

João Nuno Botelho Andias

Licenciado em Engenharia de Materiais

Caracterização Metalúrgica e do Tempo de Vida em Contactos Eléctricos de Relés

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Materiais

Orientador: Rui Jorge Cordeiro Silva, Professor Auxiliar, FCT

Co-orientador: Bernd Saffian, Tyco Electronics Portugal

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Paulo Borges

Arguente: Prof. Doutor Alexandre José da Costa Velhinho

Vogal: Prof. Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva



Caracterização metalúrgica e do tempo de vida em contactos eléctricos de relés

Copyright

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Apesar deste trabalho ser individual, muitas pessoas colaboraram e ajudaram na sua elaboração contribuído definitivamente para que chegasse a este ponto; pelo que agradeço sem ordem específica:

- -Professor Rui Silva pela sua disponibilidade para me orientar e acompanhar ao longo deste projecto. Mesmo perante períodos de interregno da minha parte, o Professor mostrou-se sempre disponível e pronto a apoiar a conclusão do estudo.
- À Tyco Electronics nas pessoas do Engenheiro Bernd Saffian, Eng. Paulo Ferreira e Engenheiro Luis Sandoval pelo material, ideias e apoio ao longo do projecto.
- -Ao DCR na pessoa da Doutora Elin Figueiredo (DQ-ITN) pela disponibilidade, simpatia e contribuição do seu trabalho em μ -XRF para este estudo.
- -Ao DMTP (ex-INETI) na pessoa do Doutor Filipe Neves pela disponibilidade e contribuição do seu trabalho em DTA para este estudo.
- -Ao CICECO/RNME (UA) na pessoa da Mestre Marta Ferro pela disponibilização e ajuda com o SEM-EDS
- -Ao CENIMAT/i3N nas pessoas do Eng. Gonçalo Gonçalves e Doutora Joana Pinto pela disponibilização e apoio numa fase exploratória com AFM e perfilometria.
- -Ao meu colega Sérgio com quem dividi os finitos recursos existentes para a realização deste projecto e com quem fui desenvolvendo um racional debate de ideias ao longo do estudo.
- À minha família, nas pessoas do meu pai, minha mãe e meu irmão, que mesmo em alturas de dificuldade na minha vida pessoal, sempre me incentivaram a levar a bom termo este projecto.
- À Filomena Mouro pelo companheirismo, compreensão e devoção durante todo este projecto.
- Aos meus amigos; Pedro, Carlos, Márcia, Ana, João, Patrícia, Nelson pelo apoio e força prestados incondicionalmente principalmente ao longo de uma complicada fase da minha vida com o qual o final deste estudo coincidiu.
- -A todos os outros que não se encontram mencionados directamente mais sem a qual a realização deste trabalho seria de todo mais difícil.

Resumo

Ao longo do seu tempo de vida útil os contactos de um relé estão sujeitos a exigências de utilização não só elevadas como possivelmente concorrentes.

Debruçando-se sobre potenciais e actuais fornecedores; este estudo procurou analisar e caracterizar os materiais destes contactos. Foi analisada a sua composição, distribuição e morfologia; recorrendo-se para este fim a várias técnicas analíticas. De entre todas as tentadas, as com resultados significativos (as apresentadas), temos: a microscopia óptica, a fluorescência de raios x, a microscopia electrónica e a análise térmica diferencial.

Este estudo inicial no DCM-FCT chega à conclusão de que hoje em dia existe uma excelente compatibilidade entre os diferentes materiais constituintes dos contactos, mas que possivelmente, um fornecedor poderá não ter uma grande uniformidade num determinado parâmetro. No fim, o estudo sugere a continuação do mesmo mas com controlo estatístico significativo.

Palavras-Chave

Relé electromecânico, contactos de relé, liga de prata, compósito Ag-In₂O₃-SnO₂, oxidação interna.



Abstract

On its useful life relay contacts are subject to high and possibly conflicting demands.

Inspecting potential and actual suppliers; this study sought to analyze and characterize the materials of these contacts. It was analyzed its composition, distribution and morphology using for that several analytical technics. Among all tried, those with significant results (the ones presented), we have: optical microscopy, the X-ray fluorescence, electronic microscopy and deferential thermal analysis.

This first study done in the DCM-FCT concludes that nowadays there is an excellent compatibility between the different contact constituent materials, but possibly, a supplier doesn't have a specific parameter under control. By the end of the study, it is suggested the continuation of the same but with significant statistical control.

Key Words

Electromechanical relay, relay contacts, silver alloy, Ag-In₂O₃-SnO₂ composite, internal oxidation

Índices

Índice de Matérias

Agradecimentos.	ii
Resumo	iv
Palavras-Chave	iv
Abstract	v i
Key Words	v i
Índices	
Índice de Matérias	vii
Índice de Figuras	xi
Índice de Quadros	XV
Abreviaturas e Siglas	xviii
Símbolos	xix
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. O Relé Electromecânico	1
1.3. A Tyco Electronics – Portugal	3
1.4. Objectivo	4
2. Fundamentos Teóricos	5
2.1. Principais Aplicações do Relé Automotivo	5
2.1.1. Circuito Resistivo	<i>6</i>
2.1.2. Circuito Capacitivo	6
2.1.3. Circuito Indutivo	7
2.2. Tipos de Contacto	7
2.2.1. NO	8
2.2.2. NC	8
2.2.3. BBM	8
2.2.4. MBB	g
2.3. Os Contactos	g
2.3.1. A Resistência no Contacto	11

2.4. Diferentes Tipos de Falha do Contacto	13
2.4.1. Colagem	13
2.4.2. Soldagem	14
2.4.3. Bloqueio	14
2.4.4. Transferência	14
2.4.5. Arco	15
Arco durante a abertura	15
Arco durante o fecho	16
2.5. Minimização de Falhas	17
2.5.1. Interface Cobre Prata	17
2.5.2. Contacto de matriz de Prata	19
2.6. Técnicas de Análise	21
Metodologias de Análise	23
3.1. Preparação metalográfica	23
3.2. OM	23
3.3. XRF	23
3.4. SEM-EDS	25
3.4.1. Microanálise por SEM-EDS	26
3.5. DTA	27
4. Resultados e Discussão	29
4.1. Geometria dos Contactos	29
4.2. Distribuição e Composição dos constituintes	33
4.2.1. μXRF e XRF	33
4.2.2. Observações de SEM, e análise de imagem, Image-J	36
4.2.3. SEM – EDS	38
4.3. Calorimetria	42
5. Conclusão	
5.1. Geometria dos contactos	
5.2. Distribuição e composição elementar	45

5.3. Ca	lorimetria - DTA	46
5.4. Co	nsiderações Finais	47
6. Referê	ncias Bibliográficas	49
7. Anexo		51
7.1. SE	M	51
Inter	racções (BSE e SE)	51
Difu	são de electrões incidentes	54
7.2. Di	ferentes tipos de relé	57
7.2.1.	Telerruptor ou Relé de impulso	57
7.2.2.	Relé de Lâminas (do inglês "Reed relay")	58
7.2.3.	Relé Polarizado	58
7.2.4.	Relé Industrial (do Inglês "Machine tool relay")	59
7.2.5.	Relé contactor (do inglês "Contactor relay")	59
7.2.6.	Relé de estado sólido (SSR – do inglês "Solide-state relay")	59
Relé	contactor de estado sólido	60
7.2.7.	Outros tipos de relé	61
7.3. Di	agramas Binários e Ternários	62
7.3.1.	Diagrama Binário Sn-Ag	62
7.3.2.	Diagrama Ternário Ag-Sn-Cu	62

Índice de Figuras

Figura 1-1 Esquema eléctrico simples de um relé electromecânico activado por um circuito de baix
potencia de corrente continua (CC do Português ou DC do Inglês) a comutar um circuito resistivo d
média potencia de corrente alterna (CA do Português ou AC do Inglês). [1]
Figura 1-2 Relé electromecânico simples tipo NC (normally closed) desencapsulado.
Figura 1-3 Esquema de um relé electromecânico simples tipo NO (normally open). [2]
Figura 1-4 Porta principal da fábrica da Tyco Electronics em Évora. [3]
Figura 1-5 Relé encapsulado tipo PK2.[3]
Figura 2-1 Simplificação do circuito de uma buzina automóvel.
Figura 2-2 Curva corrente-tempo de um circuito puramente resistivo. [3]
Figura 2-3 Curva corrente-tempo de um circuito capacitivo. [3]m
Figura 2-4 Curvas corrente-tempo de um circuito indutivo e de um circuito indutivo com motor. [3]
Figura 2-5 Contacto NO - [4]
Figura 2-6 Contacto NC . [4]
Figura 2-7 Contacto BBM - [4]
Figura 2-8Contacto MBB - [4]
Figura 2-9 Diferentes tipos de contacto. [5]
Figura 2-10 Tipo de contacto (TCC- fig. 2.9) mais usado neste estudo. A dourado escuro o corpo de cobre
A prateado escuro o compósito de Prata na zona mais crítica do contacto (coroa). [3]1
Figura 2-11 À esquerda uma representação teórica do fluxo de corrente na zona de contacto cor
respectivo aumento de densidade de corrente na zona efectiva de contacto. Á direita a variação d
resistência eléctrica com a carga (pressão) aplicada no contacto. [4]
Figura 2-12 Esquema com representação topográfica do contacto efectivo entre duas superfícies metálicas
[6]1
Figura 2-13 Esquema evolutivo do processo de soldadura de um contacto fechado. [6]1
Figura 2-14 Esquema evolutivo da ocorrência de arco eléctrico durante a abertura. [6]1
Figura 2-15 Esquema evolutivo ocorrência de arco eléctrico durante o fecho com ressalto.[6]1
Figura 2-16 Diagrama binário prata cobre. Feito a partir do Metals Handbook, vol 8, 8 th Ed., 1973, ASM
USA1
Figura 2-17 Interface maioritariamente mecânica de cobre puro/compósito de matriz de prata onde não s
vislumbra qualquer região de interdifusão. Imagem obtida com MO Leica do DCM1
Figura 3-1 Aparelho de μ -XRF do DCR. $\qquad \qquad \qquad$
Figura 3-2 Transições electrónicas associadas à radiação X característica
Figure 3.3 HP FESEM Hitachi SU 70 do UA

Figura 4-1 Maruzen; MO 5x, geometria global da coroa	29
Figura 4-2 Maruzen; MO 5x, geometria central da coroa.	30
Figura 4-3 Tanaka 21; MO 5x, geometria global da coroa.	30
Figura 4-4 Tanaka 21; MO 5x, vista de topo da coroa	31
Figura 4-5 Tanaka 17; MO 5x, geometria global da coroa.	32
Figura 4-6 Tanaka 17; MO 5x, geometria global da coroa, corte mais exterior	32
Figura 4-7 % de [] de elementos nas diferentes amostras (100% - Σ %elementos = %Ag); ap	resentação
global de resultados µXRF	34
Figura 4-8 % de [] de elementos nas diferentes amostras (100% - ∑%elementos = %Ag); ap	resentação
global de resultados XRF	36
Figura 4-9 Exemplo para a Maruzen do tratamento de imagem; esq. imagem SEM SE	(UA); dir.
correspondente imagem binária	37
Figura 4-10 Exemplo para a Tanaka 21 do tratamento de imagem; esq. imagem obtida por SEM	SE (UA);
dir. correspondente imagem binária	37
Figura 4-11 Exemplo para a Tanaka 17 do tratamento de imagem; esq. imagem obtida por SEM	i SE (UA);
dir. correspondente imagem binária	37
Figura 4-12 SEM (UA) 3000x; esq p/ dir, cima p/ baixo, Maruzen, Tanaka 21, Tanaka 17	39
Figura 4-13 SEM (UA) 10000x; esq p/ dir, cima p/ baixo, Maruzen, Tanaka 21, Tanaka 17	39
Figura 4-14 SEM-EDS (UA); Imagem SE-SEM e correspondente mapeamento de raios X à e	esq. para a
amostra da Maruzen	41
Figura 4-15 SEM-EDS (UA); Imagem SE-SEM e correspondente mapeamento de raios X à e	esq. para a
amostra da Tanaka 21	41
Figura 4-16 SEM-EDS (UA); Imagem SE-SEM e correspondente mapeamento de raios X à e	esq. para a
amostra da Tanaka 17	41
Figura 4-17 DTA das três diferentes coroas (efectuado após remoção do cobre)	43
Figura 4-18 Zoom da zona de fusão/solidificação para as três diferentes coroas	44
Figura 7-1 Sistema de Deposição por "Sputtering"	51
Figura 7-2 Electrões BSE	52
Figura 7-3 Resultados das diferentes interacções possíveis no SEM	52
Figura 7-4 Detector BSE	53
Figura 7-5 Electrões SE	53
Figura 7-6 À esquerda, imagem SEM com efeito de relevo bem patente. À direita, a mesma im	agem, mas
agora usando emissão de raio-X	54
Figura 7-7 Efeito de sombra - A emissão de electrões secundários varia com as caracte	rísticas da
superfície	54

Figura 7-8 Tipos de difusão dos electrões incidentes dependendo da tensão aceleradora	e do número
atómico	55
Figura 7-9 Profundidade da origem dos vários tipos de resultados das interacções para um f	feixe acelerado
com 20 KV e uma amostra de Ni.	55
Figura 7-10 À esquerda, imagem BSE obtida com detector lateral (SE). À direita, imagem S	E "normal".56
Figura 7-11 MO vs. SEM	56
Figura 7-12 Telerruptor E252. [12]	57
Figura 7-13 Relé de Laminas. [13]	58
Figura 7-14 Relé de laminas. [7]	58
Figura 7-15 Relé de estado sólido (SSR). [7]	60
Figura 7-16 Relé contactor de estado sólido. [7]	60
Figura 7-17 Diagrama binário Sn-Ag. [14]	62
Figura 7-18 Diagrama ternário Ag-Sn-Cu. [14]	62

Índice de Quadros

Quadro 4-1 Análise elementar na amostra Maruzen, valores de [] normalizados para 100%34
Quadro 4-2 Análise elementar na amostra Tanaka 21, valores de [] normalizados para 100%34
Quadro 4-3 Análise elementar na amostra Tanaka 17, valores de [] normalizados para 100%34
Quadro 4-4 Análise elementar por XRF na amostra Maruzen, [] normalizada; esq., área na superfície da
amostra; dir., área no verso da amostra (contacto com o cobre)
Quadro 4-5 Análise elementar por XRF na amostra Tanaka 21, [] normalizada; esq., área na superfície da
amostra; dir., área no verso da amostra
Quadro 4-6 Análise elementar por XRF na amostra Tanaka 17, [] normalizada; esq., área na superfície da
amostra; dir., área no verso da amostra
Quadro 4-7 Resultados globais para fracção de área dos reforços, imagem binária 8 bits 1280x826 pixéis;
$10 \mu m \approx 300 \text{ pix\'eis}$ 38



Abreviaturas e Siglas

AC Alterned Corrent (CA Corrente alterna)

BBM Breake Before Make (Relaxamento antes de comutação do segundo circuito)

Ex. Exemplo.

BSE Backscattering electrons (electrões retrodifundidos)

CICECO Centro de Investigação de materiais Ceramicos e Compositos (Centre for Researche in Ceramicos & Composite Materials)

DC Direct Corrent (CC Corrente continua)

DCR Departamento de Conservação e Restauro

DMTP Departamento de Materiais e Tecnologias de Produção

DTA Deferential Thermal Analysis (ATD, Análise Térmica Diferencial)

EDS Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Espectroscopia por dispersão de raio-X)

fig. Fiigura

fem Força Electromotriz

i3N Institute for Nanostrucures, Nanomodelling and Nanofabrication (Instituto para Nanoestruturas, Nanomodelos e Nanofabricação)

INet Inter-Net

MBB Make Before Breake (Sem relaxamento antes da comutação do segundo circuito)

MMC Metal Matrix Composite (Compósito de Matriz Metálica)

NC Normaly Closed (Estado relaxado fechado)

NA Numero Atómico

NO Normaly Open (Estado relaxado aberto)

OM Optical Microscopy (MO, Microscopia Óptica)

PLC Programed Logic Controlers (Controladores Lógicos Programáveis)

RC Resistivo Capacitivo (normalmente, circuito tipo)
R&D Research and Development (I&D Investigação e Desenvolvimento)
séc. Século
SE Secondary electron (electrões secundários)
SEM Scanning Electron Microscope (Microscópio Electrónico de Varrimento)
SSR Solid Stayte Relay (Relé de Estado Sólido)
TTL Transistor-Transitor Logico
UA Universidade de Aveiro
WDS Wavelength-dispersive spectroscopy
XRF X-Ray Fluorescence (Fluorescência de RX ou FRX) (XRF é usado no texto como nome reduzido de
EDXRF, ou seja, Energy Dispersive XRF)
Símbolos
[] Concentração
%wt Percentagem mássica (ou em peso, "weight" do Inglês)
Z Número atómico

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Ao longo do tempo de vida de um relé electromecânico, um dos constituintes mais solicitado neste tipo de dispositivo é o contacto que acciona o circuito sobre o qual se pretende actuar, isto não é só resultante do elevado número de solicitações ao longo do seu período de utilização, mas depende essencialmente das exigências opostas para o seu funcionamento: ao mesmo tempo que é exigido ao contacto uma elevada condutividade de forma a minimizar tanto quanto possível as perdas no circuito a actuar, também (por ex.) é exigido uma relativa dureza e resistência mecânica de forma a suportar um elevado número de ciclos de operação sem diminuição de propriedades de comutação. Tendo em conta igualmente que se trata de uma indústria de produção de elevada escala industrial com ganhos importantes com a miniaturização, imediatamente aqui se destaca a natureza conflituosa de propriedades exigidas, uma vez que recorrendo a materiais não compósitos, ou se utiliza um bom condutor eléctrico, tradicionalmente alguns metais puros, ou se utiliza um material com elevada dureza e resistência mecânica que normalmente apresenta uma menor condutividade, tradicionalmente algumas ligas metálicas ou materiais cerâmicos.

