

ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES DE CATODOS DE COBRE ELETROLÍTICO ETP

B. P. Silva¹, C. A. S. Giraldo¹, A. P. Tschiptschin², H. Goldestein²

¹Paranapanema S.A., Filial Dias D'Ávila, Via do cobre, 3700, AIO – COPEC, Dias D'Ávila, Ba, 42850-000. email: bsilva@paranapanema.com.br, cserna@paranapanema.com.br

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, São Paulo, SP, 05508-030, email: antschip@usp.br, hgoldens@usp.br

RESUMO

As propriedades mecânicas e a condutividade elétrica do cobre são dependentes de sua composição química. Um dos testes utilizados para avaliar a qualidade química dos catodos de cobre é o ensaio denominado ARTest. Trata-se de um ensaio rápido que é capaz de verificar, com bastante eficácia, a ductilidade em vergalhões de cobre produzidos por laminação. O ensaio se fundamenta em que as impurezas presentes nos catodos retardam a cinética de recristalização do cobre laminado. Neste ensaio os corpos de prova são extraídos de vergalhões de 8mm de diâmetro, trefilado a frio até 6,3mm, em um único passe, e recozidos em banho de óleo a 260 °C por 8 minutos. De acordo com a especificação do ensaio, os vergalhões cujos resultados foram acima de 35% de alongamento, apresentam completa recristalização. O objetivo deste estudo foi caracterizar microestruturalmente dois catodos de cobre eletrolítico ETP (*Electrolytic Tough Pitch* - ETP) e relacionar os aspectos microestruturais observados com as propriedades mecânicas. Foram estudados dois tipos de vergalhões de cobre com diferentes composições químicas. Os ensaios realizados foram: ensaios de ARTest, tração, análise fractográfica, análise metalográfica, medidas de dureza, tratamentos térmicos variando a temperatura entre 240° e 290°C durante 8 minutos e análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Após os ensaios foi verificado que um vergalhão não recristaliza totalmente na temperatura de 260°C quando recozido por 8 minutos, sendo que o outro recristaliza completamente nas condições do ensaio. Os resultados são explicados em função do teor de oxigênio e do teor das impurezas presentes no catodo.

PALAVRAS-CHAVE: *recristalização, ARTest, microestrutura, catodo de cobre, impurezas.*

1. INTRODUÇÃO

Para avaliar a qualidade de vergalhões eletrolíticos ETP, foi introduzido um novo ensaio mecânico denominado ARTtest. Trata-se de um ensaio rápido que, segundo as entidades proponentes, este ensaio é capaz de testar com bastante eficácia a ductilidade em vergalhões de cobre produzidos por laminação a quente.

Os corpos de prova para realização de ensaios ARTtest são extraídos de vergalhões de 8mm de diâmetro. O processo de produção do vergalhão compreende mistura de concentrados (blendagem) com aproximadamente 30% de cobre, ustulação em forno flash para obtenção de matte com aproximadamente 63% de cobre, conversão do matte em conversores para obtenção de blíster com aproximadamente 98,5% de cobre, o blíster é transformado em cobre anódico com aproximadamente 99,5% de cobre através de fornos de refino, refino eletrolítico e obtenção de catodos de cobre eletrolítico ETP, fusão de catodos, lingotamento contínuo e laminação a quente.

Os vergalhões de 8 mm são trefilados a frio em laboratório para diâmetro de 6,3 mm e recozidos em banho de óleo a 260 °C por 8 minutos. De acordo com a especificação do ensaio os vergalhões devem atingir no mínimo 35% de alongamento antes da ruptura.

A Paranapanema S.A. unidade de Dias D'Ávila de Dias - Bahia (PMA-BA) busca constantemente garantir a qualidade de seus produtos de forma que satisfaça a seus clientes dentro dos padrões de qualidade exigidos pelo mercado. Nos últimos anos, o ensaio de alongamento rápido (ARTtest) tem sido implantado rotineiramente para avaliar a qualidade do catodo de cobre. Esse ensaio tem sido utilizado por vários fabricantes de vergalhões, com o objetivo de avaliar a qualidade dos catodos de cobre de seus fornecedores. A rapidez de sua execução e simplicidade é apontada como suas principais vantagens quando comparado com o método tradicionalmente aceito: o alongamento espiral.

