

5. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E VARREDURA.

Neste capítulo são, apresentados os resultados da caracterização microestrutural do material nanocompósito Cu-2%CNT, usando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e de varredura.

Continuando com a seqüência apresentada no capítulo 4, começaremos com a caracterização dos nanotubos de carbono e óxido de cobre CuO na etapa de dissociação, seguindo com a caracterização do cobre reduzido e, finalmente, com o nano compósito em pó, compactado e sinterizado.

5.1. Caracterização dos Nanotubos de Carbono usados para o nanocompósito

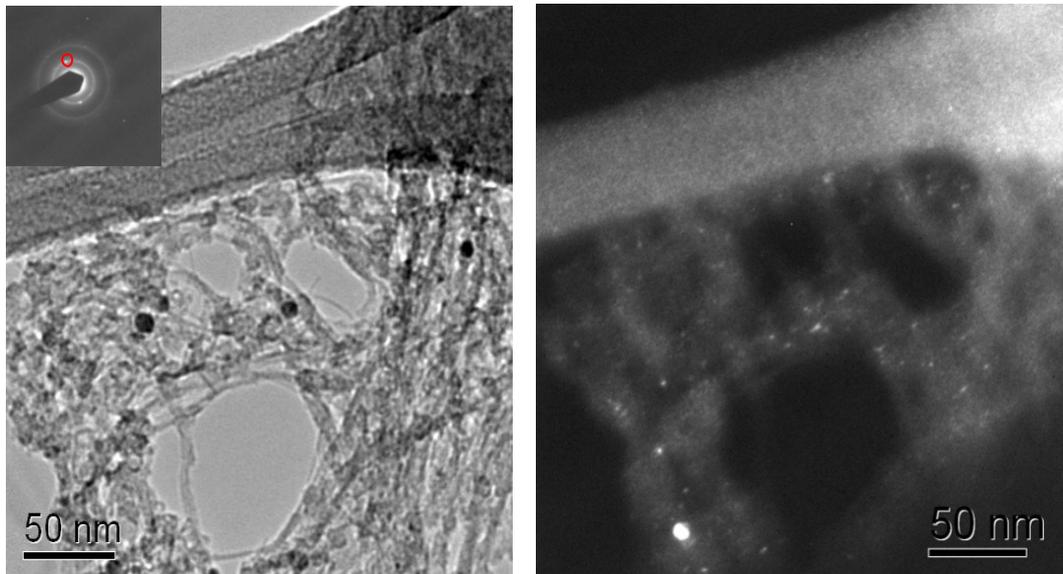


Figura 5.1 Imagens por MET dos nanotubos de carbono. Imagens em campo claro e campo escuro, com o correspondente padrão de difração.

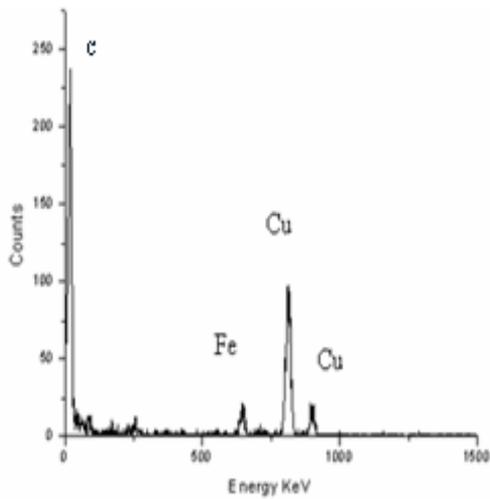
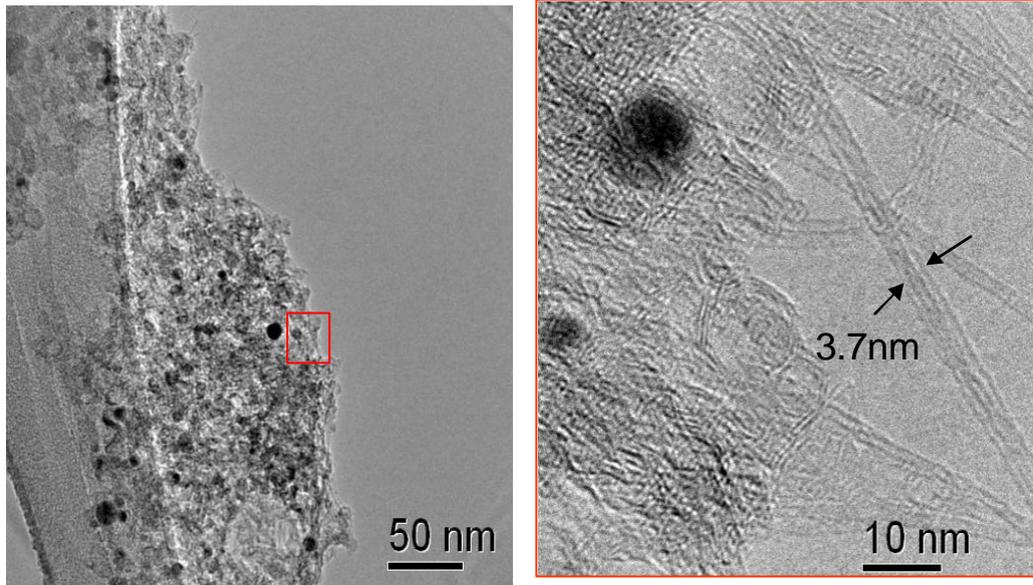
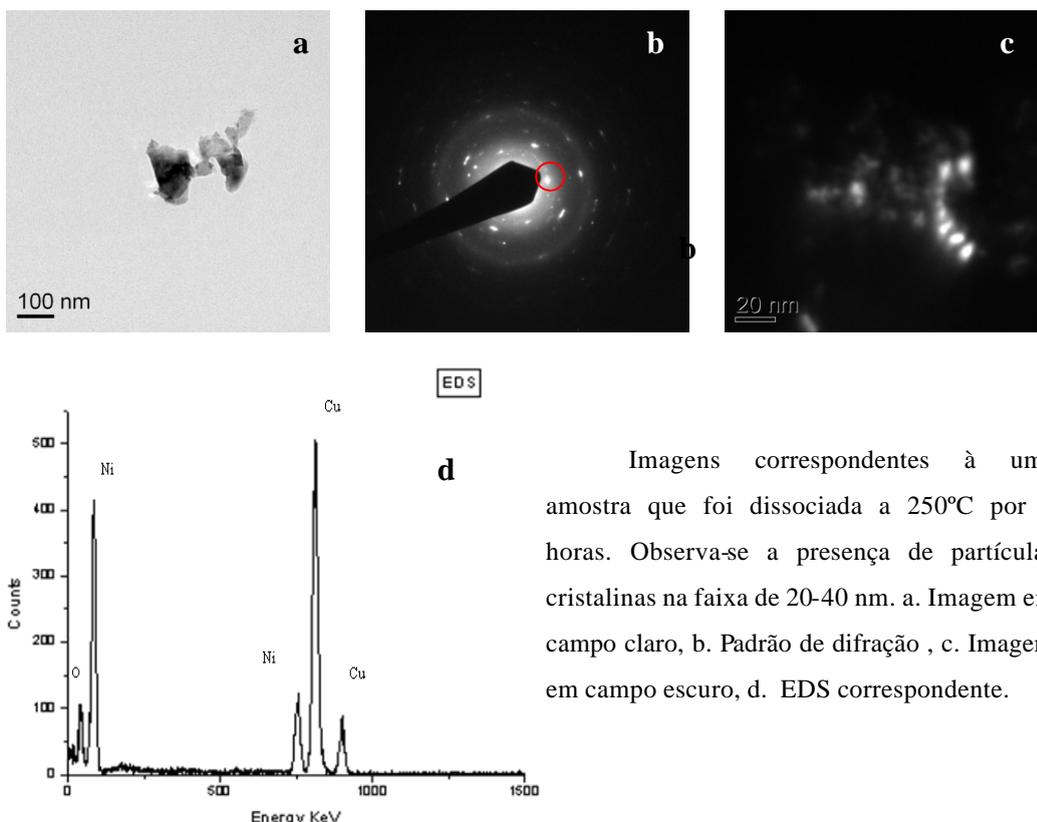


