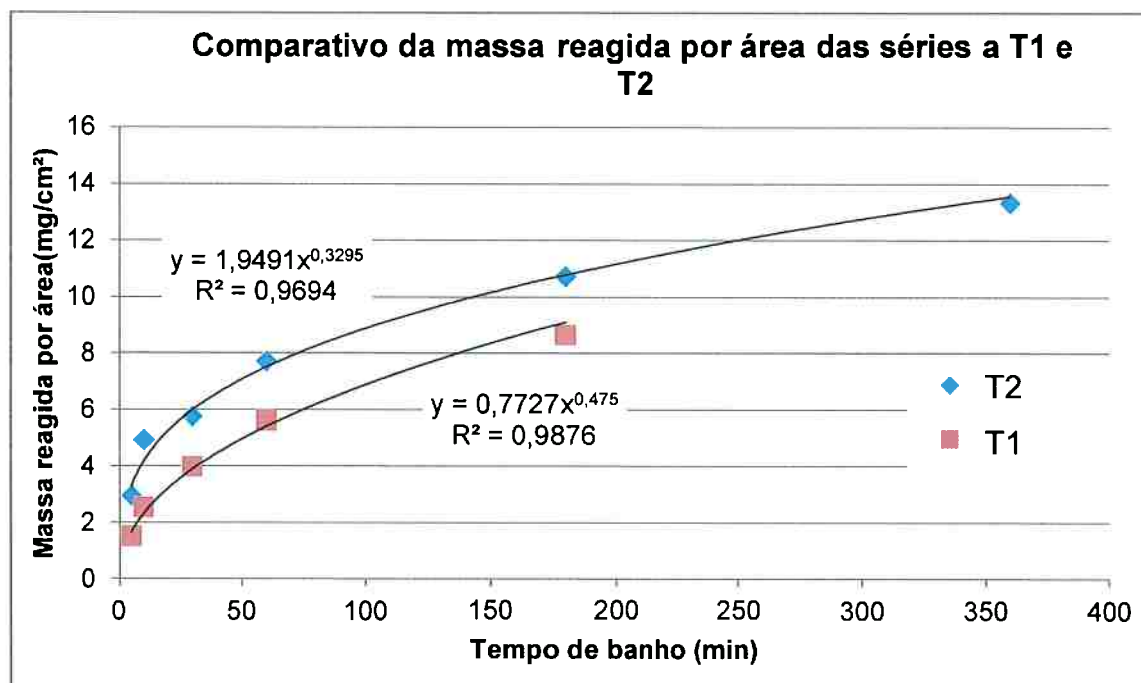


Figura 37 Massa reagida por área atacada de pastilhas Ag/W 40/60 em banho de sal fundido a T2 e a T1.

De fato, observa-se que a taxa de dissolução de W para a reação a T2 é maior que a T1, o que vai ao encontro da teoria cinética. Percebe-se uma certa constância na distância entre as duas curvas, principalmente a partir de 30 minutos de banho, estabilizando em uma diferença de aproximadamente 2mg/cm². Os resultados obtidos acima são comparados na Figura 38 a seguir a fim de compará-los com os valores obtidos por Okamoto [31]. Para a comparação, foi adotada uma escala logarítmica para os eixos para melhor visualização dos dados, pois Okamoto realizou o ensaio com tempos de banho mais curtos, de até 10 min, enquanto que o presente trabalho chega a tempos de banho de até 600min.