A qualidade dos catodos de cobre é avaliada indiretamente através de ensaios mecânicos realizados no vergalhão, sendo a cinética de recristalização a principal propriedade avaliada. Esta propriedade do cobre é influenciada pela composição química (teor de impurezas) e pelas variáveis termomecânicas (grau de deformação, temperatura e tempo de recozimento).

O efeito das impurezas sobre a temperatura de recristalização do cobre tem sido amplamente reportado na literatura (FEYAERT, et al., 1996)(ICHIKAWA et al., 2000). Elementos como bismuto, telúrio, selênio, enxofre e chumbo têm sido considerados como os de maior impacto deletéreo às propriedades mecânicas. Quando as impurezas estão presentes no cobre elas retardam a cinética de recristalização (POPS, 1985)(JAKANI, 2004). O enxofre, por exemplo, retarda o início da recristalização, mas quando o chumbo está presente, pode ocorrer interação entre esses elementos e o efeito prejudicial que as impurezas provocariam isoladamente, consideradas isoladamente, é então mitigado (JAKANI, 2004)(JAKANI et al., 2007)(SMETS, MORTIER, 1985). Portanto, a influência das impurezas deve ser avaliada cuidadosamente.

Por exemplo, a interação entre o enxofre e o chumbo, formaria precipitados nos contornos de grão, diminuindo a influência desses elementos na temperatura de recristalização do cobre. Nesse sentido, outros elementos, como o selênio e a prata,

também poderiam interatuar, afetando na temperatura de recristalização e, por tanto, nos resultados do ensaio (JAKINI et al., 2007) (SMETS; MORTIER, 1985).

O teor de oxigênio influencia, favoravelmente, a cinética de recristalização do cobre. Segundo Pops (1985) o oxigênio diminui a temperatura de recristalização, além disso, ele formaria precipitados com as impurezas, o que representa menor impacto na cinética de recristalização, comparado quando as impurezas permanecem em solução sólida.

Schmidt e Jacobsen (2007) também apresentam uma comparação entre o ensaio de alongamento espiral e o AR test. Os autores apresentam a correlação entre ambos os ensaios. O ARTtest apresenta maior dispersão para catodos de cobre com maior teor de impurezas, limitando a técnica como sendo adequada só para catodos de alta pureza. No caso de catodos com teor elevado de impurezas outra técnica deveria ser usada.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar o vergalhão de cobre produzido com catodos de diferentes composições químicas e relacionar a microestrutura observada com as propriedades mecânicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A tabela I mostra a composição química de dois vergalhões produzidos com catodos de composições químicas diferentes e seus respectivos alongamentos obtidos no ensaio ARTtest. O vergalhão A apresentou maior alongamento no ensaio de ARTtest que o vergalhão B. Quando o nível de impureza analisado foi menor que o nível mínimo de detecção lançou-se na Tabela I o valor do nível mínimo de detecção.

Tabela I: Composições químicas de vergalhões de cobre e seus respectivos alongamentos.

Vergalhão	Al _o .	Ag	As	Bi	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	S	Sb	Se	Sn	Te	Zn	O
	(%)	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
A	44,8	1	0,5	0,2	0,5	0,5	2,6	0,5	1	0,5	2,6	1	1	0,5	0,5	1	235
B	13,8	8	1,2	0,3	0,5	0,5	2,3	0,5	1	0,3	6,6	1	1	0,5	0,5	1	134

2.1. ARTtest

O vergalhões A e B foram submetidos ao ensaio de ARTtest. Os fios trefilados foram ensaiados em tração em uma máquina de ensaios de tração INSTRON (modelo 3367).

2.2. Análise fractográfica

As amostras rompidas nos ensaios de tração foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 em equipamento EDAX, com capacidade de

análise para elementos leves. O objetivo destas análises foi o de verificar eventual mudança de mecanismo de fratura nas amostras que apresentaram baixo alongamento e correlacionar o mecanismo de fratura com o teor de impureza das amostras analisadas.

2.3. Análise metalográfica

Amostras dos vergalhões ensaiados foram embutidas para caracterização microestrutural. Foi feito lixamento em lixas até grana 1200, polimento com pasta de diamante 6, 3 e 1 μm e polimento final em sílica coloidal. O ataque metalográfico foi feito em solução de $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Utilizando um Microscópio Ótico (MO) foi analisada a fração de grãos recristalizados nas amostras submetidas aos tratamentos de recozimento em óleo por 8 minutos.