Desde o pioneiro relé de J. Henry (1797-1878), passando pela massificação destes com a generalização da rede telefónica no final do século XIX, pelas aplicações computacionais nos meados do século XX, até ao relé mecânico das indústrias de electrodomésticos e da indústria automóvel do último terço do século passado, várias foram as soluções escolhidas para material/ais nos contactos do circuito a actuar (do relé), desde os metais mais comuns (Cu por ex.), passando por ligas metálicas mais complexas até aos compósitos dos dias de hoje. Mais recentemente, com a eliminação de utilização de metais pesados (Cd, Pb) nos processos industriais, novos desafios foram requeridos da indústria dos relés electromecânicos, exigindo a criação de compósitos alternativos.

Tendo em conta as actuais exigências de um relé electromecânico para a indústria automóvel, este trabalho procurará estudar e comparar as soluções apresentadas por diferentes fornecedores de contactos bicompostos para relés electromecânicos produzidos na Tyco em Évora.

1.2. O Relé Electromecânico

Embora este estudo se debruce em concreto sobre uma parte específica do relé electromecânico, é de todo conveniente entender o seu funcionamento básico e principais aplicações. Como o nome indica está-se perante um dispositivo que converte energia eléctrica em energia mecânica, o princípio básico do seu funcionamento é o da passagem de uma corrente de baixa intensidade por um solenóide (fio de cobre enrolado num núcleo de ferro macio), isto com a consequente criação de um campo electromagnético que

1

irá actuar num componente mecânico de forma a fechar/abrir um circuito (geralmente de maior potência) que se pretenda comutar (ver figura 1-1). Como a frase anterior deixa antever, uma das maiores vantagens de um relé é a possibilidade de se operar circuitos de média e elevada potência por intermédio de um circuito independente de baixa potência com as óbvias vantagens que daí advém para o operador (e não só).

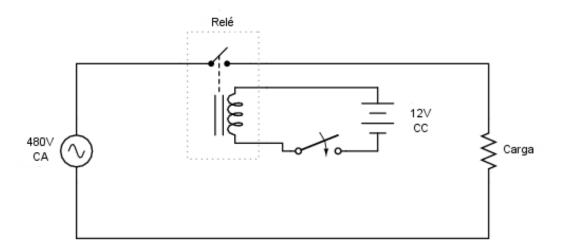


Figura 1-1 Esquema eléctrico simples de um relé electromecânico activado por um circuito de baixa potencia de corrente continua (CC do Português ou DC do Inglês) a comutar um circuito resistivo de média potencia de corrente alterna (CA do Português ou AC do Inglês). [1]

Pode-se dizer que os principais constituintes de um relé electromecânico são o electroíman (solenóide), armadura móvel, mola de rearme, terminais e conjunto de contactos (ver as duas figuras 1-2 e 1-3); sendo sobre a superfície destes últimos que este estudo se dedicará em concreto.

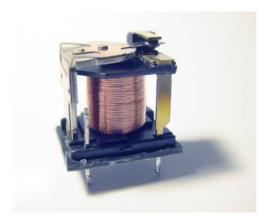


Figura 1-2 Relé electromecânico simples tipo NC (normally closed) desencapsulado. ¹

2

¹ Imagem amplamente distribuída na INet sem autor original conhecido

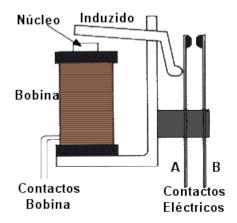


Figura 1-3 Esquema de um relé electromecânico simples tipo NO (normally open). [2]

Para um bom entendimento da problemática e optimização dos contactos, é essencial ter bem presente o tipo de aplicação a que estes vão estar sujeitos, ou seja, a potência do circuito a operar (tensão e corrente), tipo de circuito (resistivo, indutivo e capacitivo), temporização e força de operação. Para finalizar este tema introdutório, convêm referir que existe cerca de uma dezena de diferentes tipos fundamentais de relé, não sendo imprescindível o seu conhecimento para este estudo, opta-se por um breve resumo destes apresentado em anexo.

1.3. A Tyco Electronics – Portugal

A Tyco Electronics Portugal encontra-se instalada em Évora (fig. 1-4) na antiga fábrica Siemens - Bosch (arrancou em 1969) desde a aquisição por parte da Tyco da divisão de Relés da Bosch-Siemens em 2006. Tyco Electronics Ltd proprietária da Fábrica de Évora, resulta da divisão (Julho de 2007) em três multinacionais independentes do antigo grupo de produção global Tyco Internetional (Conviden Ltd, Tyco Electronics e Tyco Internetional) tendo em vista a recuperação de eficiência perdida com o excessivo crescimento do antigo grupo.



Figura 1-4 Porta principal da fábrica da Tyco Electronics em Évora. [3]

A fábrica de Évora produz essencialmente relés para aplicação na indústria automóvel (fig. 1-5). Longe de se limitar apenas a um processo de montagem, a fábrica possui uma forte área de projecto (adaptação individualizada a cada cliente das várias especificações de um dado relé), efectua vários tipos de processos, tratamentos e maquinagens de forma a cumprir as mais variadas especificações exigidas nas aplicações dos dias de hoje.



Figura 1-5 Relé encapsulado tipo PK2.[3]

Antes da crise global de Dezembro de 2008 a fábrica apresentava cerca de três dezenas de linhas de montagem com uma produção próxima 250 milhões de relés anuais.

Sem qualquer dúvida que esta unidade fabril que emprega directamente mais de um milhar de trabalhadores e indirectamente muitos mais, é uma dos principais exportadores tecnológicos do Alentejo e contribuiu/contribui significativamente para a prosperidade da região e comércio externo nacional.

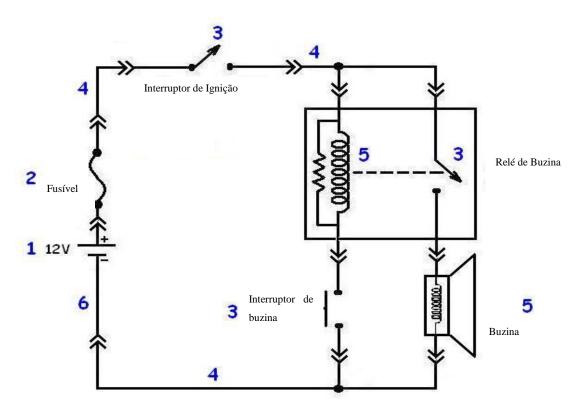
1.4. Objectivo

Como referido no capítulo 1.1, tendo em conta o desafio das especificações/condições exigidas aos contactos de um relé, reveste-se de todo o interesse para a empresa uma análise mais detalhada das diferentes soluções apresentadas pelos vários fornecedores dos mesmos. Este estudo vai debruçar-se sobre essas mesmas propostas, mais concretamente sobre o material da superfície desses contactos, desde a sua composição, distribuição e até à morfologia. De entre vários fornecedores possíveis foram escolhidos dois, um com o qual a empresa está mais habituada a trabalhar, outro com o qual já teve maiores relações comerciais (Tanaka e Maruzen).

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Principais Aplicações do Relé Automotivo

Como descrito em 1.3, a fábrica de Évora produz essencialmente relés com especificações para aplicação na indústria automóvel (ver ex. na fig. 2-1). É de todo conveniente entender os diferentes tipos de solicitações a que estes possam estar sujeitos, pois estas condicionam as exigências feitas aos contactos e consequentemente ao seu material.



- 1 -Fonte de Alimentação Bateria
- 2- Protecção de circuito Fusível
- 3 -Dispositivo de controlo Interruptor de ignição, buzina e contactos do relé de buzina
- 4 -Caminho da corrente Cablagem
- 5 Carga eléctrica Bobina da buzina e bobina do relé da buzina
- 6 -Massa Cabo a ligar ao terminal negativo da bateria

Figura 2-1 Simplificação do circuito de uma buzina automóvel.

Comece-se por relembrar que todos os circuitos eléctricos existentes num veículo motorizado são de corrente contínua (DC), visto esta ser gerada da rotação do veio do motor (energia química -> energia mecânica -> energia eléctrica -> aplicação) por intermédio de um alternador imediatamente acoplado com

um rectificador e um regulador de tensão (sem estes últimos teríamos corrente alterna - AC). De certa forma este facto simplifica a análise de circuitos automóveis e consequentemente este capítulo do estudo. Assim sendo pode-se dividir os diferentes tipos de circuitos eléctricos num automóvel em três tipos simples: Circuitos Resistivos, Indutivos e Capacitivos.

2.1.1. Circuito Resistivo



Figura 2-2 Curva corrente-tempo de um circuito puramente resistivo. [3]

Um circuito resistivo, por ex. aquecedores (banco, vidro, ar), apresenta aquilo a que se pode chamar uma curva rectangular de corrente (veja-se a fig. 2-2). Esta atinge imediatamente o valor nominal (sem sobrecarga), continua neste e passa imediatamente a zero quando o circuito comutado é desactivado. Refira-se que este tipo de circuitos implica características menos exigentes nos contactos para o conjunto das aplicações possíveis.

2.1.2. Circuito Capacitivo

Corrente

Figura 2-3 Curva corrente-tempo de um circuito capacitivo. [3]m

Um circuito capacitivo², por ex. lâmpadas (lâmpadas), módulos electrónicos (por ex.ABS), apresenta também como curva típica uma curva maioritariamente rectangular, mas com uma importante excepção; na comutação inicial do circuito, existe um pico de corrente que muitas das vezes pode atingir um fluxo dez vezes maior que o valor exigido pelo nominal de corrente, por um período que pode ir até às dezenas de milissegundos e isto devido ao acumular de cargas inicial típico destes circuitos (veja-se a fig. 2-3). Esta será uma das características que condicionará os contactos a aplicar em situações maioritariamente capacitivas (fluxo de corrente inicial muito elevado).

_

² Como estamos a falar de circuitos DC, um circuito puramente capacitivo, uma vez carregado, ficaria aberto. Evidentemente que aqui entende-se capacitivo como um circuito RC.

2.1.3. Circuito Indutivo

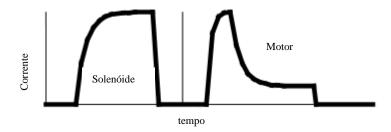


Figura 2-4 Curvas corrente-tempo de um circuito indutivo e de um circuito indutivo com motor. [3]

Um circuito Indutivo, por ex. solenóides (embraiagem, buzina), motores (vidros eléctricos, fecho centralizado), apresenta devido à fem induzida (lei de Lenz³), uma semi-parábola invertida na comutação inicial do circuito com a respectiva subida de corrente relativamente lenta (quando comparada com o fluxo de corrente inicial do caso anterior) seguida pela zona de estabilização comum a todos os casos referidos. É no desactivar do circuito que acontece uma nova exigência característica deste tipo de aplicações. Ao contrário dos outros dois tipos, a corrente não passa a zero de uma forma abrupta, mas em semi-parábola invertida devido à fem induzida contrária (veja-se fig. 2-4). Esta diminuição lenta será a causa principal para ocorrência dum arco eléctrico durante a abertura do contacto. É de notar, que no caso especifico de aplicação a um motor, este comportamento indutivo descrito atrás é adicionado de um pico de corrente inicial bastante elevado, no fundo criando uma corrente inicial dezenas (mesmo centenas) de vezes superior à corrente de funcionamento, somando de certa maneira as exigências de um circuito capacitivo com um indutivo (veja-se novamente a fig. 2.4). Como boa parte das aplicações automóveis implica o accionamento de motores eléctricos, muitas das vezes quando se efectua o estudo deste tipo de circuitos (indutivos), estuda-se o mais exigente, o circuito indutivo com pico de corrente de arranque (motor).

2.2. **Tipos de Contacto**

Os contactos alvo do estudo, de entre uma classificação geral dos contactos e interruptores, pertencem ao grupo dos contactos fechado - aberto⁴. Sem entrar em muitos detalhes de carácter eléctrico e de projecto de circuitos, interessa aqui enumerar os principais tipos de funcionamento dos contactos num circuito de relé. Estes são sem dúvida os mais simples, mas também são a base de construção de outro tipo de relés mais complexos. É de referir que nos meados do séc. passado, os relés eram usados em computadores para efectuarem operações lógicas e logo daqui se pode inferir o grau de complexidade que o encadeamento de vários contactos pode exibir (até um passado recente, os relés electromecânicos eram usados em automação industrial).

³ O sentido da corrente é o oposto da variação do campo magnético que lhe deu origem. A corrente que percorrer a espira gera um campo magnético que por sua vez induz uma corrente oposta á inicial (ao ligar, ao desligar acontece o contrário)

As categorias básicas são: Contacto fechado - aberto; Contactos deslizantes; Contactos fixos e Contactos desmontáveis.

2.2.1. NO



Figura 2-5 Contacto NO . [4]

Contactos "Normaly Open" (NO), também conhecidos como contactos "frontais", são talvez os mais simples e comuns. A mola de armação mantém o contacto aberto, quando a força desta é vencida pelo campo, o contacto fecha (fig. 2-5).

2.2.2. NC

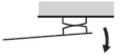


Figura 2-6 Contacto NC . [4]

Contactos "Normaly Closed" (NC), também conhecidos por contactos "contrários", apresentam um funcionamento inverso ao anterior. A mola de armação mantém o contacto fechado e o campo fórça a abertura deste (fig. 2-6).

2.2.3. BBM

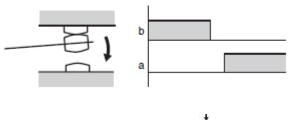


Figura 2-7 Contacto BBM 📑 . [4]

Contactos "Breake Before Make" (BBM), conhecidos como contactos de transferência com circuito aberto, apresentam um estado relaxado (só com a armação da mola) em que fecham um dado circuito (b na figura). Quando o campo vence a força da mola, dá-se a transferência do bi-contacto para um segundo circuito (a na figura) com interrupção momentânea durante um período intermédio (não fecha nem *a* nem *b*) ou seja, com desactivação total intermédia (fig. 2-7).

2.2.4. MBB

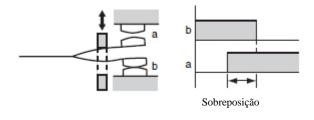


Figura 2-8Contacto MBB 1. [4]

Contactos "Make Before Breake" (MBB), também conhecidos como contactos de sobreposição (ou curto-circuitados) apresentam um funcionamento semelhante ao anterior mas com uma importante alteração. Neste caso não há um período de circuito aberto, mas sim um período em que ambos os circuitos estão em funcionamento ou seja, com activação simultânea intermédia (fig. 2-8).

2.3. Os Contactos

O contacto com forma de rebite (do inglês "rivet") apresenta não só a geometria principal usada neste estudo mas também um dos mais usados em relés electromecânicos (veja-se fig. 2-9). Contudo outras geometrias existem e são também comuns, por ex. uma geometria tipo "botão" (no fundo um "rebite" mas sem grande altura) ou uma geometria em banda (tira) podendo contudo a sua estrutura ser em tudo semelhante ao do alvo concreto deste estudo.