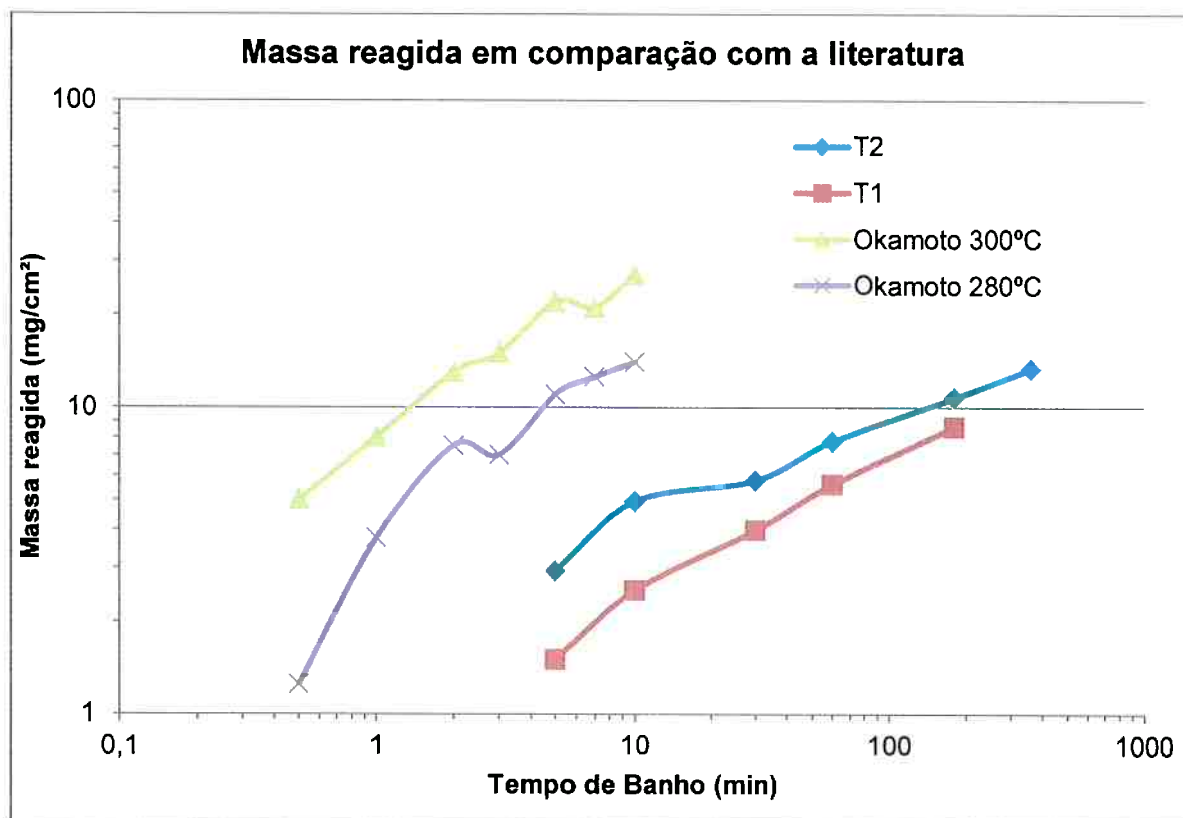


Figura 38 Comparação da massa reagida com os dados obtidos por Okamoto [31] Eixos em escala logarítmica.

Uma primeira observação permite afirmar que as curvas da literatura seguem o mesmo comportamento encontrado neste trabalho, com a lixiviação em alta temperatura sendo mais acelerada que a baixa temperatura. No entanto, observa-se que o espaçamento entre as curvas da literatura é maior em comparação a este trabalho, indicando que o aumento da temperatura teve maior efeito que no presente estudo. O efeito da temperatura na cinética da reação será discutido em mais detalhes posteriormente, na seção que discute a determinação da etapa lenta.

Uma outra constatação é de que a reação reportada na literatura teve uma cinética mais intensa do que este trabalho, comparação clara por exemplo em tempos de banho de 5 e 10 minutos. A explicação para este fato pode ser dividida em três fatores.

Primeiramente, Okamoto utilizou em seus ensaios um banho de sal fundido composto apenas de NaNO_2 , enquanto neste trabalho foi utilizado um banho composto por $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$. Conforme apresentado na seção 2.4.1.2 da Revisão Bibliográfica, nitritos são mais básicos e oxidantes que nitratos, o que pode explicar uma cinética mais acelerada utilizando um banho contendo apenas nitritos.

Outro importante parâmetro é a composição da pastilha. Os ensaios deste trabalho foram feitos utilizando pastilhas de Ag/W 40/60 em massa, enquanto que Okamoto utilizou pastilhas de Ag/W 30/70. Por consequência, a fração volumétrica de W é mais importante neste último caso, o que leva a uma maior fração de W livre na superfície para reagir. Após a reação, pastilhas mais ricas em W também produzirão camadas de prata mais porosas, acelerando uma vez mais a continuidade da reação.

Por fim, Okamoto realizou seus ensaios introduzindo apenas uma peça por vez ao banho de sal, por meio de um dispositivo que a deixava com a maior parte de sua superfície livre para reação (vide Figura 24). Por outro lado, os ensaios deste trabalho utilizaram um cesto em inox, no qual as peças ficavam sobrepostas e estagnadas durante o banho de sal, preenchendo totalmente o fundo do cesto. Apesar de a quantidade de peças não permitir uma sobreposição intensa, sua disposição pode ter criado uma condição de mais difícil acesso do sal às pastilhas, reduzindo a área efetiva de reação, o que retarda a lixiviação das mesmas.

5.4 Comparação entre os métodos de perda de massa e microscopia ótica

Nas seções anteriores, foi discutida a cinética da reação de lixiviação de W em banho de sal fundido em termos de perda de massa. No entanto, é necessário correlacionar os dados obtidos por perda de massa e a camada de prata de fato observada a fim de verificar alguma diferença e validar os dados obtidos por perda de massa para prosseguir a análise da cinética da reação.

Na seção Materiais e Métodos foram discutidos cálculos que permitiam transformar a massa reagida por área atacada (em mg/cm^2) em uma espessura de camada (em μm). Além disso, foi apresentada a técnica de análise de micrografias que permite mensurar diretamente a camada de prata obtida em cada ensaio. Tais cálculos foram realizados para a série de experimentos a T2, obtendo assim dois valores de espessura de camada, que são contrastados na Figura 39.