2.4. Medias de dureza

As amostras foram ensaiadas em microdurômetro Vickers ZWICK com carga de 300g, para determinação das durezas HV 0,3 das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. ARTTest

Na Tabela I é possível observar que o vergalhão B apresentou alongamento muito baixo, de aproximadamente 14%, enquanto o vergalhão A apresentou alongamento de aproximadamente 45%. Sendo que o mínimo necessário para o ensaio de ARTTest é que o vergalhão apresente completa recristalização com alongamento superior a 35%. A diferença observada pode ser previamente justificada pela diferença entre as composições químicas dos vergalhões, principalmente devido aos teores de enxofre e oxigênio.

3.2. Análise fractográfica

As figuras 1 e 2 mostram o aspecto fractográfico dos vergalhões A e B.

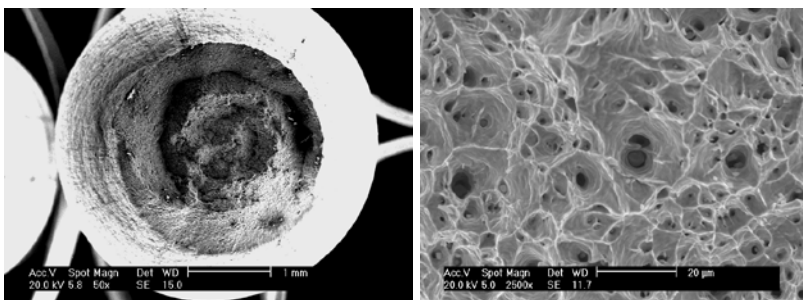


Figura 1: aspecto fractográfico do vergalhão A. Aumento: 50 e 2500X.

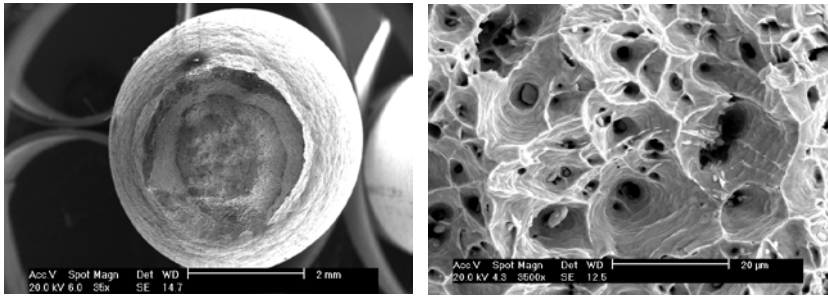


Figura 2: aspecto fractográfico do vergalhão B. Aumento: 35 e 3500X

Observa-se nas figuras 1 e 2 que os vergalhões A e B apresentaram fraturas típicas de taça e cone, característica de fratura de materiais de alta ductilidade, com formação de alvéolos de deformação (dimples). No interior dos alvéolos foi possível observar pequenas partículas de óxido de cobre.

3.3. Análise metalográfica

Na análise metalográfica das amostras A e B após a trefilação no laboratório, com deformação de diâmetro de 8 mm para 6,3 mm e recozimento a 260°C durante 8 minutos, a amostra do vergalhão A apresentou estrutura 100% recristalizada, enquanto a amostra do vergalhão B não recristalizou 100%. A figura 3 apresenta a micrografia observada no MO das amostras de vergalhão A e B.

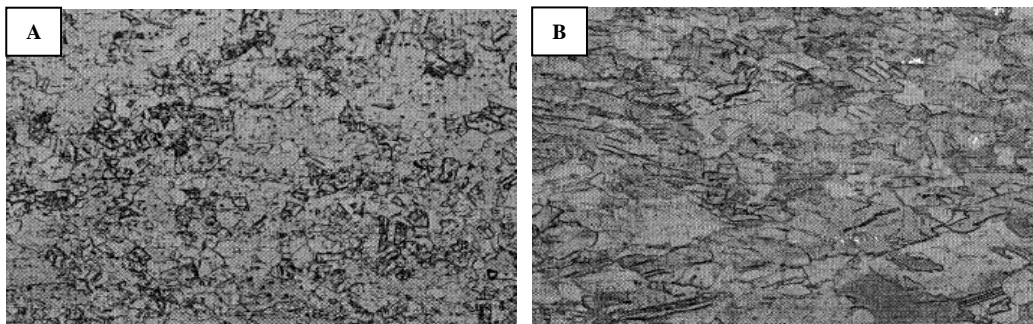


Figura 3: amostras do vergalhão A e B após trefilação de 8 mm para 6,3mm e tratamento de recozimento a 260°C durante 8 minutos.