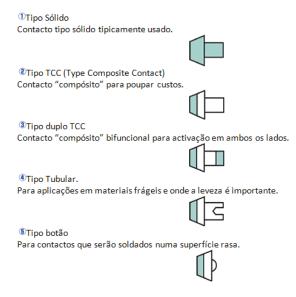


Figura 2-9 Diferentes tipos de contacto. [5]

Do ponto de vista exclusivo do rendimento eléctrico, a principal característica de uma material a ser aplicado na construção destes contactos, seria a condutividade eléctrica. Quanto mais elevada, menor

seriam as perdas no circuito a comutar. Como é sabido, à temperatura ambiente⁵, a classe de materiais clássicos com maior condutividade são os metais. De entre estes destacam-se alguns com particular interesse neste tipo de aplicações. O cobre, que apresenta uma muito boa relação preço - condutividade. A prata, o metal com maior condutividade eléctrica e térmica (mas cerca de nove vezes mais cara que o cobre⁶). O alumínio, que embora tenha quase apenas metade da condutividade do cobre, custa três vezes menos (e tem melhor condutividade especifica) mas apresenta problemas relativos à oxidação (oxidação muito fácil e o seu óxido é um mau condutor). O ouro, com uma relação preço – condutividade eléctrica elevadíssima, que é utilizado para aplicações específicas em ambiente muito corrosivos.

Dito isto, e excluindo à partida ambientes muito corrosivos, seriamos levados a pensar num contacto integralmente em cobre (o alumínio seria mais barato mas traria consigo problemas adicionais após o período inicial de utilização⁷). Contudo hoje em dia os circuitos eléctricos exigem características apertadas onde a condutividade elevada da prata⁸ a torna muito apetecível. Tal como noutro tipo de aplicações, a solução industrial é construir estes contactos em forma de rebite com o corpo ("bulk" do inglês) em cobre (zona encastrada onde as propriedades mecânicas do cobre são necessárias de forma a fixar o rebite e o fluxo eléctrico é menos exigente⁹) e uma pequena coroa fundamentalmente em prata (zona de elevada exigência de características eléctricas) como se poderá observar na figura seguinte (2-10).



Figura 2-10 Tipo de contacto (TCC- fig. 2.9) mais usado neste estudo. A dourado escuro o corpo de cobre. A prateado escuro o compósito de Prata na zona mais crítica do contacto (coroa). [3]

⁵ A condutividade é dependente da temperatura. Nos metais ao contrário dos semicondutores à medida que a temperatura aumenta, a condutividade diminui (devido ao aumento da "agitação dos fonões).

⁶ Dados London Metal Exange de Novembro de 2010

⁷ Película óxida isolante, possível desgaste excessivo e até fluência.

⁸ E não só... Por ex., maior resistência à soldadura dinâmica (muito importante nestes contactos)

⁹ Na medida que está mais uniformemente distribuído e é mais previsível.

2.3.1. A Resistência¹⁰ no Contacto

Quando os contactos estão fechados (a corrente circula), a área real que está a conduzir corrente é apenas uma pequena proporção da área total da superfície de contacto (veja-se fig. 2-11 e 2-12). As partes que efectivamente contactam podem ser de metal (e boas condutoras) ou de materiais menos bons condutores provenientes de filmes ou até de impurezas existentes na superfície nesse momento¹¹. Como é também sabido, a área de contacto depende da força com que os contactos são pressionados um contra o outro (força de fecho). Estas são as razões pela qual a resistência efectiva do contacto é superior à resistência do próprio metal constituinte¹² e a razão pela qual a resistência é mais dependente da força de fecho do que da área projectada de contacto.

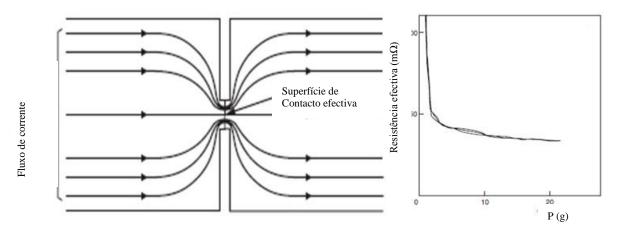


Figura 2-11 À esquerda uma representação teórica do fluxo de corrente na zona de contacto com respectivo aumento de densidade de corrente na zona efectiva de contacto. Á direita a variação da resistência eléctrica com a carga (pressão) aplicada no contacto.

[4]

Ragnar Holm no seu livro¹³ "Electric Contacts: Theory and Aplications" [8] com primeira edição de 1967 relaciona (deriva) a relação entre a resistência efectiva (R), a dureza (H), a resistividade (ρ) e a força de contacto (P).

$$R = \frac{\rho}{2} \sqrt{\frac{\pi H}{P}}.$$

Por causa do relativo reduzido número de pontos em contacto efectivo (e a sua secção relativa, veja-se fig. 2-12), a densidade de corrente (j) nestes pontos é superior à densidade de corrente no circuito e isto irá influenciar e muito o comportamento dos contactos devido ao aumento de temperatura, erosão, soldagem e a sua própria resistência.

11

¹⁰ Tal como a resistividade e condutividade, a resistência é inverso da condutância; neste estudo será utilizado tanto uma como a outra no encadeamento lógico do texto.

¹¹ Como veremos, e no caso particular deste estudo, podemos estar em presença de prata (o metal ideal de contacto) ou dióxido de estanho - índio (o reforço do compósito).

¹² Neste caso a matriz de prata.

¹³ Considerada ainda hoje a "Bíblia" dos contactos.

¹⁴ j=ρE

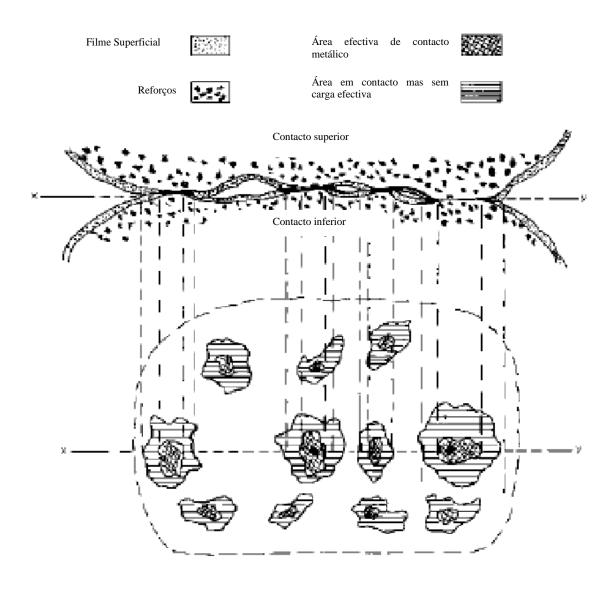


Figura 2-12 Esquema com representação topográfica do contacto efectivo entre duas superfícies metálicas. [6]

A elevada resistência de contacto leva por efeito de Joule ao aumento da temperatura com consequente diminuição da capacidade de condução (metais). Se a força de fecho é aumentada para elevar a área efectiva de contacto e assim reduzir o aumento de temperatura, incrementa-se o desgaste do contacto podendo levar a outros constrangimentos de projecto (maior força, implica maior força da mola de rearme, maior campo, mais potência desenvolvida no próprio relé).

Outros meios de reduzir a resistência é não só utilizar-se materiais que produzem um bom contacto metálico com forças de fecho moderadas (cobre, prata¹⁵), como também projectar sistemas que induzam uma limpeza efectiva da superfície a cada operação.

.

¹⁵ O cobre e a prata são relativamente macios e facilmente deformáveis, logo as forças aplicadas não podem ser muito elevadas. Contudo pode-se aumentar a área de forma a diluir esta força (força por área = tensão)

Como se verá mais à frente, a resistência baixa é particularmente importante em contactos NC, pois estes ficam normalmente fechados durante longos períodos de utilização e logo serão mais susceptíveis a falha por soldagem.

2.4. Diferentes Tipos de Falha do Contacto

Numa abordagem pragmática, do ponto de vista do utilizador - consumidor indirecto de um relé (e consequentemente do seu contacto), a falha de um relé pode ser em todo revista com o adágio de que "um veículo automóvel com dez anos apresenta muitos problemas eléctricos". É a luz sinalizadora que está sempre acesa (contacto NO "preso"), o limpa vidros que interrompe o ciclo "sem explicação" (MBB), o vidro eléctrico que já não desce, etc. Muitas das vezes estes problemas eléctricos devem-se a deficiências no funcionamento de um relé e é pertinente afirmar que este pode falhar devido a outros factores sem ser a degradação dos seus contactos (enrolamento curto-circuitado por ex.), mas essas situações saem fora do âmbito deste estudo e normalmente são devidas a más aplicações.

É importante aqui referir que todos os relés têm um tempo de vida específico no qual devem executar a sua função sem falhas. Acrescente-se, que mesmo depois de ultrapassado o tempo de vida para o qual o relé foi projectado, muito raramente apresenta uma falha catastrófica. Na verdade, as suas características de operação vão-se deteriorando muito lentamente, no fundo convidando indirectamente o consumidor a uma utilização muito para além do tempo de vida projectado (o dobro do tempo ou mais). Finalmente é importante notar que todos os circuitos de importância vital (segurança) num veículo automóvel estão projectados para que num caso de falha de um relé (ou de qualquer outro componente eléctrico desse circuito) esta ocorra sem prejuízo de maior para a segurança (por ex. a direcção assistida não falha bloqueando a direcção, quando muito perde-se a assistência).

Em parte, muito do que foi acima referido pode-se denominar como efeitos macroscópicos do comportamento do contacto de um relé e como consequência é importante entender os tipos principais de falhas neste.

2.4.1. Colagem

É um tipo de falha que pode ocorrer normalmente em contactos novos e limpos de baixa dureza. Os contactos podem não abrir facilmente mas não estão soldados ou presos mecanicamente.

Para evitar esta situação pode-se eventualmente permitir que algum pó, restante do processo de fabrico, seja retido na superfície do contacto ou, no próprio projecto, usar-se uma força de abertura suficiente para efectuar a eventual descolagem no período de vida inicial.

2.4.2. Soldagem

A superfície do contacto e as regiões limítrofes ficam fundidas em conjunto dificultando ou mesmo bloqueando o funcionamento do contacto (veja-se fig. 2-13).

Este tipo de falha, numa utilização regular do relé (segundo as suas especificações), é o resultado normalmente de um grande fluxo de corrente inicial típico de aplicações capacitivas ou com motores.

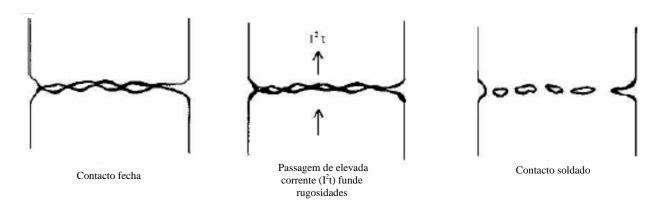


Figura 2-13 Esquema evolutivo do processo de soldadura de um contacto fechado. [6]

O contacto fecha, a densidade de corrente nas zonas efectivas de contacto é elevada e suficiente para fundir localmente o material, levando à união efectiva dos contactos. Este tipo de efeito é conhecido por soldagem estática; a soldagem dinâmica será abordada mais à frente pois envolve a formação de um arco eléctrico.

2.4.3. Bloqueio

O bloqueio mecânico ocorre como resultado do desgaste do próprio contacto e da transferência de materiais entre superfícies do mesmo. O contacto fica preso mecanicamente, dificultando a sua abertura e podendo mesmo bloquear.

2.4.4. Transferência

A transferência, referida no parágrafo anterior, é o resultado do arco eléctrico criado (durante o fecho ou a abertura) sendo também afectada pelo aquecimento por efeito de Joule.

O material de um dos contactos é transferido para o outro no qual se deposita (fazendo um "cone" no local para onde foi projectado e deixando uma "taça"na sua origem). O material pode mesmo de seguida voltar a ser transferido para o seu contacto original mas já daí resultam morfologias mais complexas.

2.4.5. Arco

Hoje em dia é sabido que a denominação de terminal anódico/catódico pode não ser uma definição precisa pois consoante o modo de funcionamento de um dispositivo este pode ser uma coisa ou outra¹⁶. Na indústria contudo usa-se esta terminologia para distinguir o terminal positivo (Ânodo) do negativo (Cátodo) e consoante o arco eléctrico é proveniente de um lado ou do outro denomina-se arco anódico ou catódico.

Interessa aqui referir, que como noutros fenómenos que envolvem arcos eléctricos, este é para todos os efeitos práticos uma situação pontual muito destrutiva. Não só a temperatura do arco é de alguns milhares de graus, suficiente para fundir (e mesmo sublimar) qualquer dos constituintes do contacto, mas acima de tudo o arco eléctrico acaba por induzir um desgaste mecânico resultante da sua elevada energia cinética (criando uma cratera).

O arco pode ocorrer durante o fecho, saltando do contacto do circuito do relé para o contacto do circuito a comutar (também no relé), mas, de uma forma mais nociva, pode *ocorrer no sentido* contrário durante a abertura (comum em aplicações indutivas).

Arco durante a abertura

Duas superfícies de contacto fechadas transportam corrente, à medida que se afastam (abertura), a área vai diminuído e com isso aumentando o fluxo de corrente por unidade de área (densidade de corrente). Quando os últimos dois pontos de contacto se separam (ou estão prestes a separar-se), a densidade de corrente é suficiente para, por efeito de Joule, derreter localmente a matriz, formando uma ponte de material amolecido. Quando esta ponte rompe, não só reduz a distância efectiva dos contactos, como produz uma nuvem de material que efectivamente aumenta a permeabilidade eléctrica do meio (ar), permitindo a formação do arco eléctrico (veja-se fig. 2-14).

_

¹⁶ Num dispositivo que consome energia o ânodo é positivo; contudo, até o próprio dispositivo, se passar a fornecer energia (acontece nas baterias por ex.), o "ânodo" agora é negativo.

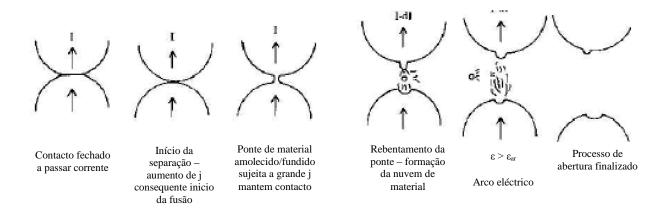


Figura 2-14 Esquema evolutivo da ocorrência de arco eléctrico durante a abertura. [6]

Como já referido, o arco em si tem uma temperatura muitíssimo elevada, mas o seu maior efeito (dano) é cinético ao arrancar material da superfície do contacto. Oliver Lutz et al [9] mostraram que este mecanismo pode não só implicar transferência de material entre contactos como também levar à perda efectiva deste, sublimando directamente (perda de massa efectiva por parte do contacto).

Arco durante o fecho

O arco durante o fecho do circuito, também conhecido por arco dinâmico, resulta de uma condição de operação em que os contactos fecham com uma determinada força e ressaltam. Este "ressaltar" no fundo vai produzir micro - aberturas durante a operação de fecho levando a um efeito semelhante ao descrito no capítulo anterior (veja-se fig. 2-15).

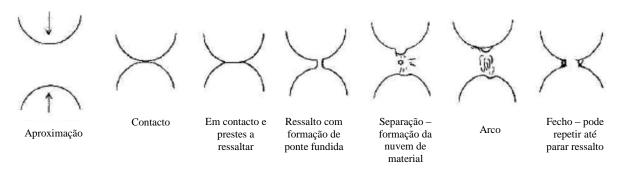


Figura 2-15 Esquema evolutivo ocorrência de arco electrico durante o fecho com ressalto.[6]

A formação de pequenos arcos faz criar uma "poça" de material fundido que irá favorecer a soldagem, uma vez que no final do ressaltar (finda a operação de fecho), o material solidifica numa posição de fecho.

2.5. Minimização de Falhas

Todo o processo de projecto e engenharia de um contacto passa por minimizar e acima de tudo controlar qualquer dos tipos de falha mencionado atrás. Para isso, o tipo, características e condições de aplicação desse relé/contacto são factos muito importantes a pré-estabelecer.

Muitas destas considerações/condicionantes importantes de projecto fogem do âmbito deste estudo uma vez que entram na área de projecto eléctrico, como por exemplo a introdução de circuitos capacitivos no próprio relé de forma a reduzir o arco eléctrico, ou na área de projecto mecânico, onde sem dúvida é importante a determinação exacta da força de fecho e abertura (de forma a vencer micro-soldaduras por ex.).

A área de projecto que interessa efectivamente mais a este estudo é sem dúvida a caracterização dos materiais usados nestes mesmos contactos, pois tudo o que foi referido anteriormente exige certas especificações que uns materiais desempenham melhor do que outros. Já foram referidas as principais considerações neste âmbito; alguns materiais foram já identificados, pelo menos à partida, como sendo os óptimos para certas funções específicas (boa condutividade eléctrica e térmica por ex.), mas como ver-se-á mais à frente, efectivamente ao longo de dezenas de anos a indústria dos relés rumou a uma solução cada vez mais comum nos dias de hoje, uma solução que recorre a materiais compósitos¹⁷.