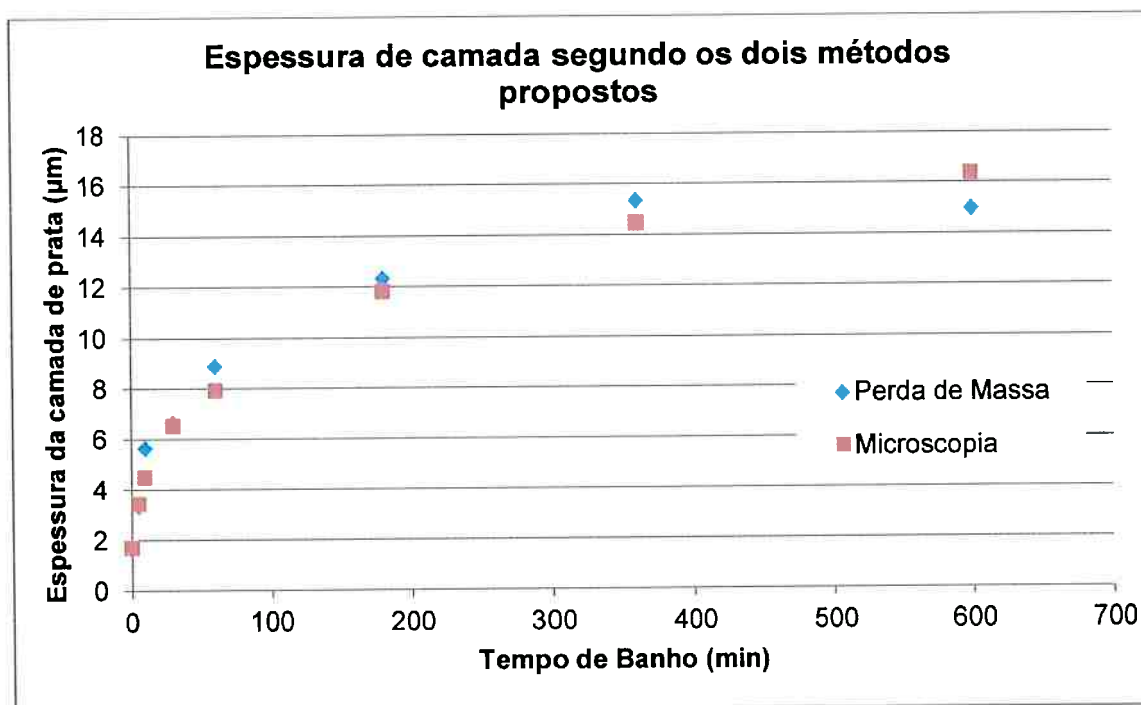


Figura 39 Comparação entre espessura de camada obtida via perda de massa e via microscopia para a série de ensaios em T2.

Primeiramente, um dos resultados importantes dessa análise foi a determinação da espessura de camada das peças antes do banho de sal. Pelo processo de fabricação das pastilhas, é comum que um excesso de infiltrante se acumule na superfície do contato, assim mesmo peças que não tenham sofrido o banho de sal já apresentam alguma camada de prata na superfície. Segundo as medidas via microscopia, essa camada é de 1,7 μm para as pastilhas em questão.

O comportamento da espessura de camada para os dois métodos é similar, porém a espessura obtida via microscopia é consistentemente menor. Isso pode ser causado pelo fato de que a avaliação da espessura de camada via microscopia é feita na região central da superfície de contato da pastilha. No entanto, as faces laterais e posterior (onde encontra-se o recartilhado para brasagem) também sofrem ataque do banho de sal, criando camadas de prata de diferentes espessuras devido à geometria da peça.

Observa-se também que a amostra de 600 min de banho de sal aponta uma queda na espessura de camada, uma vez que foi detectado ganho de massa. Porém, a metalografia confirma que de fato não houve diminuição da camada, sugerindo novamente a formação de algum produto insolúvel que tenha se aderido à camada porosa, provocando um desvio na análise via perda de massa nesse caso.

Na seção da 2.4 da Revisão Bibliográfica, temos a discussão de que valores superiores a 15 μm alteram as propriedades elétricas do contato. No entanto, a literatura também apresenta valores de espessura de camada de cerca de 5 μm como suficiente para prevenir a oxidação dos contatos durante armazenamento. Nos experimentos em questão, uma camada de cerca de 4,5 μm foi obtida com apenas 30 minutos de banho, mostrando que o processo de obtenção da camada através de banho de sal fundido tem potencial para tornar-se um processo produtivo operacionalmente viável em termos cinéticos.

De modo geral, é possível utilizar ambos os métodos para avaliar a espessura de camada, uma vez que as grandezas diferem em no máximo cerca de 0,5 μm . Por se tratar de uma medida mais rápida e igualmente precisa, as séries de T1 foram avaliadas apenas por perda de massa, portanto os resultados apresentados a seguir referentes à análise cinética e determinação de etapa lenta utilizarão os dados obtidos por perda de massa, agora validados através da microscopia.

5.5 Análise cinética e determinação da etapa lenta

Com os dados de perda de massa verificado, é possível prosseguir com uma análise cinética da reação de lixiviação do tungstênio em questão. Conforme discutido na seção de Materiais e Métodos, a análise será baseada na obtenção de uma fração reagida a cada tempo de banho.

Utilizando o método do tempo reduzido, é possível comparar a curva obtida pelos dados experimentais com as curvas de controle cinético por difusão através da camada limite, difusão através da camada porosa ou reação química. No caso da reação química e difusão através da camada limite, a relação observada entre a fração reagida e o tempo reduzido é linear enquanto que na difusão através da camada porosa a relação é parabólica, conforme consta na Tabela 5.

A seguir, são apresentadas na Figura 40 e na Figura 41 as comparações descritas acima para as séries de ensaio a T1 e a T2, respectivamente:

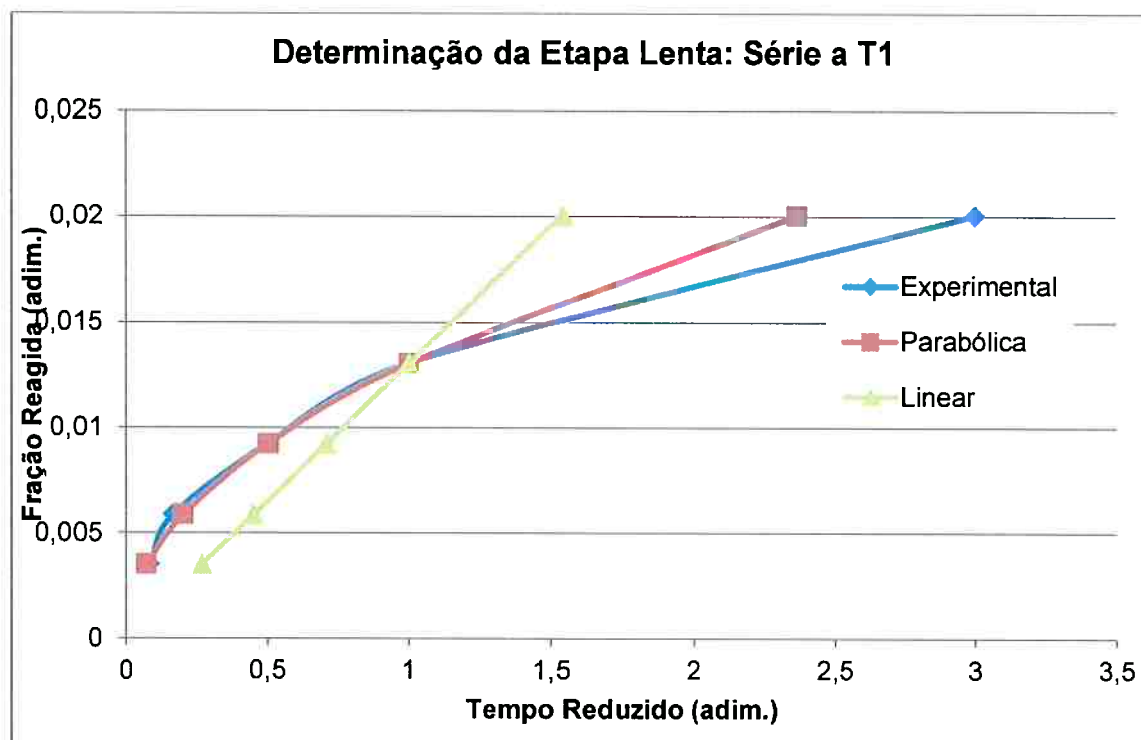


Figura 40 Determinação da etapa lenta da reação pelo método do tempo reduzido para Ag/W 40/60 a T1

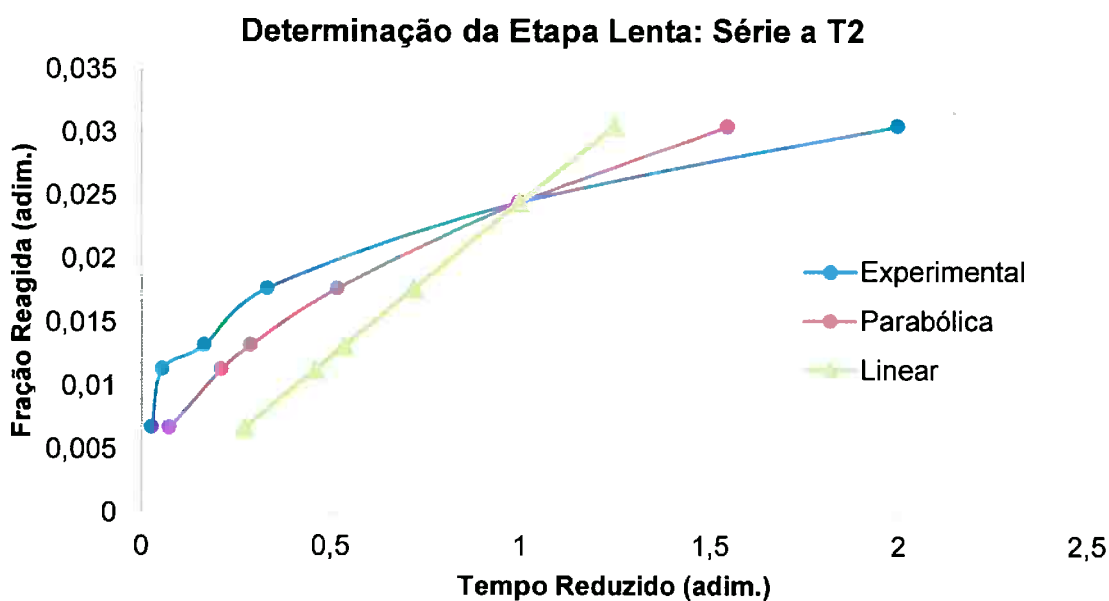


Figura 41 Determinação da etapa lenta da reação pelo método do tempo reduzido para Ag/W 40/60 a T2

É possível observar nos dois casos que os dados experimentais se aproximam mais de uma relação parabólica que de uma relação linear. Tal comportamento é mais notável na série a T1.

Tal proximidade com a relação parabólica pode ser interpretada como um indício de que a etapa mais lenta de reação é a difusão através da camada porosa de prata criada pela lixiviação do tungstênio. Isso significa que o controle cinético é exercido por essa etapa, ou seja, as alterações de parâmetros de maior impacto na cinética serão no sentido de acelerar a difusão através da camada porosa. Essas alterações podem ser de diversas naturezas, como aumento da porosidade da camada (causada por exemplo por aumento no teor de tungstênio) ou diminuição da viscosidade do sal fundido, a fim de uma penetração facilitada nos poros, entre outros.

No entanto, com o aumento da temperatura é observado um distanciamento entre a curva experimental e a curva da relação parabólica. Esse comportamento sugere que, apesar de não ser a etapa mais lenta do processo, o controle por reação química também tem algum peso na cinética global da lixiviação, pois esse controle é influenciado pela temperatura. Tal indicação é reforçada pelo fato de os resultados experimentais mostrarem um crescimento mais rápido da camada em altas temperaturas.

Para determinar se há influência também da difusão através da camada limite na cinética do processo, outros ensaios podem ser planejados, como a comparação entre ensaios com diferentes graus de agitação das pastilhas no banho.

5.6 Análise metalográfica

A espessura da camada de prata obtida pela lixiviação no banho de sal fundido foi discutida nas seções anteriores. No entanto, mais informações sobre o processo podem ser obtidas apenas através de uma análise metalográfica da camada, levando em conta aspectos como a regularidade da camada e sua porosidade.