De acordo com a micrografia da figura 3 é possível observar que a amostra B apresenta grãos alongados na direção de trefilação, indicando que o tempo e temperatura de 260°C e 8 minutos não foram suficientes para promover a recristalização total.

3.4. Medidas de dureza

Foram feitas medidas de dureza Vickers HV 0,3 das amostras analisadas metalograficamente. A figura 4 mostra a variação de durezas para as amostras dos vergalhões A e B nos estados Bruta de Laminação (BL), Laminada e Recozida (LR), Trefilada (TR) e Trefilada e Recozida (ART).

Observa-se na figura 4 que o tratamento de recozimento após trefilação (ART) na amostra B não altera significativamente a sua dureza, permanecendo em aproximadamente 110 HV.

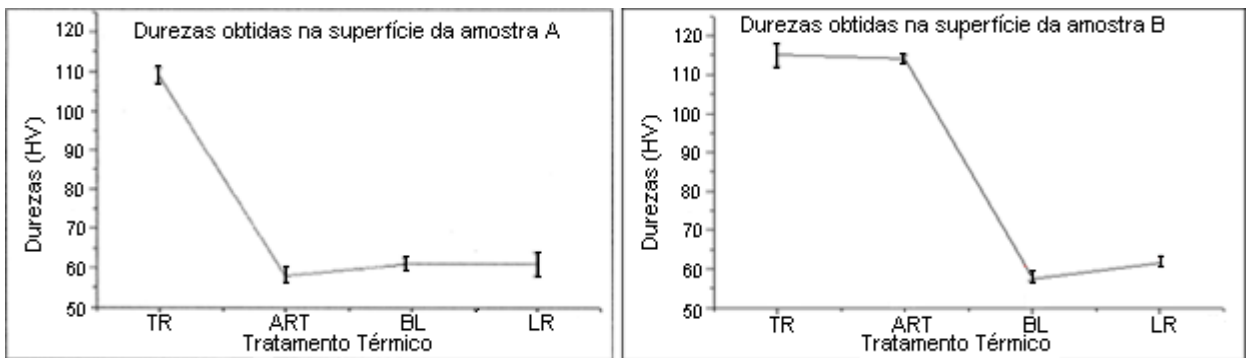


Figura 4: microdureza Vickers HV 0,3 das amostras A e B nos estados: Trefilada (TR), Trefilada e Recozida (ART), Bruta de Laminação (BL) e Laminada e Recozida (LR),.

Uma nova série de experimentos foi realizada visando determinar a temperatura de recristalização total das amostras A e B. Os vergalhões brutos de laminação com 8 mm de diâmetro foram trefilados em laboratório para diâmetro de 6,3 mm, com 38% de redução em área, sendo em seguida recozidos em banho de óleo por 8 minutos, em temperaturas entre 240 e 290°C, no equipamento utilizado no procedimento ARTTest. As amostras assim obtidas foram submetidas aos ensaios de dureza Vickers HV 0,3, conforme mostra a figura 5.

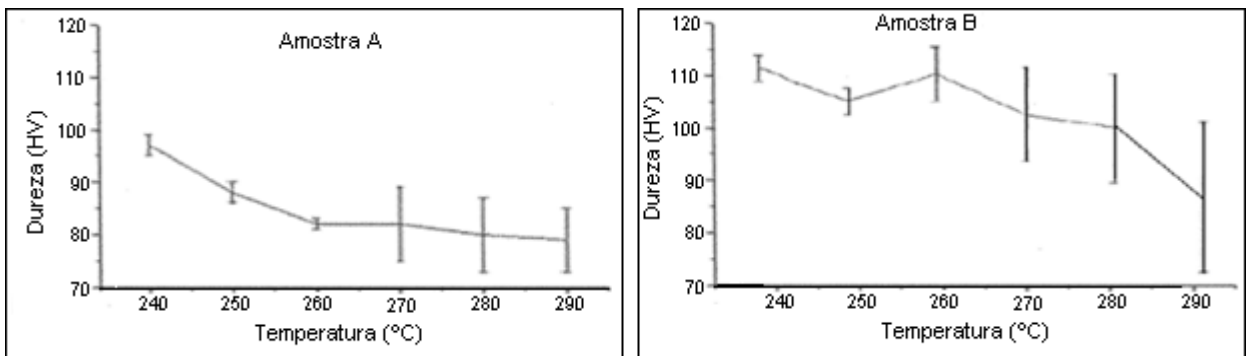


Figura 5: variação de microdureza Vickers HV 0,3 de amostras A e B em função da temperatura de recristalização para ARTTest.