2.5.1. Interface Cobre Prata

Como referido atrás actualmente a indústria de construção de relés electromecânicos opta por contactos bicompostos com o corpo em cobre (material mais acessível e que cumpre correctamente a sua função nesta zona do contacto) e a coroa em prata. Igualmente, como já referido, a prata tem a maior condutividade tanto térmica (419 W/m.K)¹⁸ como eléctrica de entre os metais, características que favorecem muito a diminuição do efeito de Joule e minimizam a perda de potência no circuito a comutar.

A junção entre o corpo do rebite (fase α -Cu) e a coroa (maioritariamente matriz de prata, β -Ag) ao contrário do que se possa pensar não é uma zona de elevadas exigências durante o período de funcionamento. De entre os metais, o cobre e a prata, são sem dúvida dois dos metais com mais semelhanças de propriedades físicas. O cobre usado no corpo do relé, uma liga do tipo C101xx¹⁹ para aplicações eléctricas de elevada pureza (até 99,98%²⁰) apresenta uma estrutura cristalina cúbica de fases

17

¹⁷ A definição de "material compósito" tem tido várias propostas nas últimas décadas. Neste estudo optou-se simplesmente por denominar a coroa por "compósito" (em vês de liga) porque do ponto de vista de explanação do assunto da dissertação, esta pareceu mais conveniente.

¹⁸ Ver handbook

¹⁹ Nomenclatura da "Copper Development Association" (CDA), C1xxxx Cobres (>99,3%) e ligas de alto teor em Cobre.

²⁰ Fonte CDA

centradas (cfc - cada átomo têm 12 "vizinhos"), isto tal como a prata²¹ e com parâmetros de rede não muito díspares um do outro. Em parte também devido a este facto, os muito importantes (na área da energia interna de rede) coeficientes de expansão térmica linear e volumétrica, são bastante aproximados²². Mesmo numa eventual ligação (interface) química (o que não é o caso), como se pode ver pelo diagrama binário Cu-Ag (veja-se fig.2-16), às temperaturas de funcionamento desta zona do rebite (< 400° C), não há lugar à formação de nenhum eutéctico de baixa temperatura. Por fim, toda a difusão (muito tempo e alta temperatura), quer durante o processo de fabrico, quer durante o período de utilização (devido igualmente aos factores aqui referidos no parágrafo), para além de muitíssimo pouco significativa, não contribuiria para acrescentar qualquer elemento significativo de *stress* mecânico na interface, o que inclui a impossibilidade de formação de fases intermetálicas, tal como se pode comprovar pelo diagrama de equilíbrio para o sistema binário Cu-Ag (veja-se novamente fig.2-16). Todos estes factores conferem uma importante coerência entre a parte inferior da superfície de contacto (matriz de prata) - corpo do rebite (cobre de elevada pureza) e testemunham que estamos sem dúvida perante uma interface física assente numa boa ancoragem mecânica (veja-se fig. 2-17).

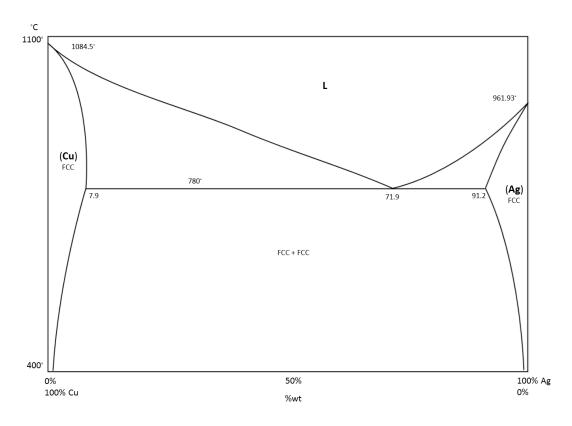


Figura 2-16 Diagrama binário prata cobre. Feito a partir do Metals Handbook, vol 8, 8 th Ed., 1973, ASM, USA.

_

²¹ Cobre, a prata e o ouro estão todos no mesmo grupo da tabela periódica pela ordem referida.

²² Coeficiente de expansão térmica a 20°C: Cu - linear 17E-6 C⁻¹, Volumétrico 51E-6 C⁻¹; Ag - linear 18E-6 C⁻¹, Volumétrico 54E-6 C⁻¹.



Figura 2-17 Interface maioritariamente mecânica de cobre puro/compósito de matriz de prata onde não se vislumbra qualquer região de interdifusão. Imagem obtida com MO Leica do DCM.

Referente ainda a esta zona do contacto, existem contudo constrangimentos ligados à geometria de fabrico deste que têm importância ao longo do tempo de vida do relé. À medida que a coroa de contacto se vai desgastando, se não houver uma uniforme espessura da coroa ao longo do topo do rebite, poderá dar-se a situação prematura²³ de numa dada região (possivelmente numa extremidade) o contacto estar a ser efectuado pelo cobre e já não pelo compósito de prata. Ora esta ocorrência irá degradar imediatamente as características do contacto, alterando a condutividade e a temperatura de funcionamento do mesmo com todas as implicações dai advenientes²⁴.

2.5.2. Contacto de matriz de Prata

Depois de abordada a pouco problemática junção entre o cobre e a prata referente à parte inferior da coroa de contacto, ir-nos-emos dedicar à outra extremidade da coroa, a superfície de contacto, que irá milhares de vezes fechar e abrir durante o seu tempo de vida.

Como já referido a prata é o material escolhido pela indústria principalmente pelas suas características condutivas, contudo a escolha da prata por estes motivos traz consigo outros problemas. De entre eles, a relativa pouca dureza desta e consequente fraca resistência ao desgaste mecânico reveste-se de particular importância no que toca ao tempo de vida do contacto. Igualmente a temperatura de fusão da prata, embora acima dos 1200 K²⁵, encontra-se bem abaixo das temperaturas possíveis do arco eléctrico, bem dentro da temperatura de amolecimento atingidas por efeito de Joule quando a densidade de corrente é

²³ Normalmente, durante o período de vida do relé, o contacto é projectado para uma determinada taxa de desgaste da coroa. O desgaste completo da coroa (chegar ao cobre), numa situação ideal, é calcula do para acontecer muito para além do tempo de vida do relé.

²⁴ Por ex: O Cu puro (como é o caso) apresenta uma menor resistência à soldadura dinâmica que a Ag pura.

²⁵Prata 100% pura, P_f ~ 962° C, Sargent-Welch Scientific Company.

muito elevada numa zona reduzida de contacto efectivo. Igualmente, as mais baixas propriedades mecânicas a mais altas temperaturas, não contribuem para uma suficiente resistência ao desgaste, importante, para resistir, por exemplo, ao impacto dos arcos eléctricos.

Desde aproximadamente os anos 70 a possível solução encontrada para minimizar este problema foi o recurso àquilo que a indústria chama de uma liga de prata com inclusões de dióxido de estanho²⁶ mas que neste estudo vamos denominar, por conveniência, de compósito de matriz de prata e reforço de partículas de dióxido de estanho. Como grande parte dos MMC (compósitos de matriz metálica), esta combinação procura conjugar a elevada ductilidade e condutividade (térmica e eléctrica) da matriz metálica com a elevada dureza, refractividade e baixa expansão térmica dos reforços cerâmicos.

Como muita das vezes acontece em I&D, inicialmente os possíveis processos de fabrico não eram economicamente viáveis à larga escala, mas a partir do início da última década do séc. passado estes foram simplificados.

Devido à necessidade de uma microestrutura homogénea (favorece a resistência à erosão), e finamente distribuída dos óxidos (favorece a resistência à soldadura), normalmente utiliza-se o método de oxidação interna²⁷ ou o da precipitação por redução química²⁸. Apesar do relativo elevado custo energético, suspeita-se que os dois fornecedores recorram ao primeiro método para fabrico do compósito (oxidação interna), este resume-se fundamentalmente ao sistema Ag/SnO₂ e recorre ao In (preço mais elevado) tanto por necessidade de fabrico²⁹ como também por este ter um efeito positivo no comportamento de comutação dos contactos (até uma ~4% wt). O In pode mesmo vir a funcionar como dopante³⁰, melhorando desta forma a condutividade do reforço. Assim, o MMC produzido exibe uma microestrutura fina, com elevada resistência mecânica, mesmo a temperaturas relativamente altas, e uma elevada condutividade.

 $^{^{26}}$ Até aos anos 90 do sec. passado as "inclusões" eram maioritariamente de monóxido de cadmio (CdO). A toxicidade dos vapores de Cd (durante o fabrico) obrigou a indústria a procurar substitutos, o SnO₂ na maior parte dos casos.

²⁷ Neste método a formação do reforço (SnO₂) ocorre aquando da atomização da liga fundida numa atmosfera com supressão de oxidação externa (sem este ultimo passo ocorreria passivação da coroa) por intermédio de uma pressão parcial de oxigénio e temperatura precisa e conseguem-se produzir reforços com apenas 1 nm de diâmetro. [10]

²⁸ Por contraste com o método anterior, aqui os componentes são precipitados de uma solução iónica e consoante o método específico de redução (completa precipitação de todos os elementos ou a precipitação da prata no estanho), a distribuição e tamanho das partículas está muito dependente da cinética de reacção (no primeiro caso) ou do tamanho das partículas de germinação (Sn no segundo caso) e como tal este método requer um elevadíssimo controlo do processo de fabrico para obtenção de homogeneidade (distribuição e tamanho de reforço). [10]

²⁹ Durante esta etapa actua como um catalisador, aumentando o rendimento da oxidação do estanho (sem o In a oxidação do estanho não era completa) [9] e [10]

³⁰ ITO (Indiun Tin Oxide) Óxido de Índio (III), In₂O₃, dopado com Sn, utilizado em filmes transparentes condutores por ex.. Tal como outros óxidos cerâmicos, o In₂O₃ é muito refractário (T_f 1910 °C). Concretamente nesta situação pode dar-se o contrário, SnO₂ dopado com In.

O reforço, ou seja, o dióxido de estanho (SnO₂, antigo óxido de estanho IV) é um semicondutor (condutividade entre E-6 e E5 S/m) do tipo n com deficiência de oxigénio³¹ e estrutura tetragonal (estrutura tipo anti-Frenkel³²). Este apresenta uma temperatura de fusão superior à da prata na ordem dos 1903 K (1630°C), uma temperatura de sublimação inferior de cerca de 2073-2173 K (1800-1900°C)³³ e, como óxido cerâmico, apresenta coeficientes de expansão térmica inferiores à da matriz metálica.

É neste último ponto, os díspares coeficientes de expansão térmica entre a matriz e o reforço³⁴, que grande parte dos problemas inerentes deste compósito se tornam pertinentes. Esta variação comportamental dos diferentes materiais resulta num *stress* térmico residual do processo de fabrico e depende directamente da disposição, tamanho e forma dos reforços cerâmicos na matriz metálica. Factores como este irão sem dúvida afectar a resistência mecânica, condutividade (térmica e eléctrica) e expansão térmica do compósito. É sabido que para uma aplicação geral (que exija propriedades isotrópicas³⁵) a melhor forma de minimizar estes problemas em compósitos de matriz metálica é o de recorrer a uma estrutura fina e uniforme (igualmente distribuída) dos reforços idealmente esferóides na matriz metálica. Igualmente importante para a determinação de todas as propriedades do compósito é a natureza da interface desses mesmos reforços com a matriz. Esta interface pode ser de natureza química, desde uma simples ligação até a formação de uma camada de produtos de reacção (intermetálicos³⁶), ou de natureza mecânica resultante do entrelaçamento físico de cada superfície adjacente (ancoragem mecânica) como é o caso deste compósito.

2.6. Técnicas de Análise

Para caracterizar o melhor possível a coroa de contacto dos diferentes rebites, e assim procurar atingir o objectivo em estudo, recorreu-se a diferentes métodos de análise, cada um especifico ou complementar num dado aspecto.

Para uma análise elementar utilizou-se essencialmente a XRF e SEM-EDS. Para uma análise da distribuição elementar, microestrutura, geometria e dimensão dos óxidos, recorreu-se ao SEM-EDS em conjunto com observações por OM. Para observação comportamental térmica ao longo do aquecimento recorreu-se a ensaios de DTA.

³¹ Usado por exemplo em películas detectoras de gás (CO por ex.).

³² Alguns aniões da rede migram para posições intersticiais deixando lacunas atrás de si. Frenkel (físico Sovietico), estrutura tipo Frenkel, igual mas com catiões.

³³ A temperatura de sublimação da prata é de cerca de 2436 K (2163°C).

³⁴ Típico de MMC.

³⁵ O que não é necessariamente o caso dos contactos...

³⁶ Normalmente mais duros, mas mais frágeis.

| Fundamentos Teóricos

3. Metodologias de Análise

3.1. Preparação metalográfica

Todas as amostras foram preparadas para exame por microscopia (óptica e electrónica), sendo montadas num bloco de resina epóxidica Buehler Epo-Thin ("low viscosity epoxy resine"). Para o polimento manual foi empregue uma bancada de polimento e uma polidora Buehler Metaserv 2000.

Poliu-se as amostras até obtenção de uma superfície plana e espelhada. A sequência de polimento englobou as seguintes etapas: 1ª Lixa de Polimento de SiC 320 mesh com lubrificante de água; 2ª *idem* mas 600 mesh; 3ª *idem* mas 1000 mesh; 4ª *idem* mas 2000 mesh; 5ª Na polidora (pano rotativo), tendo como abrasivo uma suspenção de pó de diamante (Amplex Diamix) com um detergente neutro (10-20% *Teepol* em água destilada) como lubrificante³⁷.

3.2. OM

Desde a invenção em 1590 do microscópio composto³⁸ pelo holandês Zacharias Janssen que este instrumento se tornou progressivamente incontornável em muitas áreas da investigação científica. Como o nome da técnica indica, está-se perante um instrumento que opera no visível recorrendo a lentes ópticas amplificadoras que canalizam a luz para o detector, o olho humano. Como tal, e apesar de grandes desenvolvimentos e melhorias tanto no campo tecnológico como no das técnicas³⁹, está limitada pela própria natureza do nosso "sensor" humano. Contudo, dado ser uma técnica de rápida execução (eficiente), custos muito reduzidos relativos (a outras técnicas) e muito pouco intrusiva, é sem dúvida a mais usada na indústria e numa primeira fase, na própria investigação científica.

Neste estudo recorreu-se essencialmente ao microscópio óptico Leica DMI 5000 M existente no CENIMAT/i3N (FCT-UNL) com objectivas de 5x a 100x que permite a captura de imagens com câmara digital associada ao *software* LAS V2.6..

3.3. XRF

A análise de fluorescência de raios-X é baseada no facto de os elementos químicos quando sujeitos a uma excitação apropriada emitirem radiação característica. A emissão de uma linha característica no espectro pode ser induzida por um feixe de raios X proveniente de um tubo de raios-X ou de outra fonte de radiação apropriada.

³⁷ A título de esclarecimento, evidencia-se que as amostras não foram sujeitas a um processo de contrastação.

³⁸ Associação de duas ou mais lentes ampliadoras.

³⁹ Como por ex. o prémio Nobel atribuído a Fritz Zernike 1953 pela aplicação da iluminação com contraste de fase à MO.

Quando um fotão X suficientemente energético interage com o átomo, vários fenómenos se desencadeiam. A interacção que é usada para a análise XRF é aquela que envolve a transferência de energia entre o fotão da radiação incidente para um dos electrões do átomo resultando dai a sua ejecção. Como consequência no átomo ionizado e instável, dá-se lugar a uma redistribuição dos electrões, ocorrendo a transição de electrões de uma camada exterior (nível de energia mais elevado), para uma camada interior (nível de energia mais baixo) até que o átomo regresse a um estado fundamental. Cada transferência de electrões, por ex. do nível L para o nível K, representa uma perda de energia potencial do átomo. Esta energia reaparece como um fotão cuja energia é a diferença entre as energias características de cada camada (L e K no ex.). Cada elemento tem a sua energia característica (veja-se fig. 3.2) específica, este fenómeno é denominado efeito fotoeléctrico, e é fundamental para a espectrometria XRF.

A diferença principal para outras técnicas igualmente dependentes do efeito fotoeléctrico, é que na XRF é usado um alvo secundário que é excitado pela radiação X inicial (primária). Neste alvo ocorre fluorescência⁴⁰, emitindo radiação X secundária (radiação quase monocromática), que vai ser usada para excitar a amostra (que por sua vez emite a radiação X característica).