As imagens a seguir, apresentadas na Figura 42, agrupam micrografias representativas de cada ensaio para sucessivos tempos de banho.

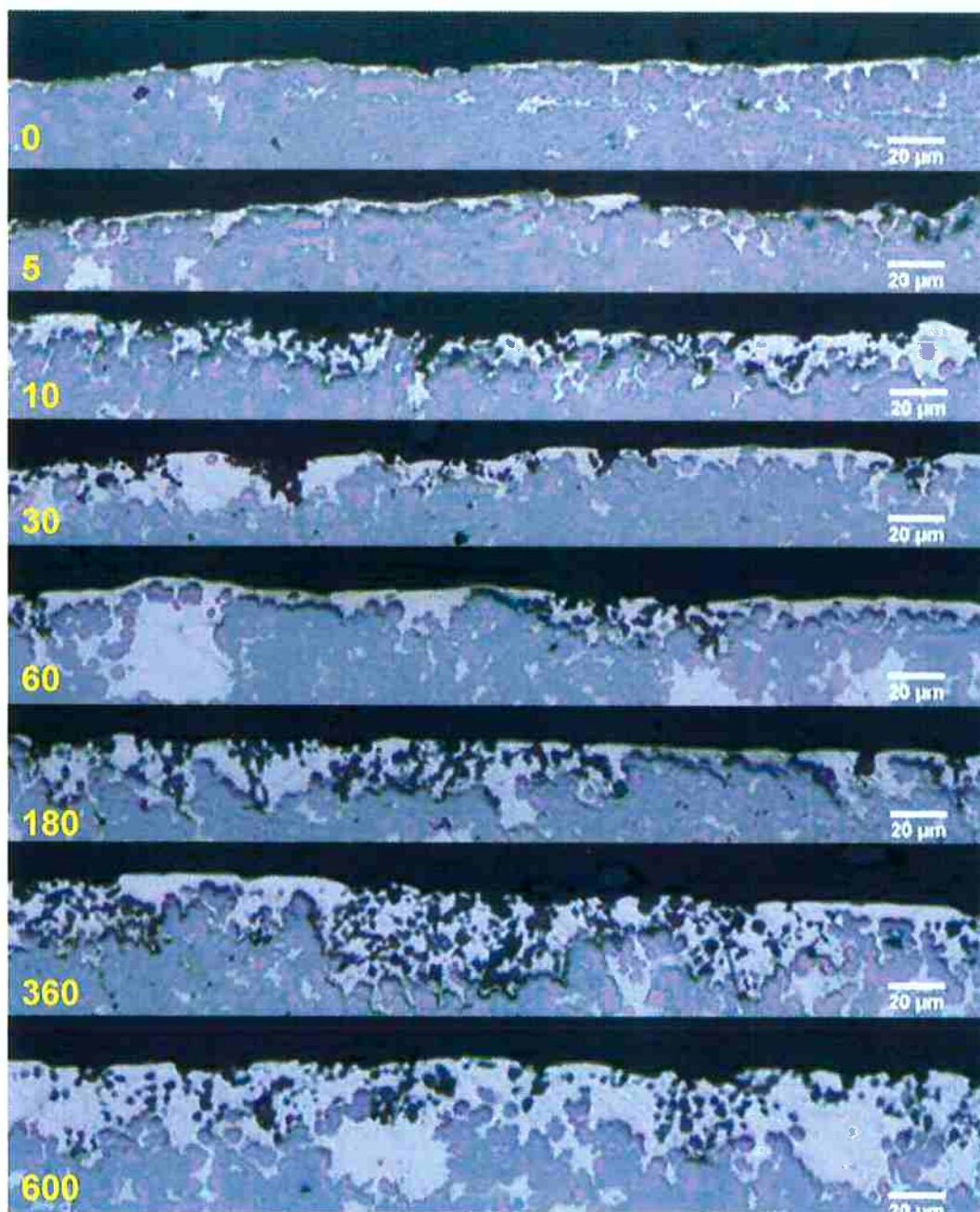


Figura 42 Micrografias representativas de cada tempo de banho a T2. Tempo de banho em minutos indicados no canto inferior esquerdo das figuras.

Uma primeira observação das imagens acima confirma a porosidade da camada de prata formada através da lixiviação do tungstênio em banho de sal fundida, representando os espaços deixados por grãos de tungstênio lixiviados. Tal porosidade já é observada a partir de um tempo de 10 minutos de banho de sal e se intensifica até os 600 minutos de banho. A estrutura porosa da camada serve de embasamento e corrobora o resultado obtido nas seções anteriores que aponta a

difusão de produtos e reagentes através dessa camada como o principal obstáculo cinético do processo.

É possível constatar também a característica seletiva da lixiviação, atacando principalmente o tungstênio. Através das micrografias, não é possível afirmar com certeza que a prata não é atacada, porém a estrutura porosa deixada pela lixiviação e a camada de prata superficial formada são fortes indicativos de que a prata sofre lixiviação extremamente limitada no banho de sal. Um trabalho futuro pode confirmar essa hipótese através da análise do teor de prata do banho de sal após os ensaios.

Em alguns casos, é possível observar a diminuição de tamanho dos grãos de tungstênio dando lugar à porosidade, causada pela dissolução do tungstênio pelo banho de sal em meio à camada de prata, como mostra a Figura 43.