Na figura 5 a amostra do vergalhão B não recristaliza totalmente na temperatura de 260°C. A dureza cai acentuadamente somente na temperatura de 290°C. Enquanto que na amostra do vergalhão A ocorre a recristalização total da amostra na temperatura próxima a 260°C. Esses resultados estão de acordo com os obtidos na seção 3.3 da Análise metalográfica.

As diferenças de comportamento de recristalização de ligas de cobre têm sido freqüentemente associadas, na literatura, com a presença de impurezas no cobre. Sendo que os resultados encontrados mostraram que o alongamento no ARTTest é resultado do

aumento da temperatura de recristalização. A seguir é feita uma discussão desse resultado à luz de referências existentes a respeito na literatura.

4. DISCUSSÃO SOBRE O EFEITO DAS IMPUREZAS NA RECRISTALIZAÇÃO DO VERGALHÃO DE COBRE

A literatura sobre cobre para condutores enfatiza a importância da ductilidade e condutividade elétrica elevada em relação a um elevado limite de escoamento. Para que possam ser conformados plasticamente sem maiores problemas, esses materiais são normalmente recozidos de forma a sofrer recristalização plena, pois quando o recozimento ocorre em baixas temperaturas, o resultado é a economia de energia e processos melhorados. Portanto, o efeito de impurezas no atraso da cinética da recristalização passa a ser muito importante.

Os primeiros estudos sistemáticos sobre efeito de impurezas na recristalização de cobre para condutores elétricos foi feita por Smart e Smith na década de 40, (1947) partindo de cobre puro (99,999%) e adicionando 10 ppm de impurezas de forma a preparar ligas binárias. Smart e Smith mediram a temperatura de meia recristalização ($T_{1/2 Rx}$) ou “half softening temperature”, que é uma indicação do meio da faixa de temperaturas em que ocorre a recristalização. A Tabela II mostra os resultados de Smart e Smith.

Tabela II: Temperatura de meia recristalização para o cobre e ligas binárias de cobre.

Elementos	Teor do elemento [ppm]	Temperatura de meia- recristalização $T_{1/2 Rx}$ (°C)
Nenhum (Cu 99,999%)	-	140
Prata	10	205
Antimônio	10	320
Cádmio	10	305
Estanho	10	320
Telúrio	10	370

Em 1979, Pitt et al. (1979) quantificou o efeito sinérgico, mostrando que, por exemplo, a Ag que tem pequeno efeito quando adicionada isoladamente, tem forte efeito na recristalização quando adicionada em conjunto com selênio; de forma análoga, estanho e selênio interagem. Provavelmente estas interações estão relacionadas com mudanças na solubilidade destes elementos no cobre causadas pelas interações entre solutos.

Já na década de 90, Pops e Holloman (1994) produziram uma série de trabalhos sobre os efeitos de impureza na recristalização, baseados em resultados industriais obtidos no ESSEX Group, nos EUA. Para um grupo de amostras específico com que trabalharam. Pops e Holloman sugeriram uma relação entre a temperatura de meia recristalização $T_{1/2 Rx}$ e o teor de oxigênio através da equação empírica:

$$T_{1/2 Rx} = 185^{\circ}\text{C} - 3,5 \times 10^{-2} O_2 \quad (1)$$

As principais conclusões de Pops (2009) encontram-se resumidas em um trabalho recente em que afirma que teores muito baixos de oxigênio não são utilizados, pois favorecem a formação de trincas a quente e aumento da temperatura de recristalização ou do tempo necessário para recristalização completa. Por outro lado, teores muito elevados reduzem a condutividade e a conformabilidade a frio; por este motivo Pops recomenda valores na faixa de 175 a 400 ppm de oxigênio e sugere um teor ótimo próximo de 250 ppm.