No caso particular de um aparelho de μ -XRF (muita das vezes aparelhos portáteis), não é utilizado um alvo secundário, e a amostra é excitada directamente pelo feixe primário. Uma consequência deste último factor vai ser que este tipo de aparelhos terá uma maior incerteza associada devido à radiação de excitação não ser monocromática. Contudo, este tipo de aparelhos tem uma maior precisão quanto à localização exacta do local sobre análise (diâmetro de análise <100 μ m⁴¹) e não têm constrangimentos em relação ao tamanho e forma da amostra a ser analisada (principalmente quando comparado com um aparelho "tradicional" de XRF).

Os aparelhos usados deste tipo (XRF) foram dois; numa fase inicial recorreu-se ao espectrómetro ArtTAX μ -XRF 42 do DCR (FCT-UNL) (veja-se a fig. 3-1) que utiliza um detector EDS, e numa fase mais tardia, ao aparelho Axios XRF 43 do CENIMAT/i3N (FCT-UNL) que recorre a um detector WDS que faz a avaliação da radiação pelo seu comprimento de onda (resultando em quantificações mais precisas).

⁴⁰ Fenómeno de activação (contrariamente à Fosforescência) que envolve a absorção de uma dada energia (fotões ou raios catódicos) e o seu retorno normalmente noutro comprimento de onda. No caso concreto do XRF, e ao contrário da maioria dos casos, a radiação X resultante da fluorescência têm menor comprimento de onda (mais energética).

⁴¹ Comparando com XRF que têm um diâmetro de análise na ordem dos cm.

⁴² Integrado com câmara de CCD e iluminado por LED brancos para observação da área analisada. Área de observação.

⁴³ 4.0 kW, 20-60 kV, 10-125 mA (detecção de Be até U idealmente em amostras em pó ou liquidas)



Figura 3-1 Aparelho de μ-XRF do DCR.

3.4. SEM-EDS⁴⁴

A microscopia electrónica, que tem a sua origem nos anos 30 com os primeiros protótipos feitos na Siemens, conquistou até hoje um lugar de destaque e é uma das principais ferramentas de caracterização de materiais. De entre uma lista de três tipos essenciais de microscópio electrónico⁴⁵, nos dias de hoje existem vários diferentes tipos de aparelhos que nas suas versões mais recentes conjugam as várias técnicas de microscopia num só⁴⁶.

Neste estudo foi usado numa fase preliminar o SEM (Scanning Electron Microscope) do DCM e numa fase mais avançada o SEM da UA visto este ser um aparelho mais novo e com capacidades melhoradas⁴⁷.

O SEM pode ser fundamentalmente descrito pelo processo de obtenção de imagem em resultado da interacção com um feixe acelerado de electrões (da ordem dos 1 a 50 KeV) incidente na amostra⁴⁸ que de seguida, ao interagir com a superfície, induz emissões (electrões e radiação X) que serão captadas por

⁴⁴ Um desenvolvimento mais aprofundado deste capitulo encontra-se em anexo.

⁴⁵ TEM (transmission), SEM (scanning) e REM (reflection – detecta os electrões reflectidos pelas colisões elásticas).

⁴⁶ STEM (scannig transmission), LVEM (low voltage) e suas variantes (SPLEEM), variantes do REM (RHEED, RHELS)

⁴⁷ À altura em que esta parte do trabalho foi efectuado; actualmente existe um aparelho mais recente.

⁴⁸ A amostra tem necessariamente de ser condutora sendo as amostras não condutoras revestidas normalmente com ouro ou carbono.

detectores especializados, posicionados de topo ou lateralmente e processados para um dado tipo de imagem⁴⁹.

3.4.1. Microanálise por SEM-EDS

O feixe de electrões acelerado consegue remover alguns electrões dos níveis internos do átomo do material em observação, esta interacção deixa atrás de si lacunas electrónicas que são preenchidas por electrões de níveis energéticos superiores. Esta transição resulta na emissão de raios-X característicos do elemento. Esta radiação X é exclusiva de cada elemento que a origina, sendo denominada de radiação X característica (veja-se fig. 3-2) podendo ser usada para identificar elementos químicos na região sob observação.

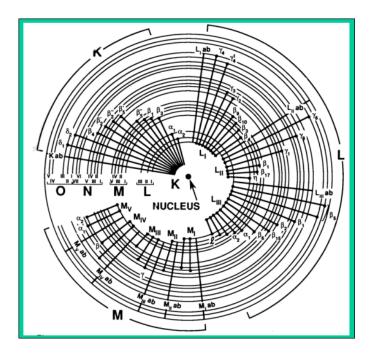


Figura 3-2 Transições electrónicas associadas à radiação X característica.

A análise via EDS é assim uma microanálise química feita através da medição da energia e intensidade da distribuição do sinal de radiação X. É ainda também possível, por intermédio da comparação das intensidades relativas dos picos de radiação, determinar as concentrações relativas de cada amostra.

Este estudo recorre-se de dois equipamentos SEM-EDS; numa fase inicial a um microscópio electrónico de varrimento Zeiss DMS 962⁵⁰ existente no CENIMAT/i3N (FCT-UNL), numa fase mais avançada a um

_

⁴⁹ Em anexo apresenta-se uma descrição do SEM mais detalhada.

⁵⁰ Este equipamento tem módulos SE e BSE acoplados a espectrómetro dispersivo INCAx (EDS) de janela ultra fina. As condições de utilização foram de uma tensão15 kV, 3 A de corrente de filamento e 70 μm de corrente de emissão.

microscópio electrónico de varrimento de ultra elevada resolução HR-FESEM Hitachi SU-70⁵¹ (veja-se fig. 3-3) existente no CICECO (UA).



Figura 3-3 HR-FESEM Hitachi SU-70 da UA.

3.5. DTA

O DTA é uma técnica termoanalítica diferencial em que o material sob estudo e uma amostra inerte de referência são sujeitos a ciclos térmicos simultâneos e idênticos enquanto se regista (termopar associado a voltímetro) qualquer diferença de temperatura entre eles (e não a diferença de calor necessário como no DSC). Esta diferença de temperatura é registada ao longo do tempo e/ou temperatura (termograma) sendo as alterações na amostra, quer exotérmicas, quer endotérmicas, detectadas em relação á referência (Al₂O₃). Assim a curva de DTA fornece dados relativos às transformações de fase, por ex. (durante o aumento de temperatura) transformações no estado sólido ou mudanças de estado, entre outras transformações, como a cristalização, e a transição vítrea. Estas transformações aparecem na curva sob a forma de picos exotérmicos (evidentes ou ligeiros) ou vales endotérmicos, a sua área correspondente é a entalpia (H), não sendo esta afectada pala capacidade calorífica da amostra.

Para a realização desta análise recorreu-se a um aparelho de DTA do DMTP (INETI) com amostra de referência de AL_2O_3 e com as amostras sujeitas a uma atmosfera de débito constante de Ar.

⁵¹ Este equipamento tinha módulos SE e BSE acoplados a espectrómetro QUANTAX 400 (EDS). As condições de utilização foram de uma tensão15 kV, 3 A de corrente de filamento e 70 μm de corrente de emissão.

Metodologias de Análise

4. Resultados e Discussão

4.1. Geometria dos Contactos

A geometria e conformação dos dois materiais constituintes em contactos bicompostos (compósito de matriz de prata e liga de cobre), embora pouco problemática do ponto de vista da ciência dos materiais, são de significativa importância não só por motivos de projecto (dimensões) mas muito em particular, pela geometria da interface entre o compósito e o cobre do corpo do contacto.

Interessa saber que a geometria e forma final desta zona (interface) são obtidas após um processo final de oxidação interna e formação do compósito da coroa seguido de prensagem (com possível injecção) condicionada aos requisitos dimensionais da peça. Uma vez estabelecida a ligação física-mecânica da interface, como em muitos processos de fabrico, procura-se uniformidade e mais particularmente neste caso, uma determinada geometria de forma a evitar problemas como os referidos na sub-secção 2.5.1.

Na figura 4-1 referente à peça do fabricante Maruzen, pode-se observar que não existem problemas com a geometria da interface (como os referidos em 2.5.1) embora aparentemente exista uma assimetria razoável nos bordos da peça mas tal deve-se a um corte transversal (neste caso um desbaste) não exactamente coincidente com um o diâmetro da peça, no entanto, pode-se considerar, aproximadamente, como um disco circular.

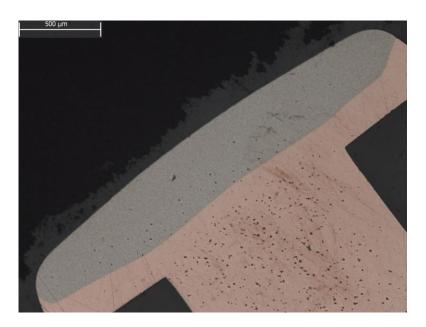


Figura 4-1 Maruzen; MO 5x, geometria global da coroa.

Na figura 4-2, outra peça do mesmo fabricante, consegue-se notar, de uma forma mais evidente do que na figura 4-1, que a prensagem desta produziu uma interface mais irregular (ondulação na interface com

adelgaçamento da coroa no centro de peça) do que o outro fabricante (Tanaka) como se verá mais à frente (figura 4-3). Este facto não é necessariamente negativo, desde que cumpra os requisitos do projecto.

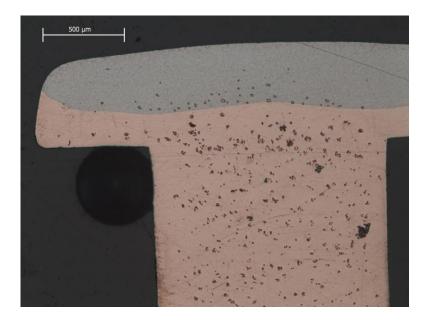


Figura 4-2 Maruzen; MO 5x, geometria central da coroa.

A figura 4-3 apresenta o corte transversal de uma peça referente ao fabricante Tanaka; consegue-se nesta imagem vislumbrar as linhas de fluxo de distribuição do material compósito prensado (possivelmente também injectado) a partir muito possivelmente de um ponto central.

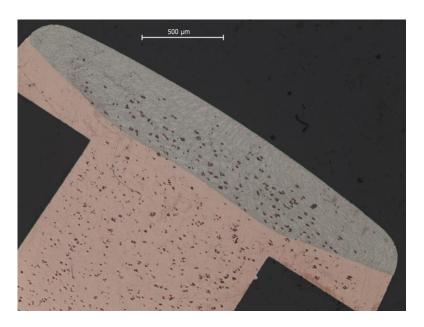


Figura 4-3 Tanaka 21; MO 5x, geometria global da coroa.

A figura 4-4 é de uma peça Tanaka do mesmo lote mas vista de topo e nesta consegue-se ter uma boa visão da distribuição radial do compósito na zona central do contacto. Uma vez mais, devido a não garantia da horizontalidade (durante a preparação da superfície por desbaste manual), esta, traduziu-se em

assimetrias, como o aparente alongamento da morfologia superficial do lado esquerdo da figura e o efeito oposto do lado contrário.

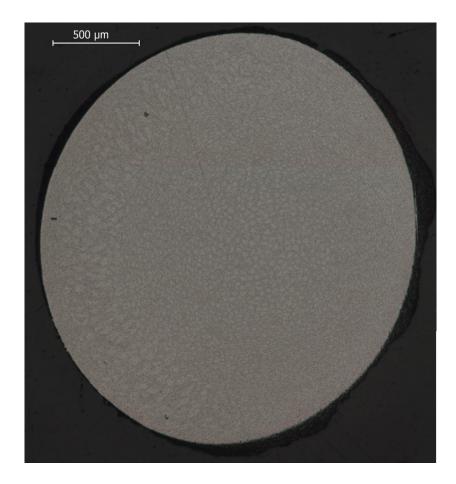


Figura 4-4 Tanaka 21; MO 5x, vista de topo da coroa.

As figuras que se seguem são referentes à peça tipo "prato" do fabricante Tanaka. Como se pode ver pelo corte mais diametral (fig. 4-5), esta apresenta justamente o problema descrito em 2.5.1. Ao longo do período de vida da peça, e devido à discrepante diferença de espessura da coroa (comparar a "asa" esquerda da peça da fig. 4-5 com a "asa" direita), à medida que a coroa se vai desgastando, é óbvio que o cobre substituirá a prata como material de contacto de uma forma prematura no lado direito (da figura).

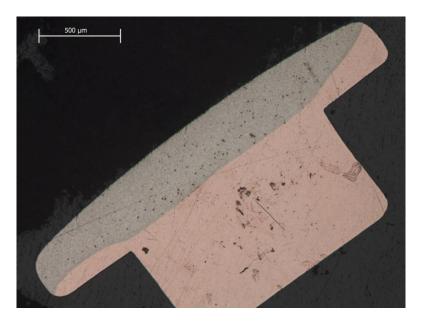


Figura 4-5 Tanaka 17; MO 5x, geometria global da coroa.

De seguida (fig. 4-6), outra peça do mesmo lote, mas com um desbaste mais exterior. Nesta, o problema referido acima repete-se, embora não seja tão evidente, mas, potencialmente, mostra que neste tipo de peça o fabricante Tanaka poderá não ter uma grande uniformidade na produção destes contactos.

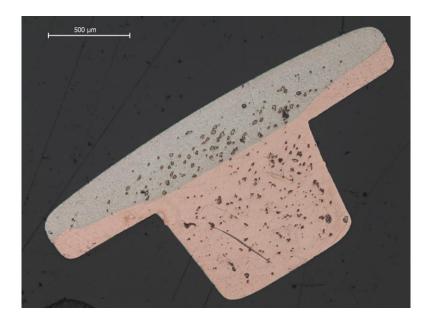


Figura 4-6 Tanaka 17; MO 5x, geometria global da coroa, corte mais exterior.

4.2. Distribuição e Composição dos constituintes

A distribuição dos elementos constituintes da coroa de contacto é um dos principais alvos em estudo nesta dissertação e como introduzido em 2.5.2 reveste-se de particular importância.

Como já observado em 4.1 (MO), embora por parte da peça Tanaka 21 exista notoriamente uma orientação das partículas seguindo o fluxo inicial de (possível) injecção, todas as amostras exibem um padrão uniforme de distribuição, apresentando assim uma aparente homogeneidade dos reforços.

Tendo presente este último factor, uma análise da distribuição elementar superficial foi efectuada de uma forma complementar com observações por SEM-EDS (incluindo análises de imagem recorrendo ao *software* Image-J), μXRF e XRF.

4.2.1. μXRF e XRF

Em diferentes alturas do estudo foram usadas diferentes técnicas de análise elementar XRF; numa fase inicial recorreu-se ao departamento de conservação e restauro da UNL e ao seu aparelho de μXRF para a obtenção de uma primeira composição elementar. Esta precedência não foi determinada aleatoriamente pois este aparelho analisa uma área menor da amostra e logo, na prática, requer menos material para análise (o compósito da coroa tem dimensões na ordem das centenas de μm). Como a técnica exige a procura de riscas características especificas de certas transições para a detecção de determinados elementos, ou seja, procura aquilo que lhe é solicitado. Na altura, não era conhecida a possibilidade de existir Bi⁵² (este elemento não era mencionado nos óxidos da ficha do fabricante). Deste modo, este não está incluído nas tabelas que abaixo se apresentam.

Nas tabelas e figura seguintes (quadros 4-1 a 4-3 e fig. 4-7), embora com uma margem de erro analítico elevado (~1,5%), verifica-se que as peças da Maruzen e a Tanaka 21 são directamente concorrentes, sendo a ligeira diferença composicional unicamente que amostra Maruzen tem mais óxido de índio e menos prata (fracção de óxido de In é superior).

A amostra Tanaka 17 não tem óxido de índio mas tem aproximadamente a mesma percentagem de prata. Contudo, como se verá por outros ensaios efectuados, contem trióxido de bismuto (Bi₂O₃).

_

⁵² O Pb tem sido substituído em muitas aplicações por Bi, isto devido a uma baixa toxicidade, especialmente tendo em conta a sua massa específica de 9.78 g/cm³ e de 8,90 g/cm³ para óxido, Bi₂O₃. Apresenta uma fase δ-Bi₂O₃ de média temperatura (722°C) de elevada condutividade (1 Scm⁻¹). Neste caso concreto o Bi aparece aqui resultante do processo de fabrico onde actua como facilitador da 2ª fase, ou seja, a formação e boa distribuição dos reforços de SnO₂. Suspeita-se que também possa contribuir positivamente para um efeito específico pretendido neste tipo de contactos.

Linha	Elemento	[](%)
Sn-Lα	Sn	4,76
In-Lα	In	4,90
Ag-Lα	Ag	90,34

Quadro 4-1 Análise elementar na amostra Maruzen, valores de [] normalizados para 100%.