Figura 5.1 Imagens por MET dos nanotubos de carbono. Partículas de ferro foram detectadas pelo EDS.

Das imagens anteriores, observamos que os nanotubos apresentam muitas impurezas correspondentes a partículas de ferro as quais difratam fortemente na imagem em campo escuro. Os diâmetros dos nanotubos estão na faixa de 3-5 nm. Detecta-se também a presença de fibras de carbono misturadas com os nanotubos, caracterizadas por não ter uma forma cilíndrica definida..

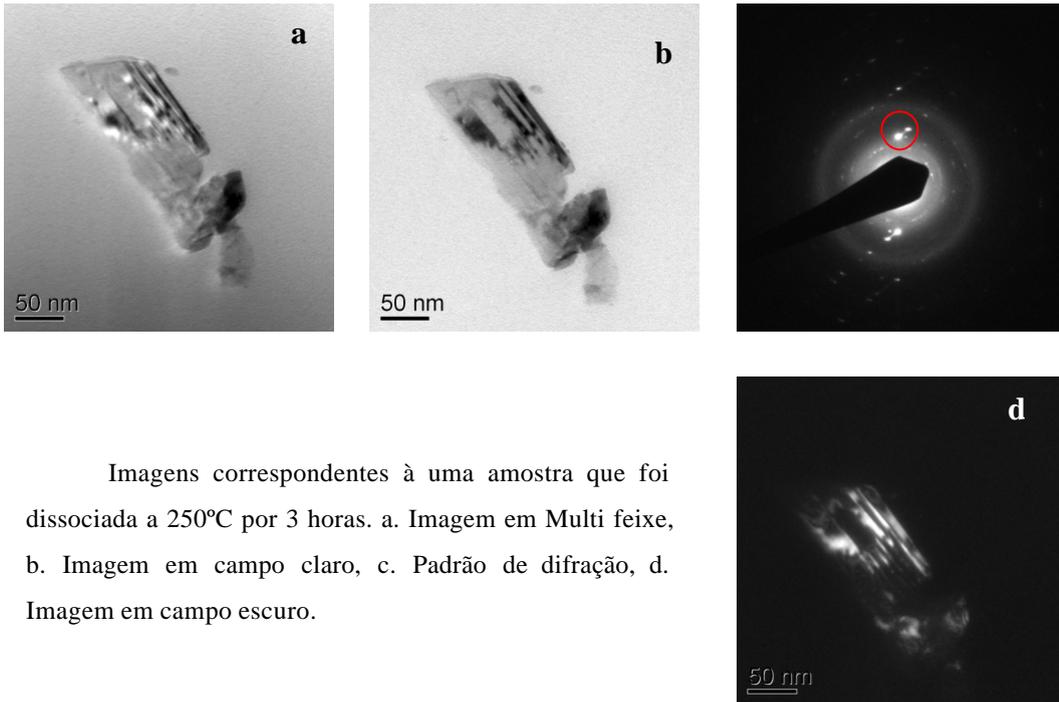
**5.2.
Etapa de dissociação.**

As figuras 5.2, 5.3 e 5.4 correspondem ao CuO da etapa de dissociação, a 250°C em diferentes condições de tempo, 2 , 3 e 4 horas respectivamente. Nessa seqüência de imagens, podemos observar que o produto formado no momento da dissociação é cristalino, já que os padrões de difração mostram pontos e anéis,. Com o decorrer do tempo, as partículas aglomeram-se por coalescimento, apresentando maiores zonas de deformação. Para a condição de 250°C por 2 horas, o material apresenta tamanhos de partícula entre 20 e 40 nm, dados que correspondem aos calculados por difração de raios X e descritos no capítulo 4.1. As partículas apresentam morfologia arredondada. Para tempos maiores de 3 horas as partículas apresentam morfologia facetada, o que indica que estão próximas ao equilíbrio termodinâmico.



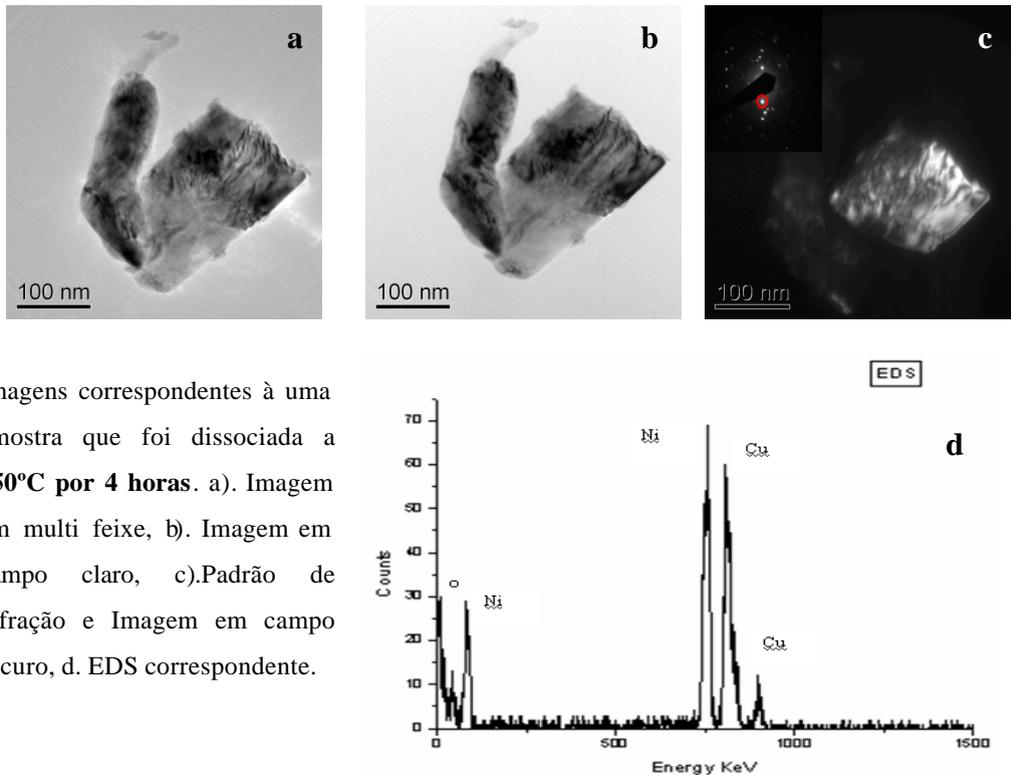
Imagens correspondentes à uma amostra que foi dissociada a 250°C por 2 horas. Observa-se a presença de partículas cristalinas na faixa de 20-40 nm. a. Imagem em campo claro, b. Padrão de difração , c. Imagem em campo escuro, d. EDS correspondente.