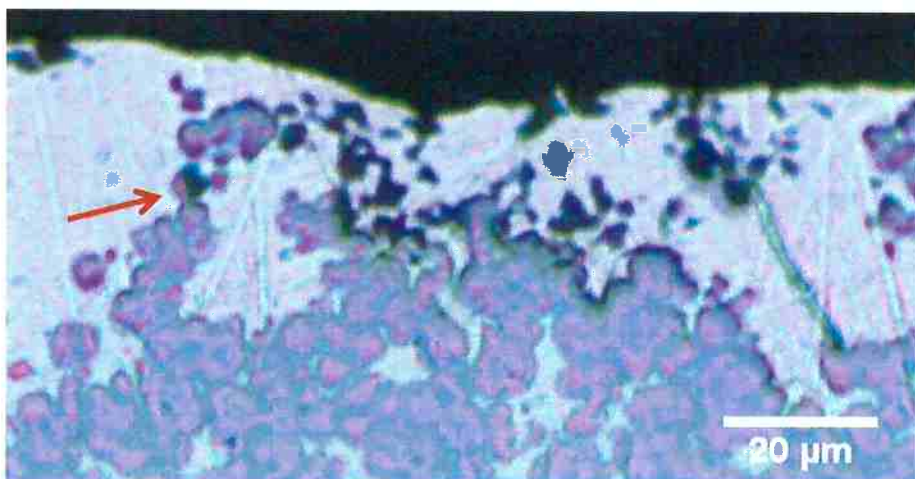


Figura 43 Detalhe da corrosão dos grãos de tungstênio. Banho de Sal a T2 durante 600min.

Essa observação é outro indício de que o ataque promovido pelo banho de sal é de fato preferencial em relação ao tungstênio.

No entanto, observa-se que nem toda a camada de prata formada é porosa. Paralelamente, observa-se o crescimento de uma camada mais compacta em algumas regiões. A Figura 44 mostra o crescimento dos dois tipos de camada em regiões distintas da mesma peça (porosa à esq., compacta à dir.), exposta a 600 minutos de banho a T2.

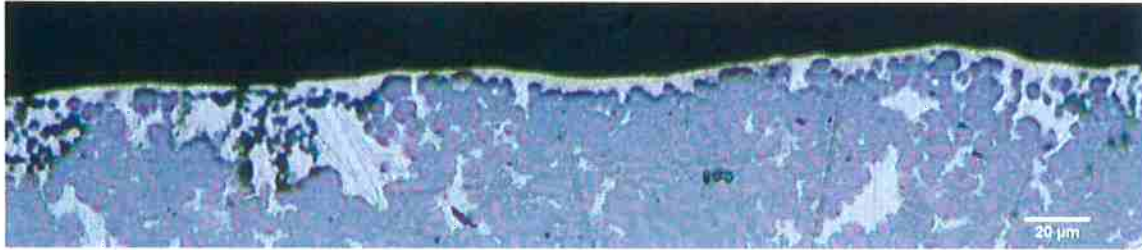


Figura 44 Comparação entre camada porosa e compacta. 600 minutos de banho a T2. Aumento de 200X

Observa-se que a espessura da camada porosa é consideravelmente maior que a espessura da camada compacta. Outra observação é de que a porosidade da camada começa desde a superfície do contato. Uma hipótese que tem origem nesse comportamento é de que, no caso da camada porosa, ocorre uma lixiviação mais intensa devido ao contato direto entre o banho de sal e a matriz de tungstênio, em casos em que há exposição de grãos de tungstênio na superfície de contato. Dessa forma, o caminho para a difusão de reagente e produtos da reação de lixiviação é facilitado quando comparado a uma camada mais compacta de prata. Nesse caso, pode-se dizer que a prata atua como isolante na superfície de contato, impedindo o contato direto entre os grãos de tungstênio e o banho de sal, o que leva a um outro mecanismo de crescimento de camada.

Por fim, cabe a observação de que as micrografias apresentadas acima referem-se à região central da peça, na superfície onde ocorre o contato elétrico. A Figura 45 mostra a camada obtida também na lateral da peça e na face inferior, denominada região do recartilhado, a qual recebe a liga de brasagem.



Figura 45 Micrografia mostrando em detalhe a camada obtida na superfície do recartilhado.

Como apresentado anteriormente, uma das motivações tecnológicas da utilização da camada de prata é o melhor espalhamento da liga de brasagem na superfície posterior ao contato, onde está presente o recartilhado. Essa melhor molhabilidade é causada justamente pelo contato direto entre a liga de brasagem e a camada pura de prata superficial obtida. Como pode ser observado, o presente processo tem a capacidade de criar essa camada na região do recartilhado, de espessura semelhante à obtida na superfície de contato, sendo necessários novos experimentos para determinar se de fato há melhora no espalhamento da liga de brasagem.

6 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve êxito em discutir os aspectos propostos na seção Objetivos para a obtenção de camada de prata em contatos elétricos sinterizados à base de Ag/W. A motivação para a obtenção da camada foi apresentada e discutida na Revisão Bibliográfica, assim como resultados similares presentes na literatura. Utilizando uma metodologia simples, baseada na perda de massa das pastilhas e análise metalográfica, importantes hipóteses puderam ser levantadas, bem como algumas conclusões que seguem.