Linha	Elemento	[](%)
Sn-Lα	Sn	4,77
In-Lα	In	3,60
Ag-La	Ag	91,63

Quadro 4-2 Análise elementar na amostra Tanaka 21, valores de [] normalizados para 100%.

Linha	Elemento	[](%)
Sn-Lα	Sn	10,39
In-Lα	In	0,00
Ag-Lα	Ag	89,61

Quadro 4-3 Análise elementar na amostra Tanaka 17, valores de [] normalizados para 100%.

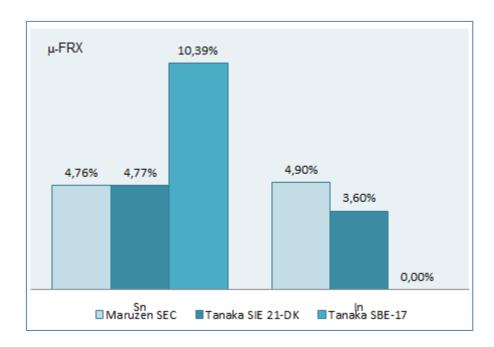


Figura 4-7 % de [] de elementos nas diferentes amostras (100% - \sum % elementos = % Ag); apresentação global de resultados μ XRF.

De seguida se apresentam as tabelas e figura referentes a uma análise XRF feita no CENIMAT/i3N; tendo esta análise sido efectuada após se suspeitar da existência de bismuto nestas amostras⁵³.

Este aparelho de XRF exige maiores quantidades de material para um dado nível de erro quando comparado com o usado anteriormente (µXRF), como tal (e infelizmente), com a quantidade de material disponível na altura em que foi feita esta análise, a margem de erro é da ordem da unidade percentual. Contudo nesta etapa analisou-se tanto a superfície da coroa como a base desta (removeu-se o corpo de Cu) tendo em vista detectar discrepâncias indicadoras de uma possível distribuição não homogénea em profundidade (apesar de aparentemente esta não ser significativa segundo a MO).

Com se vê de seguida (quadros 4-4 a 4-6), tendo em conta a margem de erro (~1 %), não há discrepâncias entre superfície e base da coroa apontando outra vez para uma relativa homogeneidade em profundidade (adicionado ao observado em MO). No que se refere à composição elementar (quadros 4-4 a 4-6 e fig. 4-8), confirma-se que as peças Maruzen e Tanaka 21 são semelhantes na sua composição e que a amostra Tanaka 17 deverá ter vestígios de trióxido de bismuto sendo os reforços maioritariamente (% wt) óxido de estanho.

Elemento	[](%)
Ag	90
In	4
Sn	6

Elemento	[](%)
Ag	88
In	5
Sn	7

Quadro 4-4 Análise elementar por XRF na amostra Maruzen, [] normalizada; esq., área na superfície da amostra; dir., área no verso da amostra (contacto com o cobre).

Elemento	[](%)
Ag	89
In	4
Sn	7

Elemento	[](%)
Ag	88
In	4
Sn	8

Quadro 4-5 Análise elementar por XRF na amostra Tanaka 21, [] normalizada; esq., área na superfície da amostra; dir., área no verso da amostra.

	Elemento	[](%)
1	Ag	87
2	Sn	12
3	Bi	0,7

	Elemento	[](%)
1	Ag	87
2	Sn	12
3	Bi	0,5

Quadro 4-6 Análise elementar por XRF na amostra Tanaka 17, [] normalizada; esq., área na superfície da amostra; dir., área no verso da amostra.

⁵³ Resultado de análises preliminares com EDS.

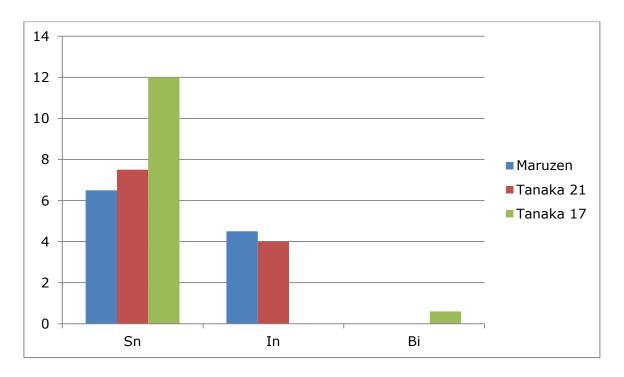


Figura 4-8 % de [] de elementos nas diferentes amostras (100% - ∑%elementos = %Ag); apresentação global de resultados XRF.

4.2.2. Observações de SEM⁵⁴, e análise de imagem, Image-J

A metodologia seguida é a de apresentar na figura a imagem SEM SE de uma dada peça acompanhada da correspondente imagem, convertida para 8 bits com o *software* Image-J (veja-se fig. 4-7 a 4-9).

A branco temos a matriz (Ag) e a preto os óxidos (SnO₂, In₂O₃ e vestígios de Bi₂O₃). As zonas pretas de maior dimensão não são necessariamente indicativas de acumulação, uma vez que as superfícies foram desbastadas (polimento) e podem em parte, tendo em conta a penetração do feixe, ser o vislumbrar dos reforços a outras profundidades. Contudo, partindo do princípio que não houve nenhuma particularidade significativa nos diferentes polimentos efectuados, pode-se usar a superfície global da imagem para efeitos de uma estimativa média (aritmética), e com ela fazer algumas inferências estatísticas⁵⁵.

⁵⁴ Microscópio do CICECO (UA).

⁵⁵ Ou seja, partimos do princípio que os reforços não foram cortados de uma forma preferencial e que as cordas de corte foram efectuadas igualmente a todos os níveis (uns na extremidade outros no meio etc.).

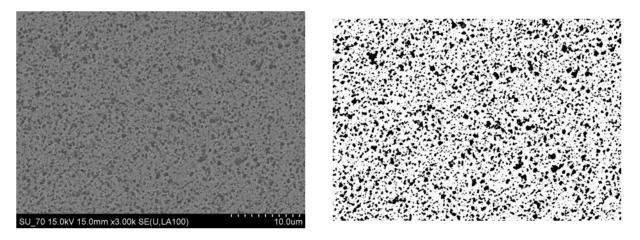


Figura 4-9 Exemplo para a Maruzen do tratamento de imagem; esq. imagem SEM SE (UA); dir. correspondente imagem binária

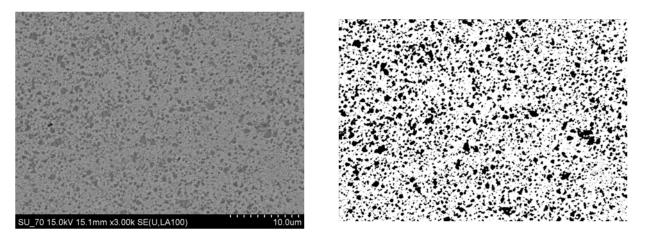


Figura 4-10 Exemplo para a Tanaka 21 do tratamento de imagem; esq. imagem obtida por SEM SE (UA); dir. correspondente imagem binária

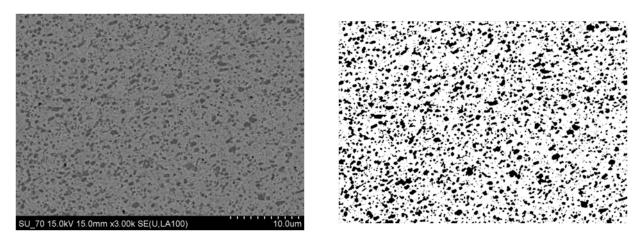


Figura 4-11 Exemplo para a Tanaka 17 do tratamento de imagem; esq. imagem obtida por SEM SE (UA); dir. correspondente imagem binária

Visualmente qualquer das peças apresenta uma razoável distribuição dos óxidos; mesmo assim, talvez a mais equilibrada (dimensão-distribuição), seja a peça da Maruzen.

Fazendo cálculos estereológicos com a imagem binária obteve-se o seguinte quadro de resultados.

Amostra	Tamanho Médio- Reforços [μm]	% Área-Reforços
Maruzen	1,56	22,8
Tanaka 21	1,5	24
Tanaka 17	1,36	21,6

Quadro 4-7 Resultados globais para fracção de área dos reforços, imagem binária 8 bits 1280x826 pixéis; 10 µm ≈ 300 pixéis.

Com este pode-se inferir que a peça com maior tamanho dos reforços é a da Maruzen e, pelo contrário, a peça com uma estrutura mais fina, a Tanaka 17. Esta última é também a que apresenta menor fracção de área (reforços) em contraposição à mais rica em óxidos, a Tanaka 21.

4.2.3. $SEM - EDS^{56}$

Procurando a melhor resolução possível e como tal recorrendo ao detector lateral (SE) do SEM da UA, apresenta-se uma sequência de ampliações das 3 amostras (veja-se fig. 4-12 e 4-13). Na primeira figura foi utilizada uma ampliação baixa tendo em vista uma visão global da superfície (distribuição dos reforços), na segunda figura, tentou-se uma ampliação mais elevada.

A zona cinza clara é a matriz de prata; as zonas escuras são os reforços (menor número atómico⁵⁷), ou seja os óxidos. Observa-se nas imagens igualmente zonas muito escuras no limite dos reforços resultantes do efeito de sombra do relevo (típico deste modo de observação que recorre a um detector lateral). Muitas vezes, estas últimas áreas de sombras são acompanhadas do efeito oposto, zonas de forte detecção, regiões voltadas directamente para o detector e como tal muito mais brilhantes ("queimadas").

Em relação à distribuição dos reforços, no que respeita às de menor ampliação⁵⁸ confirma-se uma razoável dispersão dos reforços em todas elas.

⁵⁶ Microscópio do CICECO (UA).

⁵⁷ Embora o contraste de número atómico seja favorecido por observações em electrões rectrodifundidos (BSE), devido a grande diferença entre a densidade de número atómico entre a matriz (metálica) e os reforços (óxidos), as observações por electrões secundários também conseguem evidenciar estas diferenças de número atómico, correspondendo aos óxidos as regiões menos claras (menor densidade de Z).

⁵⁸ Mesmas condições das efectuadas posteriormente no DCM-FCT (15kV 15mm x 3000)

Já nas imagens de maior ampliação (veja-se fig. 4-13), visto serem imagens SE de elementos relativamente pesados⁵⁹, consegue-se ver nitidamente na amostra Tanaka 17 a existência de um terceiro tipo de reforço, neste caso as partículas mais claras de óxido de bismuto. Nota-se também na generalidade uma tendência maioritariamente equiaxial dos reforços.

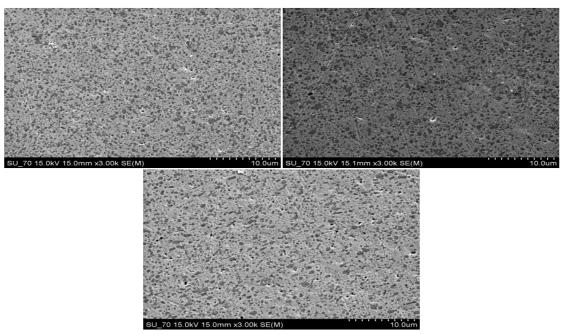


Figura 4-12 SEM (UA) 3000x; esq p/dir, cima p/baixo, Maruzen, Tanaka 21, Tanaka 17

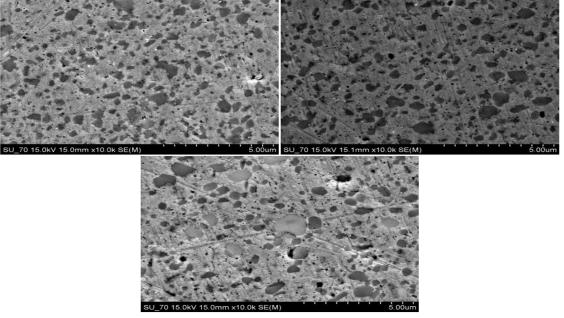


Figura 4-13 SEM (UA) 10000x; esq p/dir, cima p/baixo, Maruzen, Tanaka 21, Tanaka 17

50

⁵⁹ NA 47, 49, 50 e 83; como referido obtém-se imagens de elevado contraste com características semelhantes às normalmente conseguidas para imagens BSE.

Seguidamente apresenta-se imagens SE de maior ampliação acompanhada do respectivo mapeamento por raios X apresentado com contraste de cores para as emissões características seleccionadas (veja-se figuras 4-14 a 4-16).

Ao observar este conjunto de imagens, tem que se ter presente que os picos das radiações correspondentes à prata, índio, estanho, estão (infelizmente) muito sobrepostos⁶⁰. Com isto haverá sempre uma tendência da imagem a mostrar as zonas de transição entre o reforço e a matriz como zonas aparentemente ricas em índio (o elemento intermédio).

Tanto na peça Maruzen como na Tanaka 21, nota-se uma distribuição pouco distinta do índio e do estanho nos reforços. Muitas vezes os reforços ricos em Sn (SnO₂) aparecem aglomerados ao In⁶¹ (In₂O₃); contudo, consegue-se vislumbrar também as sua (possível⁶²) presença individual.

Na amostra Tanaka 17, a que apresenta bismuto, é particularmente interessante observar que a presença deste último é não só distinta (partículas deste óxido bem individualizadas), como o número de reforços é razoavelmente inferior ao de reforços de óxido de estanho; o que de certa forma seria de esperar devido ao respectivo teor⁶³.

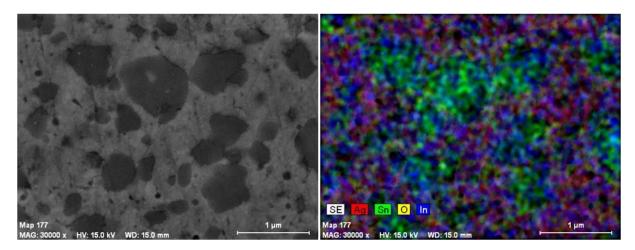
Não esquecendo que qualquer destes elementos adicionados (In/Bi) ao sistema Ag/SnO₂ tem também por função comum catalisar, durante a etapa de fabrico (oxidação interna), a formação *in-situ* do compósito (favorece e proporciona a oxidação "completa" do estanho); esta morfologia da amostra Tanaka 17, testemunha possivemente mais a procura de um determinado efeito específico no contacto do que qualquer efeito pretendido durante o fabrico (no fundo esta amostra é fundamentalmente Ag e Sn com vestígios de Bi).

⁶¹ Relembrando (ver 4.2.1), as % wt dos dois óxidos é muito semelhante para estas duas amostras (~5%).

⁶⁰ Da menor para a maior energia; Ag, In e Sn.

⁶² Pois poderá ser apenas a extremidade de um reforço em profundidade para além da zona de penetração do feixe incidente.

⁶³ Relembrando (ver 4.2.1), % wt $SnO_2 \sim 10-12\%$, $Bi_2O_3 \sim 0.5-1\%$.



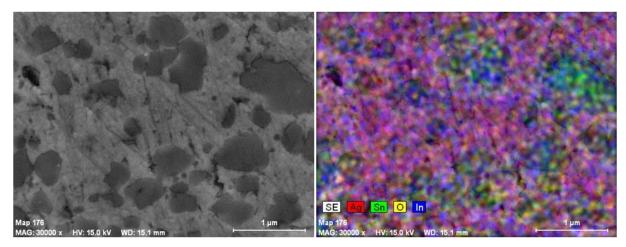


Figura 4-15 SEM-EDS (UA); Imagem SE-SEM e correspondente mapeamento de raios X à esq. para a amostra da Tanaka 21

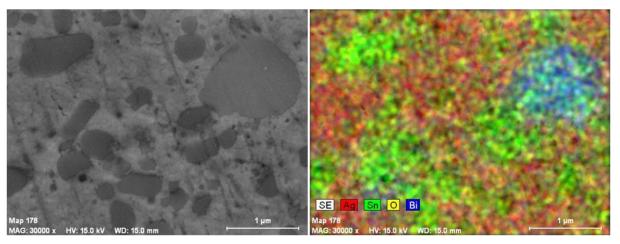


Figura 4-16 SEM-EDS (UA); Imagem SE-SEM e correspondente mapeamento de raios X à esq. para a amostra da Tanaka 17

4.3. Calorimetria

Depois de removido o corpo em cobre sujeitaram-se as amostras a um ciclo térmico de aquecimentoarrefecimento num equipamento de análise térmica, um DTA do DMTP (no ex-INETI).