Figura 5.2. Imagens por TEM uma amostra dissociada a 250° por 2 horas.



Imagens correspondentes à uma amostra que foi dissociada a 250°C por 3 horas. a. Imagem em Multi feixe, b. Imagem em campo claro, c. Padrão de difração, d. Imagem em campo escuro.

Figura 5.3. Imagens por TEM de uma amostra dissociada a 250°C por 3 horas.

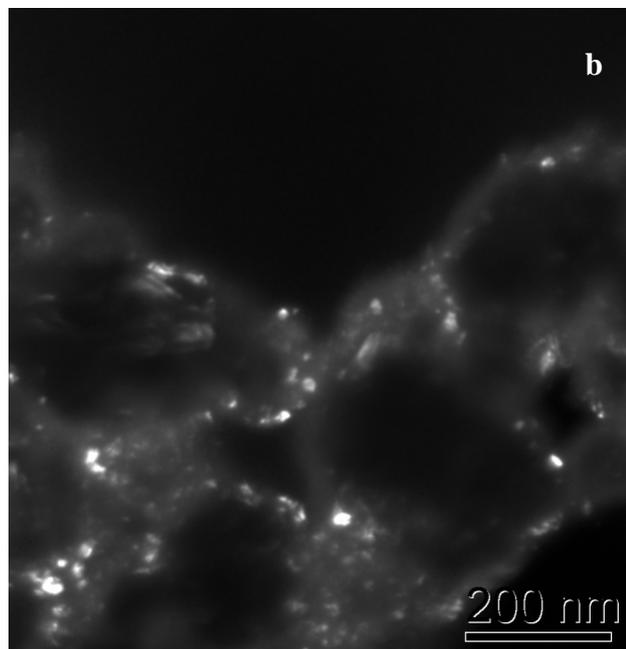
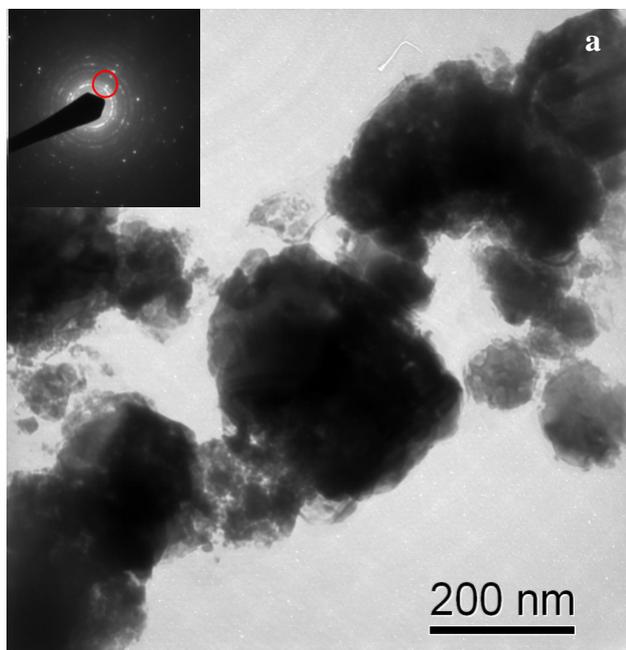


Imagens correspondentes à uma amostra que foi dissociada a 250°C por 4 horas. a). Imagem em multi feixe, b). Imagem em campo claro, c). Padrão de difração e Imagem em campo escuro, d. EDS correspondente.

Figura 5.4. Imagem por MET do nitrato dissociado a 250°C por 4 horas.

5.3. Etapa de Redução.

As figura 5.5 e 5.6 apresentam a caracterização de uma amostra de Cobre, resultado do processo de redução com hidrogênio.



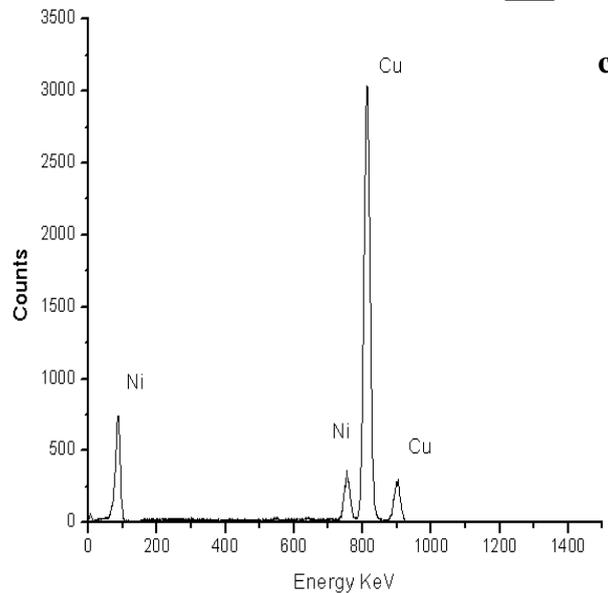
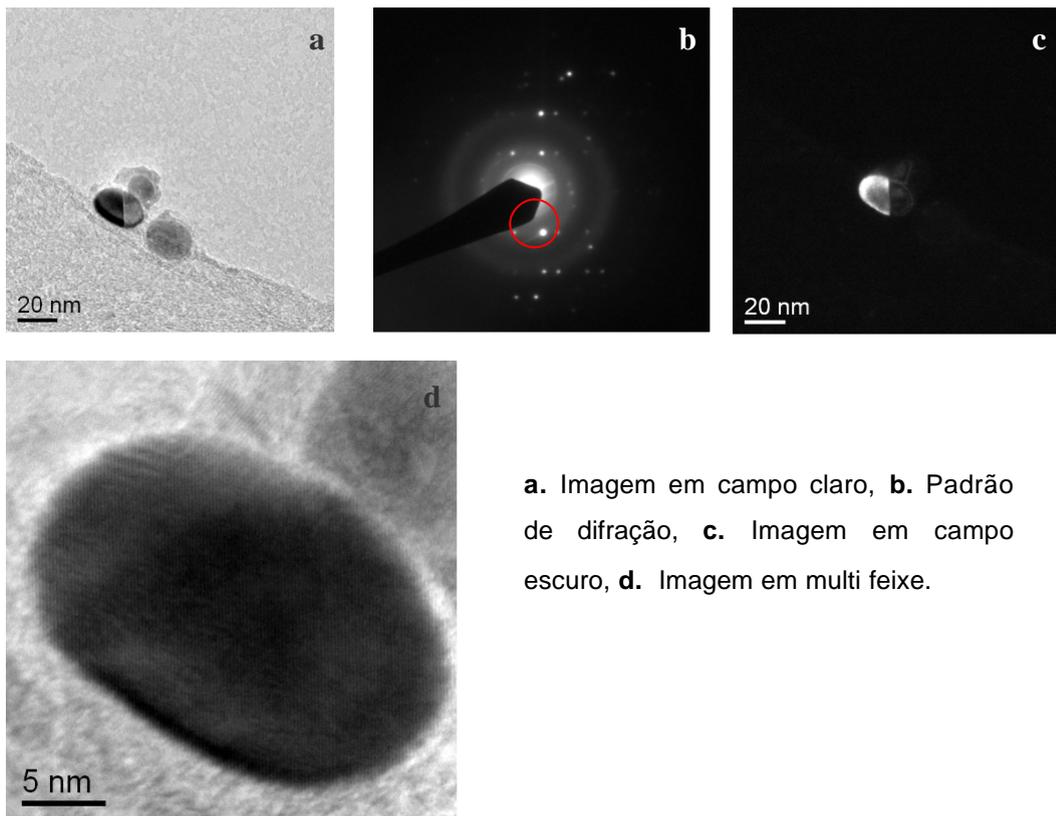


Figura 5.5 Imagens por MET de uma amostra reduzida a 350°C por 30 min.