1. Um aumento na temperatura do banho de sal fundido acelera o crescimento da camada de prata superficial em contatos Ag/W 60/40. Para 60 minutos de banho, por exemplo, os valores de espessura de camada de prata para T1 e T2 são respectivamente 6,4 μm e 8,7 μm .
2. A cinética de crescimento da camada de prata obedece uma relação parabólica para T1 e se aproxima desse comportamento para T2. Segundo o modelo do núcleo não-reagido, isso indica que a etapa lenta do processo é a difusão de produtos e reagentes pela camada de cinza, no caso a própria camada de prata obtida. No entanto, este não é o único parâmetro de controle cinético da reação pois, segundo o item 1 da Conclusão acima, a temperatura também tem influência na cinética.
3. Após longos tempos de banho (600min para T2 e 360min para T1), nota-se o aumento relativo de massa das pastilhas. O resultado sugere a formação de algum composto insolúvel, possivelmente tungstato de prata (Ag_2WO_4), já reportado anteriormente na literatura.
4. Mesmo antes do tratamento em banho de sal fundido, as pastilhas apresentavam uma fina camada superficial de prata de cerca de 1,7 μm , advinda do próprio processo produtivo via infiltração.

5. A camada de prata superficial obtida após o banho apresenta de fato porosidade, criada pela oxidação e solubilização do tungstênio da matriz. Não é observado ataque pronunciado à prata, o que sugere uma oxidação seletiva do tungstênio.

6. O tratamento de banho de sal fundido permite a criação de uma camada de prata também na região do recartilhado, responsável pela brasagem. Tal constatação pode ser o motivo para a melhor molhabilidade da liga de brasagem, justificando uma das motivações do tratamento em banho de sal.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Tendo em vista que alguns assuntos foram levantados porém não discutidos à exaustão neste trabalho, são sugeridos os seguintes temas para trabalhos futuros:

1. Na discussão sobre a determinação da etapa lenta, resta avaliar o efeito cinético da difusão através da camada limite, o que só é possível com uma série de ensaios abordando diferentes graus de agitação do banho. Utilizando a mesma lógica, a utilização de pastilhas de menor dimensão também traria nova perspectiva à cinética da reação.
2. O presente estudo utilizou duas temperaturas de banho, sendo possível compará-las entre si. Porém, um estudo com um número maior de temperaturas estudadas poderia definir se há uma temperatura ótima para a reação em questão, além de uma melhor determinação do efeito dessa sobre a cinética do processo.
3. O estudo aponta para uma diminuição do teor de tungstênio na superfície do contato. Uma análise via difração de raios-X ou Microscopia Eletrônica de Varredura poderia determinar com mais precisão o que ocorre a nível superficial, além de detectar possivelmente algum composto insolúvel conforme discutido anteriormente.
4. Um estudo posterior pode ter foco na caracterização do sal utilizado, já que neste estudo não foram apresentadas mais do que algumas indicações de que este seja composto por $\text{NaNO}_2/\text{KNO}_3$. Assim, uma análise térmica do sal, além de um ensaio de difração por raios-X poderia auxiliar na quantificação destes compostos, além da detecção de possíveis contaminantes.
5. Uma outra série de estudos poderia comparar os resultados obtidos utilizando outro sal, por exemplo apenas NaNO_2 conforme consta na

literatura, verificando se há diferença na cinética da reação e na morfologia da camada obtida.

6. O presente estudo trabalhou com pastilhas Ag/W 40/60. Trabalhos futuros podem investigar o comportamento de pastilhas com um teor de tungstênio menor, por exemplo 50/50, nas quais é esperada uma cinética de reação mais lenta pela menor disponibilidade de tungstênio. Além disso, é interessante a comparação do comportamento do tungstênio no banho de sal com contatos de outra natureza, por exemplo Ag/WC ou Ag/Mo, cuja literatura para a obtenção de camada de prata via banho de sal fundido é virtualmente inexistente.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Umicore, "Umicore Technical Materials - Products." [Online]. Available: <http://technicalmaterials.umicore.com/CPM/en/Products/>. [Accessed: 14-Nov-2015].
- [2] R. Holm, *Electric contacts: theory and applications*. Springer, 1999.
- [3] J. Swingler and A. Lalechos, "Visualisation and the size distribution of contact spots at a real un-dismantled electrical contact interface," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 42, p. 7, 2009.
- [4] C. Roussos and J. Swingler, "Evaluation of Electrical Contacts Using an X-Ray CT 3D Visualisation Technique," in *27th International Conference on Electrical Contacts*, 2014, pp. 326–331.
- [5] M. Hasegawa, "Electrical contact phenomena in switching technology - Arc discharges in switching contacts," in *2011 1st International Conference on Electric Power Equipment*, 2011, pp. 480–487.
- [6] C. Leung and P. C. Wingert, "Microstructure Effects on Dynamic Welding of Ag/W Contacts," *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 64–67, 1988.
- [7] Degussa, "Catálogo de Produtos - Contatos Elétricos." Umicore - Arquivo Privado.
- [8] Z. K. Chen and K. Sawa, "Effect of arc behaviour on material transfer: a review," *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol. Part A*, vol. 21, no. 2, pp. 238–251, 1998.
- [9] F. Pons, "Electrical contact material arc erosion: experiments and modeling towards the design of an AgCdO substitute," Georgia Institute of Technology, 2010.
- [10] Tyco-Electronics, "Application Note - Contact Arc Phenomenon." [Online]. Available: <http://www.te.com/usa-en/products/relays-contactors-switches/relays.html>. [Accessed: 14-Nov-2015].
- [11] R. Gilley, "Tribology of Electrical Contacts," 2011.
- [12] J. Swingler and A. Sumption, "Arc erosion of AgSnO₂ electrical contacts at different stages of a break operation," *Rare Met.*, vol. 29, no. 3, pp. 248–254, 2010.
- [13] Tyco-Electronics, "Application Note - Relay Contact Life." [Online]. Available: <http://www.te.com/usa-en/products/relays-contactors-switches/relays.html>. [Accessed: 14-Nov-2015].