O diagrama binário prata-estanho⁶⁴ é dominado por três reacções invariantes; um eutéctico ($L \rightarrow \beta Sn + \epsilon Ag$) (Ag_3Sn) a 221°C⁶⁵ para %wt elevadas de estanho; um peritéctico ($L + \zeta Ag \rightarrow \epsilon Ag$) a 480°C (de 24,58 a 52 %wt de Sn) e outro peritéctico ($L + \beta Ag \rightarrow \zeta Ag$) a 724°C (de 12,5 a 21 %wt de Sn). A temperatura de fusão da prata pura (β) é de ~962°C e do estanho puro (β) de ~232°C (há uma fase α do Sn para temperaturas abaixo dos 13°). Contudo, partindo do princípio que estamos em presença de um compósito (não de uma liga) sujeito a oxidação interna durante o seu fabrico, a presença de estanho em solução sólida com prata (não oxidado) deverá ser vestígial, e uma vez que o teor de Sn nunca vai além de 10-12 wt% nas 3 amostras; a hipotética observação nestes ensaios de qualquer destas reacções invariantes seria difícil⁶⁶.

Nas seguintes curvas (veja-se fig. 4-17 e 4-18) pode observar-se a tendência inicial de aumento da tensão (discrepância entre a temperatura da amostra de referencia e a amostra). Esta subida gradual é ligeiramente perturbada por volta dos 100-150°C (variação da capacidade calorífica) e tal deve-se possivelmente à eliminação da humidade (e possíveis resíduos orgânicos) adsorvida pelas amostras.

A inversão do andamento da curva por volta dos 650-700° C pode hipoteticamente justificar-se com a possível interdifusão dos elementos que constituem a matriz de prata e os reforços e eventual formação de fases intermetálicas do sistema Ag-Sn. Evidencia-se aqui o retardar deste fenómeno na amostra que contem mais óxido de estanho e vestígios de óxido de bismuto (amostra Tanaka 17).

A partir ~940°C a matriz está a iniciar a fusão (supostamente, primeiro as zonas da matriz mais ricas em estanho) e esta culmina com os picos invertidos (endotérmicos) muito evidentes entre os 950 - 970°C correspondente à fusão completa da prata.

No percurso inverso, ou seja, no arrefecimento, os picos de solidificação aparecem bem distintos, com a solidificação da maior parte da matriz a estar completa primeiro na peça Maruzen. A maior linearidade das curvas no arrefecimento é muito possivelmente devido a homogeneização da composição da matriz durante o aquecimento.

Todos estes picos, principalmente os de fusão/solidificação da prata, aparecem ligeiramente desfasados entre amostras. Sendo mais notório esse desfasamento aquando da solidificação da matriz. Verifica-se

_

⁶⁴ Ver anexo 7.3.1

⁶⁵ Todos os valores para condições PTN (pressão e temperaturas normais)

⁶⁶ Isto numa hipótese de haver estanho não oxidado (no processo de fabrico) e que para além disso existissem zonas do compósito onde a % wt de estanho relativa seria superior a 12% wt (junto aos reforços por ex.).

também que a amostra da Tanaka 17 é que apresenta menores temperaturas de fusão, este comportamento térmico deverá estar associado ao facto de ser o material com maiores teores de Sn – este elemento afecta de uma forma mais notária, comparativamente a adições de In e Bi, a temperatura *solidus* e *liquidus* da liga (como se pode verificar consultando os respectivos diagramas binários destes elementos com o Ag).Por fim, a área total dos picos não é de todo relevante, uma vez que depende directamente da quantidade de material analisado e este último não foi quantificado.

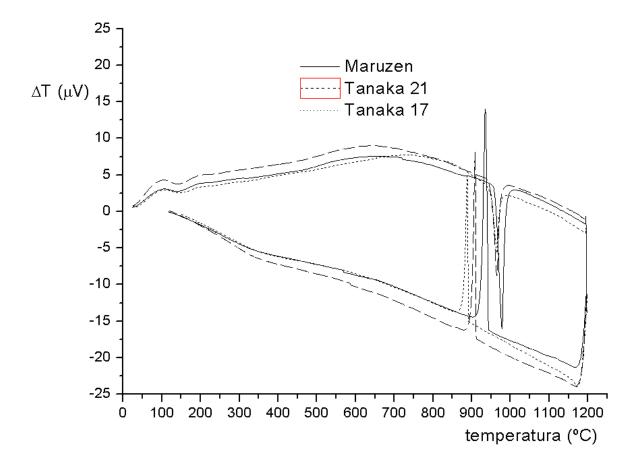


Figura 4-17 DTA das três diferentes coroas (efectuado após remoção do cobre).

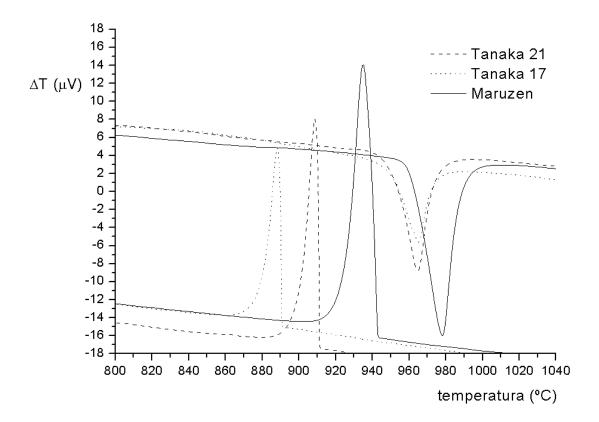


Figura 4-18 Zoom da zona de fusão/solidificação para as três diferentes coroas.

5. Conclusão

5.1. Geometria dos contactos

No que se refere á geometria dos contactos, é importante começar por referir que este estudo não é de todo conclusivo e não poderá fornecer mais do que "alertas" para um futuro estudo mais detalhado uma vez que não era objectivo (neste 1º estudo) nem foram seguidos procedimentos típicos de controlo de qualidade.

Algumas amostras Tanaka 17⁶⁷ observadas apresentam uma clara deficiência na geometria da interface coroa-corpo, todas estas eram provenientes do mesmo lote, o que embora sugerindo a fraca uniformidade de fabrico no que respeita a esta característica, mais não se pode concluir sem uma implementação de um controlo estatístico efectivo.

Teriam de ser recolhidas amostras representativas de vários lotes da mesma peça, e daí sim, após análise dos dados, determinar se o processo de fabrico estaria dentro ou fora de controlo no que toca a esta característica.

Como não é objectivo deste estudo a implementação de técnicas de controlo de qualidade (nem o material fornecido daria para tal⁶⁸), mais não se pode fazer do que sugerir à empresa uma investigação cuidada nessa área no que toca a estas peças.

5.2. Distribuição e composição elementar

Como seria de esperar, num mercado concorrencial razoável, nenhum dos lotes (fornecedor e potencial fornecedor) deste estudo apresentava deficiências grosseiras ao nível da homogeneidade-grau de dispersão da distribuição e dimensão dos reforços na superfície.

As peças Maruzen e Tanaka 21 são nitidamente concorrenciais (destinam-se a aplicações muito semelhantes⁶⁹) e apresentam aparentemente poucas diferenças. A nível da distribuição e fineza dos reforços há (nas peças observadas) uma muito ligeira vantagem para a peça Tanaka 21 com reforços em média ligeiramente mais pequenos e maior quantidade (área superficial) de reforço. Tendo em conta as imagens resultantes do varrimento EDS e composição obtida por XRF; verifica-se que a peça Maruzen deste lote tem ligeiramente maior percentagem de índio que a amostra Tanaka 21 (e consequente menor % de Sn), estando o índio nesta última mais associado aos reforços de estanho. Como a quantidade de prata é sensivelmente a mesma em ambas as peças, a condutividade eléctrica (importante parâmetro do contacto) de ambas deve em tudo ser semelhante (pequenas variações devido à maior fracção de reforço à superfície

⁶⁷ ...e não só, esta anomalia também foi observada, mas com menos incidência, nas outras peças deste estudo.

⁶⁸ Todas as peças provinham de apenas um lote.

⁶⁹ Possivelmente aplicações maioritariamente indutivas.

por parte da peça Tanaka 21 e ligeira vantagem neste parâmetro para a peça Maruzen). Do ponto de vista da resistência à abrasão, arco eléctrico e à soldadura; eventualmente haverá uma pequena potencial vantagem para a peça Tanaka 21 devido à referida ligeira maior refinamento e quantidade superficial dos reforços. Este último factor deverá conceder uma ligeiramente maior estabilidade de comportamento à amostra Tanaka 21 ao longo do seu tempo útil de vida embora a peça Maruzen possivelmente apresente uma condutividade inicial superior.

Contudo as conjecturas acima efectuadas só podem ser convenientemente verificadas mediante um estudo estatístico de diferentes lotes, respectivos ensaios eléctricos e de longevidade (tempo de vida útil do contacto). A suspeitada semelhança de resultados obtidos seria então usada para negociação e obtenção de contractos mais vantajosos com os potenciais fornecedores (Maruzen vs. Tanaka).

No que se refere à amostra Tanaka 17 (amostra tipo prato/botão), esta usa bismuto como substituto do chumbo; apresenta uma menor utilização deste (quando comparado ao In das outras amostras), maior % de concentração de estanho (cerca de 10-12%), é acompanhada por uma estrutura mais fina (reforços) de entre as três peças, mas de menor fracção superficial de reforços. Este último factor induz à previsão de uma maior condutividade eléctrica mas menor resistência ao desgaste de utilização. Contudo estas peças deste lote não parecem destinar-se ao mesmo tipo de aplicações eléctricas que as duas anteriores; logo o factor referido não deve ser tido em comparação directa.

5.3. Calorimetria - DTA

Nas curvas de aquecimento arrefecimento é notório que estamos em presença dos mesmos fenómenos para as três amostras. É possível observar a mudança de andamento (decrescimento) da curva nos 650-700°C e igualmente os picos endotérmicos/exotérmicos de fusão/solidificação. A diferença principal entre amostras reside no adiantamento/desfasamento tanto da zona de inversão de andamento da curva como também dos picos de fusão/solidificação (mesmo em relação ao valor teórico de fusão para a prata) e pode ser justificada tanto pelas ligeiras diferenças % wt de estanho entre as amostras como muito possivelmente pela existência de elementos dopantes como o índio e bismuto em % wt diferentes também.

Neste ensaio a amostra da Maruzen (a que tem ligeiramente mais índio e menos estanho) destaca-se por retardar/adiantar a fusão/solidificação da matriz em relação a ambas amostras da Tanaka. Este factor é à partida indicador de uma melhor resistência térmica ao arco eléctrico, contudo (e repito), um estudo mais controlado e significativo (peças de diferentes lotes do mesmo modelo) seria necessário para ter conclusões definitivas neste campo.

A amostra Tanaka 17 (a que à partida não é concorrencial às mesmas aplicações e que contem bismuto), tal como em 5.2 (tinha a menor resistência ao desgaste teórica), aqui também aparentemente apresenta as menores temperaturas de fusão da matriz (possivelmente devido à maior % Sn). Contudo esta amostra

aparenta ter uma menor região de interdifusão, ou seja, apresenta uma maior estabilidade química com a temperatura (no fundo retarda o envelhecimento acelerado do compósito). Este último facto pode ser indicador de um melhor comportamento a temperaturas intermédias mais elevadas mas de alguma forma entra em contradição com o referido no parágrafo anterior (T_f mais baixa mas melhor comportamento até temperaturas ligeiramente inferiores a T_f) levando a querer que esta peça está optimizada para aplicações maioritariamente capacitivas.

Convém relembrar que durante operação de um contacto, a possível fusão da matriz em pontos específicos da superfície, conduz à evidente possibilidade de perda de homogeneidade de distribuição dos reforços tendo como consequência os problemas daí provenientes (rever 2.3 e 2.4).

5.4. Considerações Finais

De acordo com Ovchinnikova et al [11], para este tipo de reforços (partículas maioritariamente equiaxiais), para esta aplicação, não existem ganhos significativos com qualquer orientação preferencial resultante do processo de acabamento utilizado (injecção, prensagem, laminagem). A consequente orientação preferencial daí resultante (deformação da matriz), não é suficiente para afectar a equiaxialidade maioritária dos reforços. Os únicos ganhos significativos no que respeita à condutividade são resultantes da homogeneidade superficial e da composição do compósito. Reforços anisotrópicos (maioritariamente axiais), com uma orientação preferencial perpendicular à superfície, poderiam (teoricamente) melhorar significativamente a condutividade e resistência mecânica do contacto; contudo, os custos associados à produção de um compósito com tal morfologia são potencialmente desvantajosos em relação aos processos de fabrico usados em larga escala nos dias de hoje.

Ao longo deste estudo fica bem patente a excelente simbiose entre os vários constituintes dos contactos; isto não só entre a matriz (Ag) e reforço (SnO₂/In₂O₃/Bi₂O₃), como também entre coroa (Ag-SnO₂) e o corpo (Cu). Não existem (duros e possivelmente frágeis) intermetálicos⁷⁰, como também, qualquer *stress* significativo na rede, é muito minimizado por intermédio de parâmetros físicos semelhantes entre elementos constituintes, tratamentos térmicos durante o processo final de fabrico e utilização de elementos dupantes durante a etapa de fabrico (In e Bi) do compósito. Estes factos, talvez pouco interessantes do ponto de vista académico⁷¹, são resultantes de mais de 40 anos de desenvolvimento deste tipo de compósitos e cerca de 10 anos de substituição do cádmio pelo estanho para estas aplicações (contactos), e como tal o que seria de estranhar é se esta simbiose não existisse ao fim de tantos anos de *R&D*.

Problemas detectados neste estudo, como o da geometria da coroa (5.1), que embora importantes de observar, não podem ser muito conclusivos sem ser acompanhados de uma análise estatística detalhada.

47

⁷⁰ Por hipótese poderia haver Ag₃Sn mas as análises efectuadas não mostram qualquer evidência significativa da existência deste.

⁷¹ No fundo seria mais "interessante" para o estudo se tal acontecesse.

Outros, como a redistribuição dos reforços (5.3) após fusão (parcial ou não) e potencial perda da homogeneidade do compósito; têm de ser minimizados em áreas que não estavam no âmbito do estudo e entram nitidamente em áreas de projecto eléctrico e projecto mecânico.

Do ponto de vista empresarial (industrial), este estudo mostra a potencialidade de substituição de um fornecedor habitual (Tanaka) por um seu concorrente (Maruzen). Contudo, a direcção do estudo nunca foi no sentido do controlo da qualidade, pois sendo estudo pioneiro no departamento no que diz respeito a estes contactos, nesta primeira abordagem, a sua orientação foi sempre a de descobrir a morfologia-constituição e procurar potenciais zonas de interesse (problemas). Logo, com os recursos disponibilizados (o número de amostras e lotes fornecidos no início do estudo), nunca se adequariam a um efectivo estudo e controlo estatístico em que se pudesse afirmar que "tal" fornecedor seria ou não (efectivamente) "melhor" ou "pior" para uma determinada aplicação.

Por fim é ainda importante referir, que este estudo foi efectuado simultaneamente com um que é em tudo semelhante mas que se debruça sobre peças de outro (possível) fornecedor (Doduco). Nele, por comparação com a peça do fornecedor actual (Tanaka), as peças apresentam uma maior variedade-discrepância-diferença de homogeneidade-composição do que as aqui observadas para o fornecedor Maruzen

6. Referências Bibliográficas

- [1] L. Geronimo (2010), Blogue: Ligados à corrente. www.profelectro.info
- [2] Vários (2010), Página: Electrónica. <u>www.electronica-pt.com</u> (<u>www.electronica-pt.com</u>/index.php/contente/view/179/37/)
- [3] Tyco (2010), Página: Tyco Electronics Portugal. www.te.com/evora/
- [4] OIA (2010), Página: Omron Industrial Automatation. <u>www.ia.omron.com</u> (http://www.ia.omron.com/support/guide/17/further_information.html)
- [5] TKG (2010), Página: Tanaka Kikinzoko Group. www.tanaka.co.jp/products-e/products1/b 4.html)
- [6] Copper Development Association (1980). Tehnical note 23, 1980.
- [7] Wikipedia (2011), Página: Elemento⁷². www.wikipedia.org
- [8] Holm, R. (1967). Electric Contacts: Theory and Applications, Springer.
- [9] Lutz, O. et al (2008). Improved Silver/Tin Oxide Contact Material for Automotive Applications, ICE2008 (Doduco & Tyco)
- [10] Wolmer et al (2001). Method for Producing Composite Powders Based on Silver-Tn Oxide, the Composite Powders so Produced and the Use of Such Powders to Produce Electrical Contact Materials by Powder Metallurgy Techniques, United States Patent Application Publication, US2001/0051102A1.
- [11] Ovechinnikova, M. N. et al (1995). The Influence of Anisotropy on Contact Properties of Silver-Metal Oxide Composites. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol 34, Nos. 1-2,1995.
- [12] ABB (2010), Página: ABB. www.ABB.com
- [13] National Instruments (NI) (2010), Página: NI. <u>zone.ni.com/reference/en-XX/help/375472A-</u>01/switch/reed-relays/
- [14] National Institute of Standards and Technology (NIST) (2011), Página: Phase Diagrams & Computational Thermodynamics. www.metallurgy.nist.gov/phase/solder.html

_

⁷² Por ex. bismuto, estanho, etc.