Imagens correspondentes a uma amostra que foi reduzida com Hidrogênio a 350°C por 30 min, com um fluxo de 200ml/min. Nota-se a presença de partículas cristalinas na faixa de 20-40 nm. a. Imagem em multi feixe, b. Imagem em campo claro com seu correspondente padrão de difração , c. Imagem em campo escuro, d. EDS correspondente.

Nas imagens em multi feixe e em campo claro, pode-se observar muitos aglomerados do material, os quais ainda depois de ser submetidos a ultrassom para a preparação da grade mantiveram seu estado aglomerado. Na imagem em campo escuro, se observa de uma forma melhor a distribuição das partículas de cobre, que difratam intensamente. O Padrão de difração apresenta pontos e anéis, característico de alguns monocristais e muitas partículas pequenas difratando ao mesmo tempo.



a. Imagem em campo claro, b. Padrão de difração, c. Imagem em campo escuro, d. Imagem em multi feixe.

Figura 5.6 Imagens por MET de uma partícula nanométrica do cobre, resultado do processo de redução.

Na figura 5.6 é apresentada uma imagem com algumas nano partículas de cobre com tamanho de 20nm. A partícula apresenta maclas. Na imagem em alta magnificação se observam franjas de moiré e planos atômicos do cobre. Fazendo uma análise da distribuição das partículas da imagem 5.5c), observamos que existem partículas com tamanho médio de 17nm, (figura 5.7). Com este resultado afirma-se que nos processos de dissociação e redução existe uma grande heterogeneidade de tamanhos de partícula.

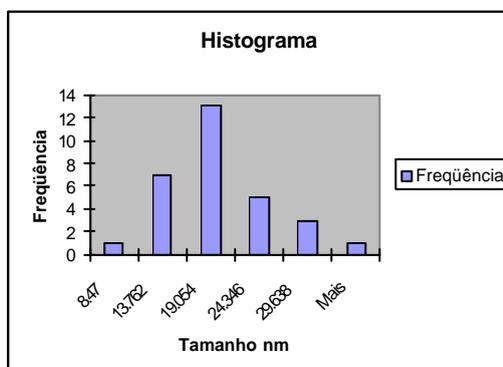


Figura 5.7 Distribuição do tamanho de partículas do Cu reduzido. O tamanho médio é 17 nm + - 5 nm com um nível de confiança do 95%.

5.3.1

Etapa de redução do nanocompósito Cu-2%CNT.

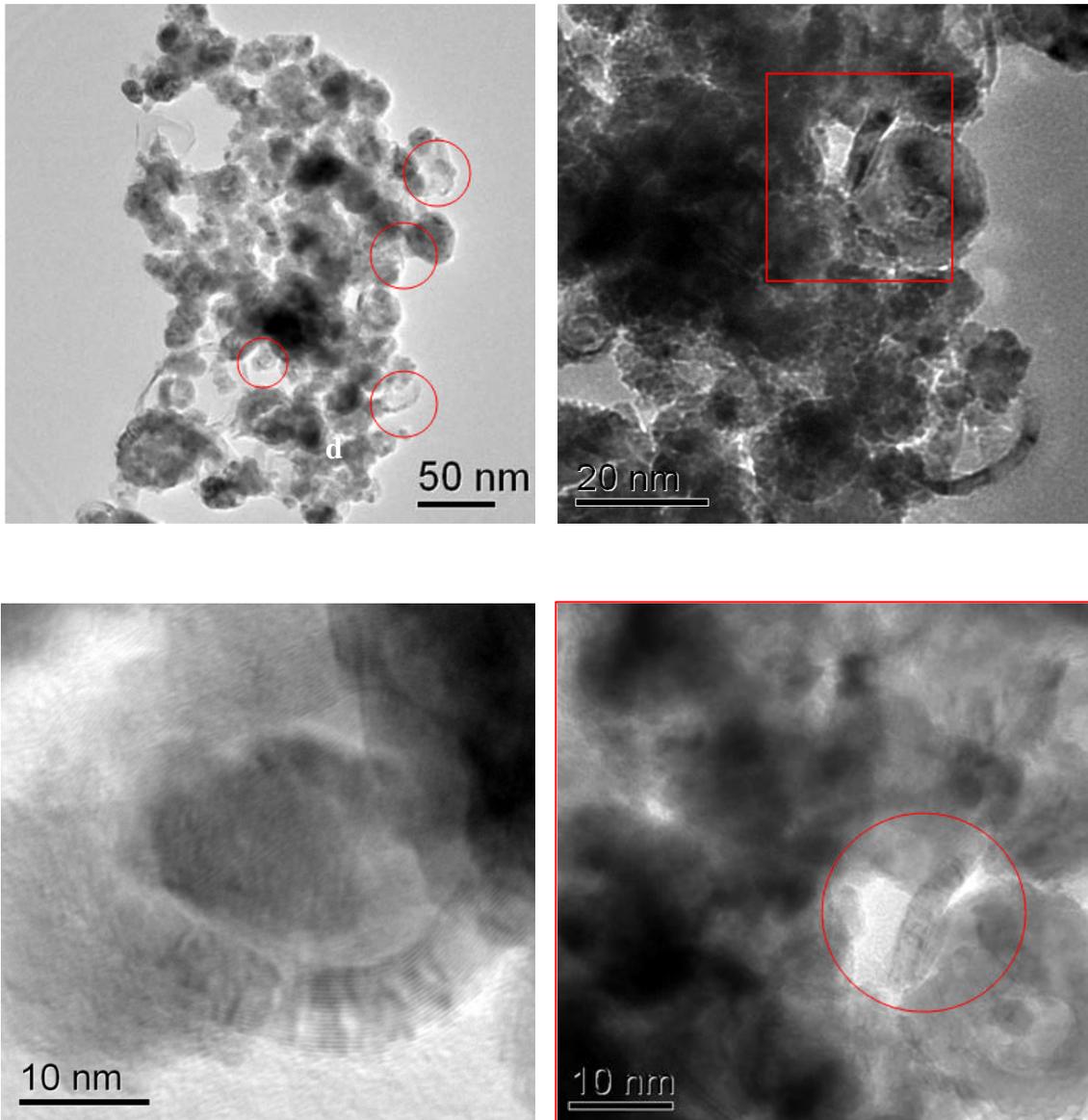


Figura 5.8. Imagens por MET do pó Cu2%CNT.