Smets (1983), afirma ser voz corrente entre os produtores que cobre contendo inclusões, seja ela de óxidos ou de compostos metálicos, tem menor ductilidade que o cobre livre de oxigênio (oxygen-free, OF) tem maior ductilidade. No entanto, o OF tem além de um custo elevado, outra grande desvantagem em relação ao ETP, que é a alta temperatura de recristalização. As impurezas não conseguem precipitar em contornos de grão e permanecem em solução sólida; não há tratamento térmico que resolva isto. Por este motivo, em cobre contendo impurezas a presença de oxigênio pode ser benéfica para a deformação a frio.

De acordo com esses autores, o efeito do oxigênio é uma função complexa do nível de pureza do cobre e é significativo em cobres com teores de impurezas mais elevados. Embora o assunto seja complexo, a literatura indica sinergismo entre impurezas no aumento da temperatura de recristalização e queda de ductilidade em testes de alongamento. É um efeito benéfico do oxigênio, desde que em teores não muito elevados (> 250 ppm).

5. CONCLUSÕES

- O vergalhão B não recristaliza totalmente na temperatura de 260°C quando recozido por 8 minutos, enquanto que o vergalhão A recristaliza totalmente quando recozido a 260° por 8 minutos.

- O atraso na recristalização observado está de acordo com o modelo do efeito de impurezas dissolvidas no aumento da temperatura de recristalização do cobre.

- O oxigênio é benéfico na medida em que reage com impurezas não metálicas provocando sua precipitação a partir da matriz, diminuindo a temperatura de recristalização e o tempo necessário para o amolecimento. Esse benefício é parcialmente prejudicado pelo pequeno efeito da presença de uma dispersão de partículas de óxidos precipitadas. Existe um compromisso entre esses dois efeitos e um teor ótimo.

- Não foram encontradas diferenças no aspecto da fratura das amostras A e B, apesar das significativas diferenças de alongamento no ARTTest

6. REFERÊNCIAS

FEYAERTS, K; HUYBRECHTS, P; SCHAMP, J; VAN HUMBEECK, J; VERLINDEN, B. The effects of impurities on the recrystallization behavior of tough-pitch hot rolled copper rod. *WIRE JOURNAL INTERNATIONAL*. November, 1996. p. 68 – 76.

ICHIKAWA, T; AOYAMA, S; TAKAHASHI, T; NAGAYAMA, H. Fine copper wire containing a small amount of Sn. *HITACHI CABLE REVIEW*. V. 19. August, 2000. p. 47-50.

JAKANI, S. Effet des impuretés sur les mécanismes de recristallisation du cuivre tréfilé. UNIVERSITE PARIS SUD – ORSAY U.F.R. Scientifique d'Orsay (tese) . 2004.

JAKANI, S; BAUDIN, T; de NOVION, C.H. & MATHON, M.H., Effect of impurities on the recrystallization texture in commercially pure copper-ETP wires. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A*. v. 456, 2007. p. 261-269.

PITT, C.H., TAYLER, P.L. & VAN WAGONER, L., - "The effect of small amounts of Ag, Se, and Sn on the recrystallization of copper" *Met Trans A* vol. 10^A, 1979, pp809-814

POPS, H., *Nonferrous Wire Handbook*. Volume 3: Principles and Practice. The wire association international, Inc. 1985. p. 11 - 17, 53 – 65.

POPS, H., *The Metallurgy of Copper wire*, HM Wire International, INC www.litz-wire.com/pdf%20files/Metallurgy_Copper_Wire.pdf, acessado em 11/12/2009

POPS, H. & HOLLOMAN, J. - Effects of Oxygen concentration on the recrystallization behavior of copper wire, *Wire Journal International*, May 1994, pp70-83

SCHMIDT, J. & JACOBSEN, J. Recrystallization of copper wire rod. In: *Cu*, 2007. p. 203 - 211.

SMART, J.S. e SMITH, A.A. - *Trans AM. Inst. Min. Metall. Engrs.* 152(1943) 103.

SMETS, J., *The Influence of Oxygen During Hot Rolling and Drawing of Continuous PMA-BAst Rod* - Wire Assoc. International, 53rd Annual Conference; Atlanta, Ga ; U.S.A ; 14-18 Nov. 1983. pp. 266-281.

SMETS, J. & MORTIER, R. Considerations about the use of the spiral elongation test method. In: *4th Contirod User's Meeting*. Osaka, Japan. 13-15 May. 1985.