Referências Bibliográficas

7. Anexo

7.1. **SEM**

A microscopia electrónica, que tem a sua origem nos anos 30 com os primeiros protótipos feitos na Siemens, conquistou até hoje um lugar de destaque e é uma das principais ferramentas de caracterização de materiais. De entre uma lista de três tipos essenciais de microscópio electrónico⁷³, nos dias de hoje existem cerca de um pouco menos de uma dezena de diferentes tipos de aparelhos que nas suas versões mais recentes conjugam as várias técnicas de microscopia num só⁷⁴.

Neste estudo foi usado numa fase preliminar o SEM (Scanning Electron Microscope) do DCM e numa fase mais avançada o SEM da UA visto este ser um aparelho mais novo e com capacidades melhoradas⁷⁵.

O SEM pode ser fundamentalmente descrito pelo processo de obtenção de imagem que envolve um feixe móvel de electrões (da ordem dos 1 a 50 KeV) incidente na amostra (que tem necessariamente de ser condutora sendo as não condutoras revestidas com pó de ouro) que de seguida, ao interagir com a superfície, induz a ejecção de diferentes partículas que serão detectadas por sensores de topo e laterais (posicionados e específicos para cada tipo de partícula) e processados para um dado tipo de imagem.



Figura 7-1 Sistema de Deposição por "Sputtering"

Interacções (BSE e SE)

Na sua maioria os electrões primários (gerados no canhão de electrões), ao penetrarem no material, sofrem uma série de interacções. Estas podem ser do tipo elástico, as mais comuns, ou inelásticas.

⁷³ TEM (transmission), SEM (scanning) e REM (reflection – detecta os electrões reflectidos pelas colisões elásticas).

⁷⁴ STEM (scannig transmission), LVEM (low voltage) e suas variantes (SPLEEM), variantes do REM (RHEED, RHELS).

⁷⁵ À altura em que esta parte do trabalho foi efectuado; actualmente existe um aparelho mais recente.

Assim é possível que os electrões que sofram colisões elásticas (a maioria) tenham energia suficiente para escaparem á superfície do material. Os que escapam pela superfície de incidência do feixe primário são denominados de electrões retrodifundidos, BSE (ver figuras seguintes), os outros, que atravessam o material, são os transmitidos e são pouco importantes para o SEM.

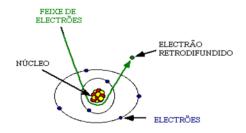


Figura 7-2 Electrões BSE

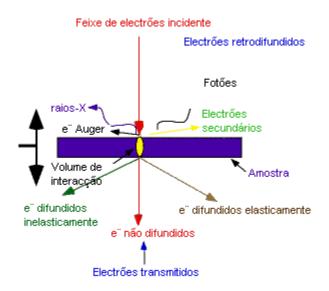


Figura 7-3 Resultados das diferentes interações possíveis no SEM

Os electrões BSE apresentam energias na ordem dos 80 a 90% da energia do feixe primário (E_0) , devido a esta elevada energia cinética (E_c) , apresentam então trajectórias parabólicas de muito baixo grau de curvatura (aproximadamente rectas). Logo o detector para este tipo de partículas (semicondutor) terá de se situar perpendicularmente ao feixe incidente e acima da amostra (ver fig. seguinte). Com isto, uma imagem obtida exclusivamente por este tipo de electrões, não terá efeito de relevo (topográfico) significativo e apresentará "apenas" variação de brilho consoante a densidade electrónica encontrada na zona de varrimento da amostra (efeito de contraste de número atómico). Densidades electrónicas elevadas

levarão a uma penetração menos profunda do feixe, logo mais electrões irão ser retrodifundidos/detectados, correspondendo então a um maior brilho.

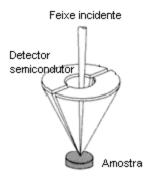


Figura 7-4 Detector BSE

Por outro lado os electrões que sofrem colisões inelásticas podem dar origem a vários tipos de fenómenos de cariz energético; emissão de fotões, electrões Auger, fonões, SE, etc. (ver fig. seguinte).

Neste caso, dentro deste tipo de fenómenos, só aqui será referida a emissão de SE que resultam das colisões inelásticas entre os electrões BSE e os electrões dos níveis electrónicos exteriores do material na zona superficial. Como tal, adquirem pouca energia e poucos conseguem escapar à superfície da amostra, e mesmo estes que escapam, apresentam uma trajectória parabólica de baixa altitude (ver fig. abaixo).

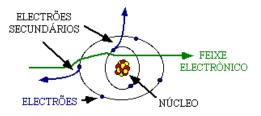


Figura 7-5 Electrões SE

Por este último motivo (trajectória), o detector destes electrões apresenta-se numa posição baixa e lateral em relação à amostra. Igualmente, devido à relativamente baixa $E_{\rm c}$ (<50 eV), o detector terá de ter não só polarização (tensão positiva para atrair os electrões) como também um campo electromagnético acelerador incorporado, permitindo assim ao semicondutor do alvo efectuar a sua detecção.

Dada à posição relativa amostra/detector (SE), descrita anteriormente, a imagem obtida por este induzirá um efeito de relevo (topográfico) (ver figuras seguintes) e será mais brilhante para zonas da amostra directamente direccionadas para o detector e escura para as outras (efeito sombra). O grau do efeito

sombra depende da tensão aceleradora. Nomeadamente, quanto mais baixa esta tensão, menor a profundidade de penetração do feixe de electrões na amostra, reduzindo assim as partes com excesso de brilho, permitindo assim visualizar melhor a microestrutura nessas zonas.

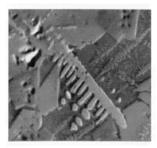




Figura 7-6 À esquerda, imagem SEM com efeito de relevo bem patente. À direita, a mesma imagem, mas agora usando emissão de raio-X.

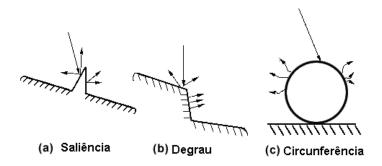


Figura 7-7 Efeito de sombra - A emissão de electrões secundários varia com as características da superfície

Para tensões aceleradoras mais altas, a penetração do feixe e a área de difusão tornam-se maiores. Isto dá origem a ruído (por exemplo, electrões BSE) proveniente do interior da peça que vai reduzir o contraste da imagem e mascarar zonas de contorno fino à superfície da peça. Com isto, é portanto desejável usar tensão aceleradora baixa para observar substâncias pouco concentradas.

Difusão de electrões incidentes

Será agora abordada uma característica importante de qualquer imagem/fotografia, que é o poder de resolução. Esta está relacionada com a capacidade de efeito de profundidade, ou mais simplesmente, com a capacidade de distinguir dois pontos elementares a uma certa distância.

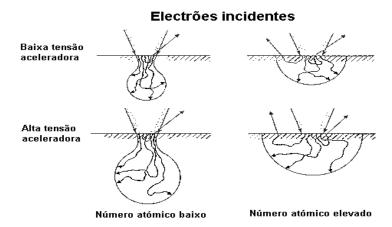


Figura 7-8 Tipos de difusão dos electrões incidentes dependendo da tensão aceleradora e do número atómico

As imagens em modo BSE, como explicado anteriormente resultam de electrões mais energéticos que vêm muitas das vezes, de regiões profundas da amostra, por isso não apresentam um grande poder de resolução. Em contrapartida, os SE que em média são originados numa região mais superficial, vão apresentar devido a esse factor, um poder de resolução superior (fig. abaixo). Devido igualmente ao elevado brilho das imagens SE, são possíveis aberturas de diafragma menores (em relação às permitidas com os BSE), melhorando ainda mais o poder de resolução.

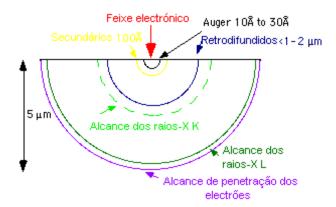


Figura 7-9 Profundidade da origem dos vários tipos de resultados das interacções para um feixe acelerado com 20 KV e uma amostra de Ni.

É notório, que estes tipos de imagem apresentam características/resultados complementares, sendo importante ambas as análises, elementar (BSE) e topográfica (SE). É aconselhável e estão normalmente disponíveis, detectores independentes para cada tipo de análise. Contudo, se assim desejarmos ou se houver restrições de equipamento (por exemplo, a possibilidade de apenas utilizar o detector lateral em princípio optimizado para electrões SE), podemos efectuar leituras exclusivamente BSE (há sempre electrões BSE a serem capturados pelo detector lateral). Para isto, bastará polarizar negativamente a abertura do detector, repelindo assim os electrões SE (de baixa E_c). Obtendo-se assim, uma imagem de

contraste atómico e ao mesmo tempo, devido ao uso do detector lateral, um bom efeito de relevo (Ver fig. 13).

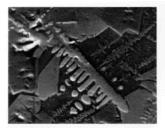




Figura 7-10 À esquerda, imagem BSE obtida com detector lateral (SE). À direita, imagem SE "normal".

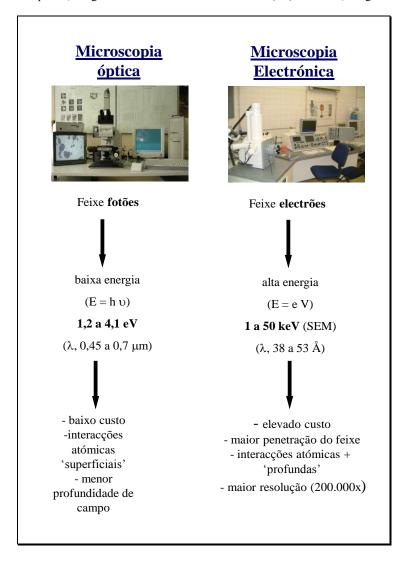


Figura 7-11 MO vs. SEM

7.2. Diferentes tipos de relé

7.2.1. Telerruptor ou Relé de impulso.

É um relé com dois estados relaxados (biestável) usado tipicamente em instalações eléctricas resistivas (por ex. acender/apagar uma lâmpada a partir de 3 ou mais interruptores diferentes) e não é mais do que um relé que em vez de ter apenas uma mola de rearme ou tem duas (em contra balanço) ou recorre a um veio de accionamento. A vantagem deste tipo específico de relés é que não consome energia no estado relaxado, ou seja, o circuito relé em si, não consome energia esteja a lâmpada acesa ou apagada, conservando o relé o último estado em que foi deixado.



Figura 7-12 Telerruptor E252. [12]



E 252

7.2.2. Relé de Lâminas (do inglês "Reed relay")

Relé baseado no interruptor de lâminas inventado no Bell Telephone Laboratories em 1936. Com um princípio de funcionamento semelhante ao relé electromecânico, baseia-se num interruptor de lâminas dentro de um solenóide envolto numa cápsula cheia de um gás inerte. Como os contactos se encontram também dentro desta cápsula (os contactos são feitos de um material magnético e movem-se sobre acção do campo), estão protegidos contra a corrosão atmosférica. Estes relés são capazes de uma comutação muito rápida, requerem apenas uma potência muito fraca para a sua operação mas em contrapartida não admitem potências médias ou elevadas no circuito a actuar (<1 V por ex.). Dentro desta classe de relés existiam os relés em que os contactos estavam molhados em mercúrio (diminuía o atrito destes) mas devido à toxicidade do Hg são raramente encontrados nos dias de hoje.

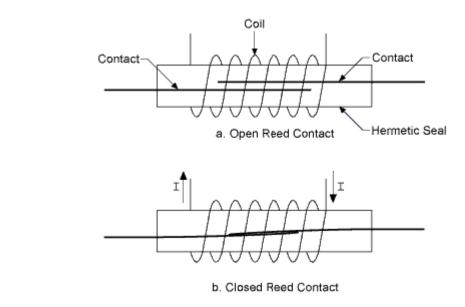


Figura 7-13 Relé de Laminas. [13]



Figura 7-14 Relé de laminas. [7]

7.2.3. Relé Polarizado

É um relé com uma armadura móvel cujo movimento desta está dependente da direcção da corrente.

7.2.4. Relé Industrial (do Inglês "Machine tool relay")

É um tipo de relé standardizado para aplicações industriais em máquinas e robôs. As suas principais características são o elevado número de contactos facilmente convertíveis de NO/NC para NC/NO, facilidade de substituição do solenóide e engenharia de construção standardizada que permite a sua incorporação fácil em painéis de controlo industrial. Embora este tipo de relé fosse a espinha dorsal da automatização industrial à umas décadas atrás, hoje em dia estes são substituídos por PLC (controladores lógicos programáveis).

7.2.5. Relé contactor (do inglês "Contactor relay")

É uma especificação de relé de serviço pesado que não é mais do que um contactor com todos os dispositivos de segurança incorporados (protecção de sobrecargas), normalmente usado para circuitos indutivos de alta potência (arranque de motores eléctricos, por ex.) com correntes que vão desde os dez até as várias centenas de Amperes. Estes reles são construídos de forma a minimizar o efeito do inevitável arco eléctrico neste tipo de circuitos. A sua principal condicionante, é a nível de ruído produzido na comutação.

7.2.6. Relé de estado sólido (SSR – do inglês "Solide-state relay")

É um componente electrónico baseado em transístores que executa uma função similar ao relé electromecânico e pelo facto de não ter componentes móveis, tem uma maior fiabilidade. A contrapartida era que a queda de tensão apresentada pelos transístores iniciais implicava a limitação da quantidade de corrente com que um determinado SSR podia lidar. Com o melhoramento dos transístores, hoje em dia o principal problema com este tipo de relé é que estes são susceptíveis a serem falsamente accionados por regimes transientes.

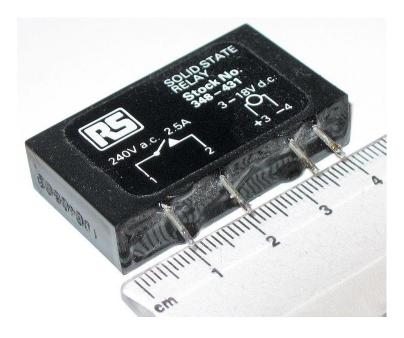


Figura 7-15 Relé de estado sólido (SSR). [7]

Relé contactor de estado sólido

É um caso específico do SSR para aplicações pesadas que inclui necessariamente um dissipador e é usado para comutação de aquecedores eléctricos, motores eléctricos pequenos e outras aplicações indutivas onde é exigida uma muito frequente comutação (este tipo de dispositivos não tem partes mecânicas). Podem ser activados por sinais AC ou DC provenientes de PLC, TTL (Transístor-Transístor lógico) ou outros quaisquer microprocessadores/microcontroladores.



Figura 7-16 Relé contactor de estado sólido. [7]

7.2.7. Outros tipos de relé

Existem vários subtipos de relé normalmente aplicados em funções específicas de protecção e segurança, como por ex. protecção contra sobrecargas num motor eléctrico, detecção de gases dentro de um transformador ou até detecção de falhas noutros relés.

7.3. Diagramas Binários e Ternários

7.3.1. Diagrama Binário Sn-Ag

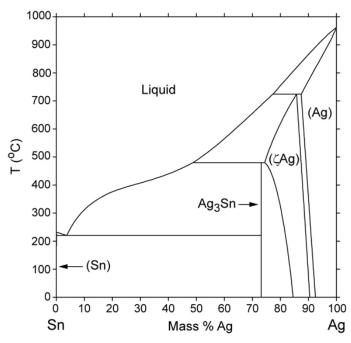


Figura 7-17 Diagrama binário Sn-Ag. [14]

7.3.2. Diagrama Ternário Ag-Sn-Cu

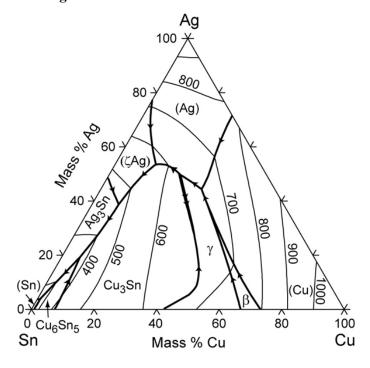


Figura 7-18 Diagrama ternário Ag-Sn-Cu. [14]