Pó do material nano compósito de Cu-2% CNT, dissociado a 350°C, 2h, e reduzido a 350 °C, 30 min. Imagens em multi feixe mostram os CNT interagindo com as partículas de Cobre.

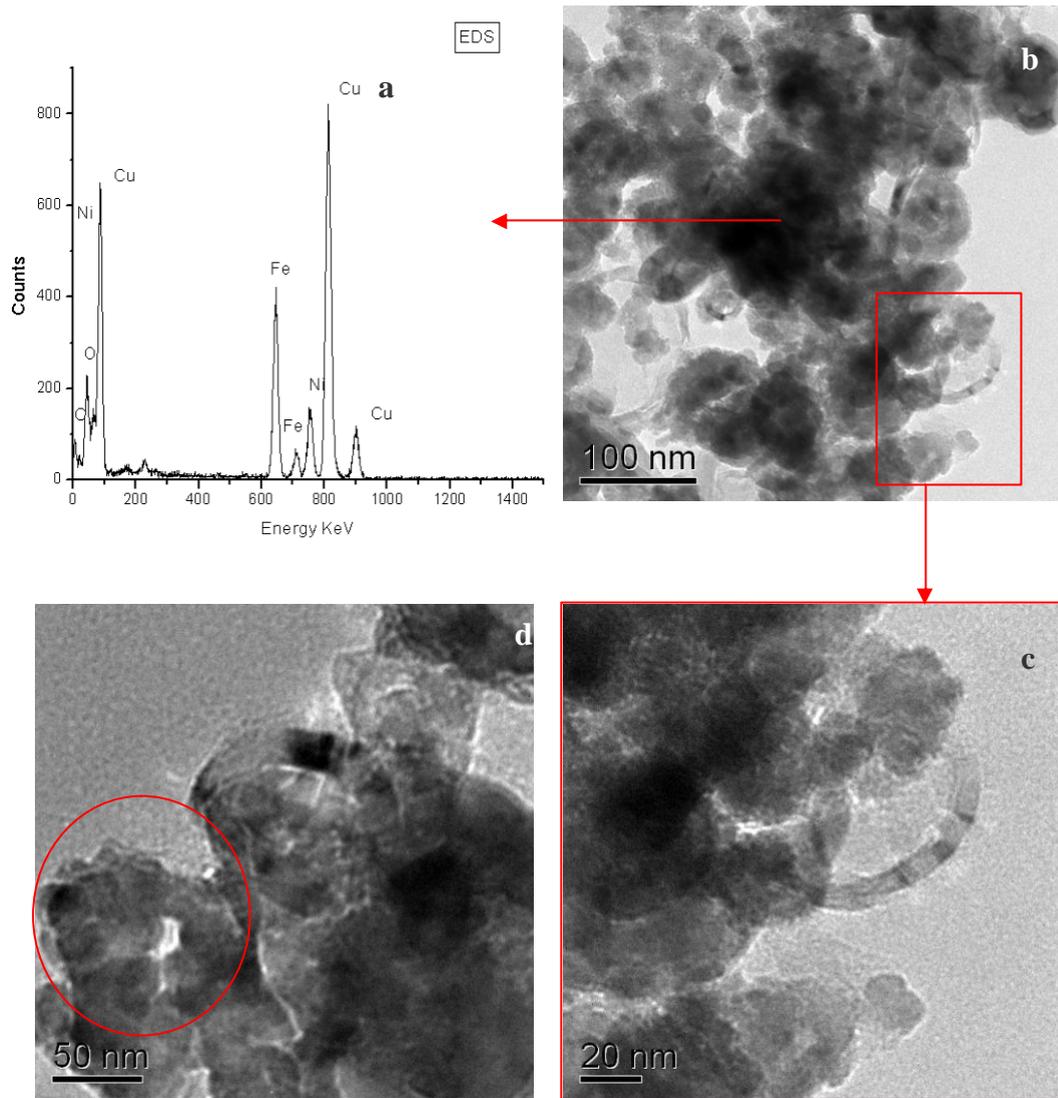


Figura 5.9. Imagens por MET do pó Cu-2%CNT.

Na imagem 5.9 d, observam-se, as partículas de cobre cobrindo o nanotubo. a. EDS. b,c. Imagens em BF d. Imagens em MF mostram os CNT envolvendo as partículas de cobre.

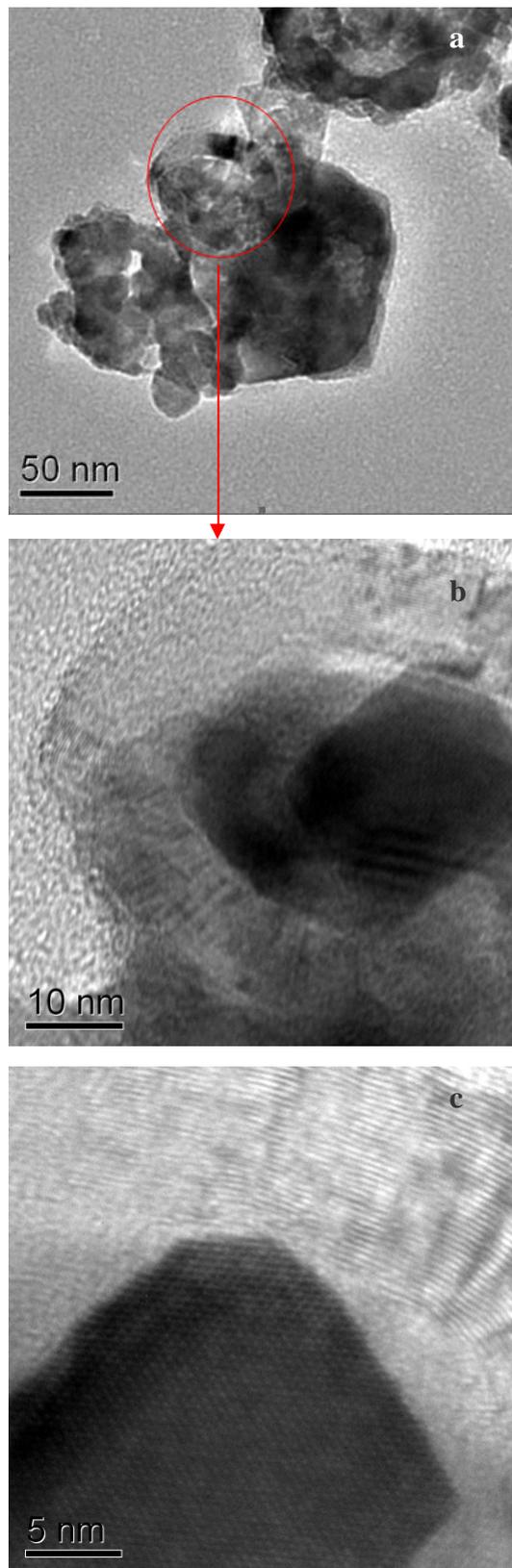


Figura 5.10 Imagens por MET do pó Cu-2% CNT. a). b). Imagens em multi feixe. c). Imagem em alta resolução mostra os planos cristalinos de uma partícula de cobre em contato com a parede do nano tubo.