- [14] E. Furukawa, "Estudo da viabilidade técnica da fabricação de contatos elétricos Ag-30WC por sinterização," Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
- [15] L. Zickrick and L. Addicks, "Electrical switch contact," in *Silver in Industry*, Reinhold N.Y, 1940.
- [16] C. E. Lemon, "Atmospheric Corrosion of Silver Investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy," The Ohio State University, 2012.
- [17] P. Koren, P. Slade, and C. Lin, "Welding Characteristics of Ag-W Contacts Under High-Current Conditions," *IEEE Trans. Components, Hybrids Manuf. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 50–55, 1980.
- [18] Z. K. Chen and G. J. Witter, "A study of dynamic welding of electrical contacts with emphasis on the effects of oxide content for silver tin indium oxide contacts," *Electr. Contacts, Proc. Annu. Holm Conf. Electr. Contacts*, pp. 121–126, 2010.
- [19] DODUCO, "Electrical Contacts Wiki," 2014. [Online]. Available: www.electrical-contacts-wiki.com. [Accessed: 08-Feb-2015].
- [20] C. H. B. de Araújo, "Comparação de aglomerantes para a produção de pastilhas de contatos elétricos Ag/WC 60/40," Universidade de São Paulo, 2009.
- [21] "Production Sintering Practices," in *ASM Metals Handbook Vol. 7 - Powder Metal Technologies and Applications*, 1998, pp. 1059–1092.
- [22] J. Orlandin, M. Carvalho, and R. Pegorer, "Misturas," in *A Metalurgia do Pó - alternativa econômica com menor impacto ambiental*, Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009.
- [23] F. Iervolino and L. Bulla, "Compactação," in *A Metalurgia do Pó - alternativa econômica com menor impacto ambiental*, Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009.
- [24] S. L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, 1^a ed. Elsevier, 2005.
- [25] H. Song, R. L. Coble, and R. J. Brook, "The Applicability of Herring's Scaling Law to the Sintering of Powders," in *Materials Science Research*, Springer US, 1984, pp. 63–79.
- [26] J. L. Johnson and R. M. German, "Solid-State Sintering in the Presence of a Liquid Phase," in *Sintering Technology*, 1996, pp. 237–243.
- [27] A. Loberto, L. A. Genova, and M. do C. A. da Silva, "Sinterização," in *A metalurgia do pó - alternativa econômica com menor impacto ambiental*, Grupo Setorial de Metalurgia do Pó, 2009.

- [28] R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: Liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [29] G. S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*. Cambridge International Science Publishing, 1997.
- [30] N. Ray, B. Kempf, T. Mützel, L. Froyen, K. Vanmeensel, and J. Vleugels, "Effect of WC particle size and Ag volume fraction on electrical contact resistance and thermal conductivity of Ag–WC contact materials," *Mater. Des.*, vol. 85, pp. 412–422, 2015.
- [31] I. Okamoto, A. Ohmori, M. Inamura, K. Inukai, and K. Saburi, "Studies on Brazability of Electric Contact Chip Materials (Report I)," *Trans. JWRI*, vol. 32, no. 1, pp. 43–46, 1977.
- [32] P. G. Slade, "Effect of the electric arc and the ambient air on the contact resistance of silver, tungsten, and silver-tungsten contacts," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 8, pp. 3438–3443, 1976.
- [33] Plansee, "Materials - Tungsten," 2015. [Online]. Available: <http://www.plansee.com/en/Materials-Tungsten-403.htm>. [Accessed: 23-Sep-2015].
- [34] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H. P. Rust, H. J. Freund, T. P. Pearl, and P. S. Weiss, "A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 2, pp. 1027–1030, 2003.
- [35] E. Lassner and W. D. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer, 2012.
- [36] T. Bauer, D. Laing, and R. Tamme, "Recent progress in alkali nitrate/nitrite developments for solar thermal power applications," in *Molten Salts Chemistry and Technology*, 2011, no. June, pp. 1–10.
- [37] J. P. Deloume, P. Marote, C. Sigala, and C. Matei, "Study of the reaction of tungsten carbide in molten alkali metal nitrates. Syntheses of divalent (s and d blocks) metal tungstates," *J. Solid State Chem.*, vol. 174, no. 1, pp. 1–10, 2003.
- [38] P. Afanasiev, C. Geantet, and D. H. Kerridge, "Products of reactions of Mo and Zr compounds in molten nitrate," *J. Mater. Chem.*, vol. 5, no. 2, p. 347, 1995.
- [39] E. Koch, "W Tungsten: Supplement," in *Metal, Chemical Reactions with Inorganic and Organic Compounds*, Springer, 2013.
- [40] D. H. Kerridge, "Stabilisation of high oxidation states in basic molten salts," *Thermochim. Acta*, vol. 200, pp. 379–386, 1992.
- [41] L. L. Shreir, *Corrosion - Metal/Environment Reactions*, Vol. 1. 1963.

- [42] O. Levenspiel, "Fluid-Particle Reactions: Kinetics," in *Chemical Reaction Engineering*, 1999.
- [43] R. W. Cahn and P. Haasen, "Oxidation, Hot Corrosion and Protection of Metallic Materials," in *Physical Metallurgy - vol. II*, 1983.
- [44] G. J. Janz, U. Krebs, H. F. Siegenthaler, and R. P. T. Tomkins, "Molten salts: Volume 3, Nitrates, Nitrites and Mixtures," *J. Phys. Chem Ref. Data*, vol. 1, pp. 735–740, 1972.
- [45] M. Brown, D. Dollimore, and A. K. Galwey, "Theory of Solid State Kinetics," in *Reactions in the Solid State*, 1980.