5.4. Compactação e sinterização.

5.4.1 Amostra compactada de Cu-2%CNT.

Para esta etapa as amostras foram analisadas por MEV e MET.

A idéia inicial foi analisar a zona da fratura da amostra. Para isso, se usou um MEV com sistema de iluminação por emissão de campo (SEM-FEG Scanning Electron Microscopy- Field Emission Gun), de baixo vácuo.

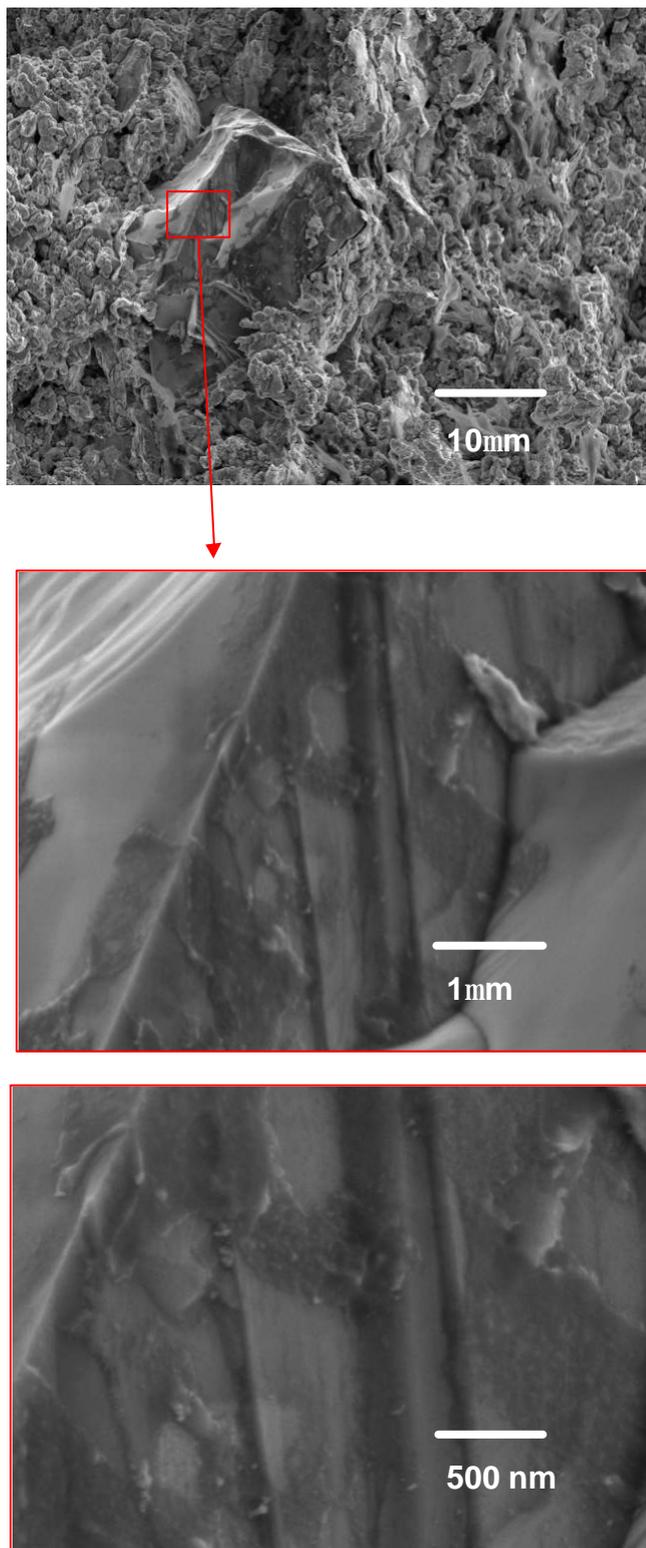


Figura 5.11. Imagens por MEV. Fractografia da amostra Cu-2% CNT como compactada.
Nesta figura, observamos planos de clivagem e fratura intergranular.

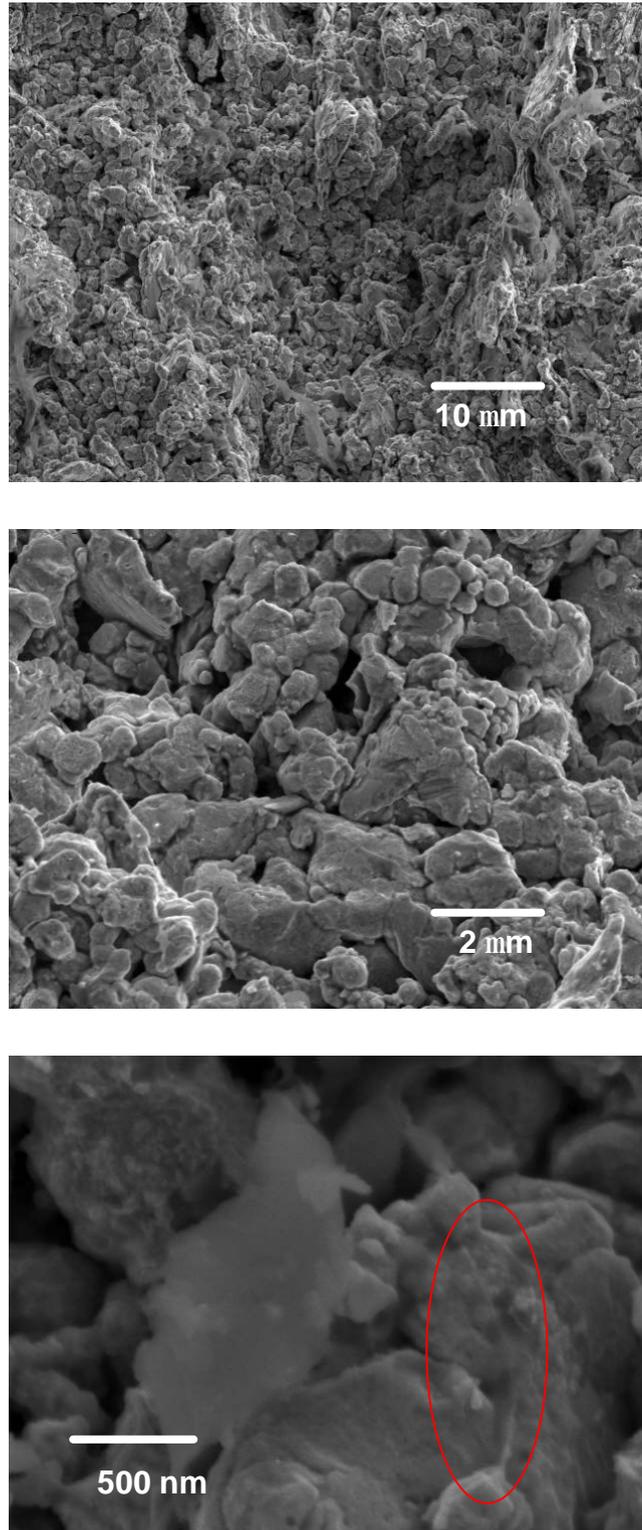


Figura 5.12. Imagens por MEV. Fractografia da amostra Cu-2%CNT como compactada.

Na figura 5.12. Observa-se fratura inter granular. Um CNT é observado no círculo vermelho.

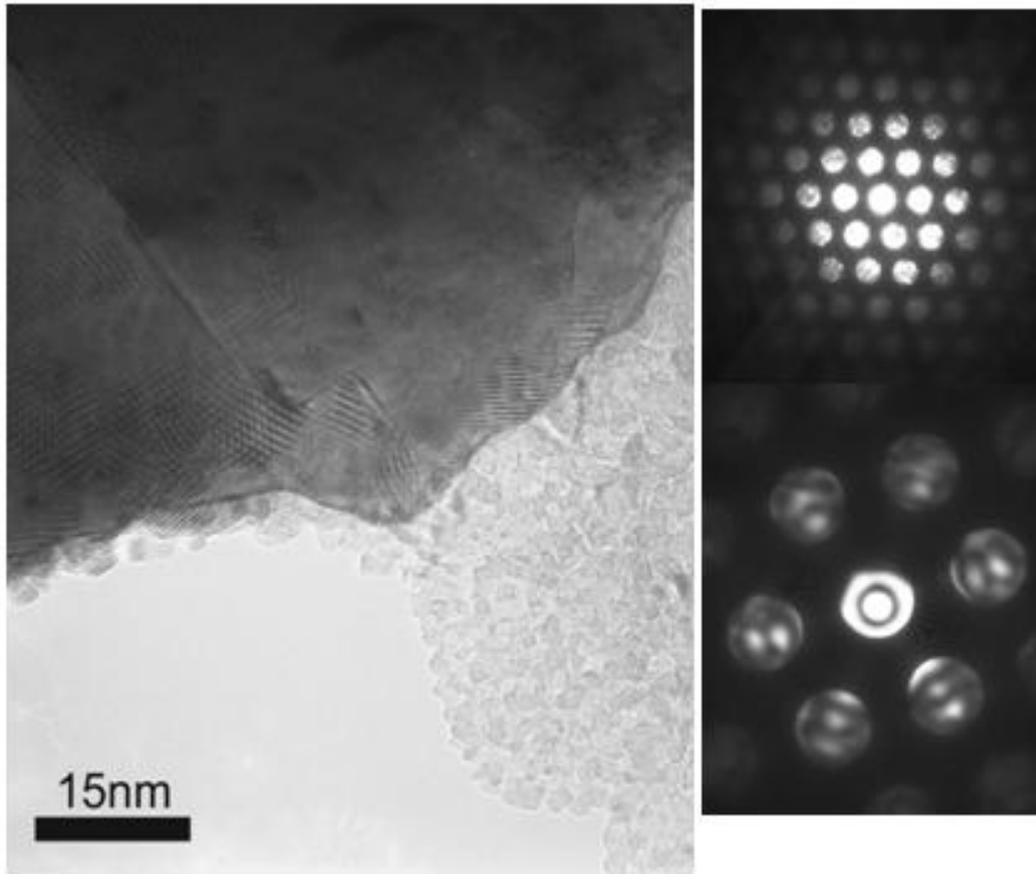


Figura 5.13. Imagens por MET de uma amostra compactada de Cu-2%CNT. Com os correspondentes padrões de difração em pontos e discos, ambos em eixo de zona. Observa-se planos atômicos do cobre, contornos de grão, franjas de Moiré e partículas com tamanhos entre 3 e 5 nm com morfologia facetada na parte inferior direita da amostra.

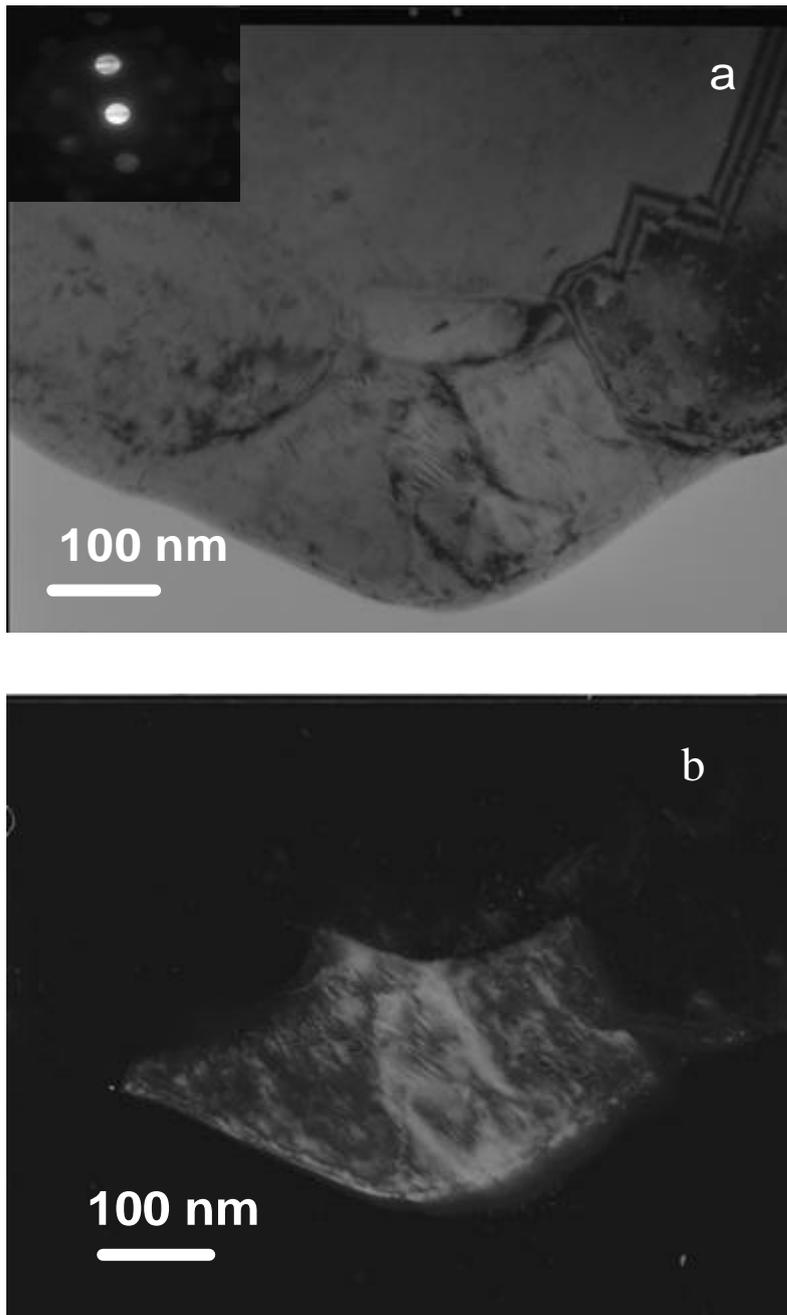


Figura 5.14. Imagens por MET de um conjunto de grãos e seus limites respectivos, na amostra sinterizada Cu-2% CNT. Imagens em campo claro, padrão de difração e campo escuro.

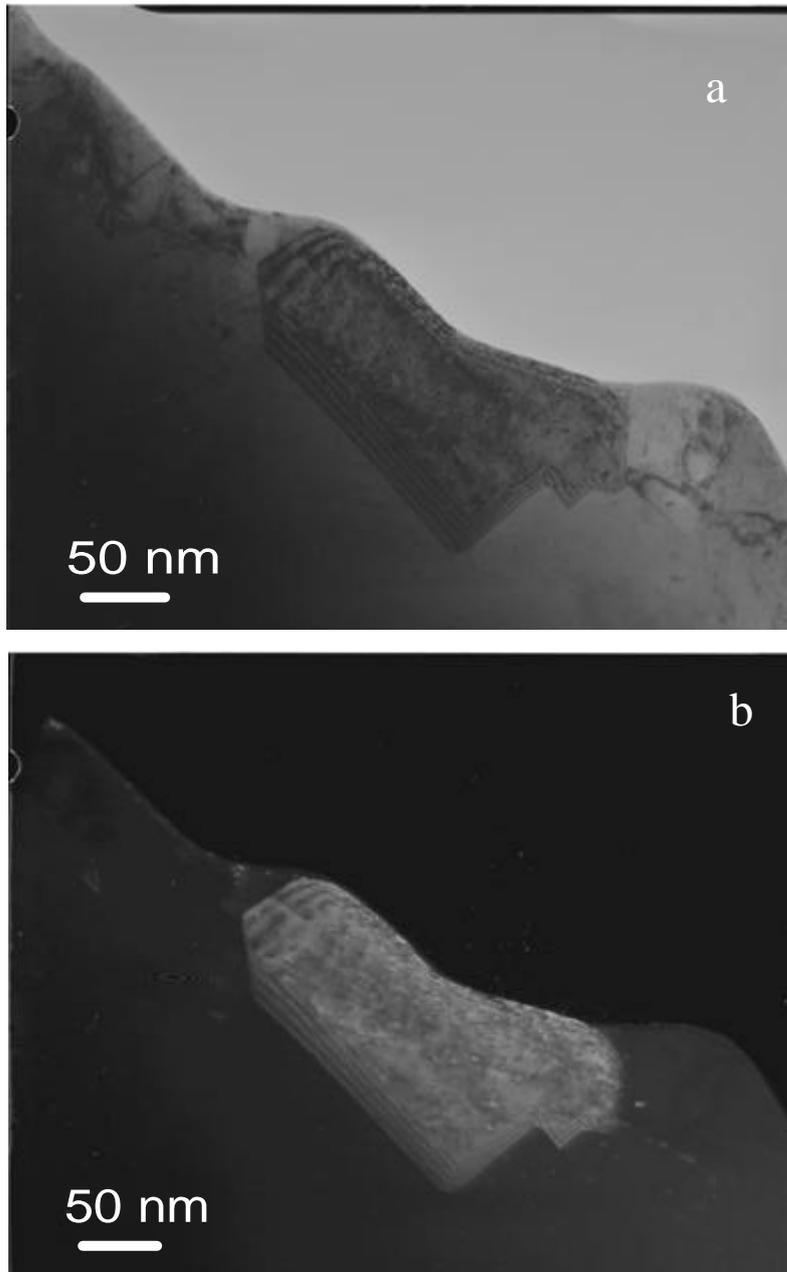


Figura 5.15. Imagens por MET, de um cristal de cobre.

a) em campo claro e **b)** campo escuro. Observa-se grande quantidade de discordâncias dentro de um grão de 200nm de comprimento, além de franjas de espessura. Os grãos que estão em volta dele, indicam coalescimento no material.

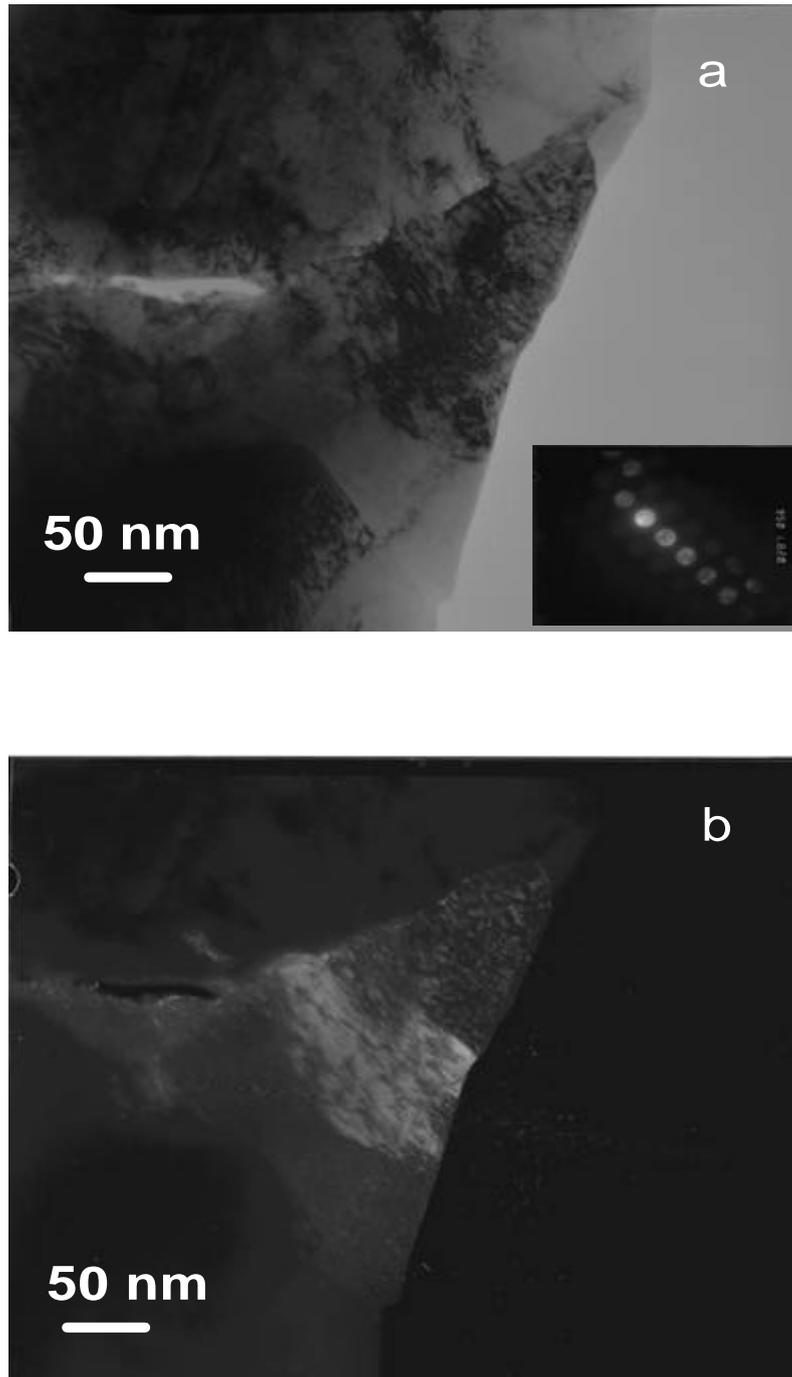


Figura 5.16. Imagens por MET em campo claro a), com seu correspondente padrão de difração e campo escuro centrado b). Grandes quantidades de discordâncias estão se arrumando em direção a um contorno de grão.

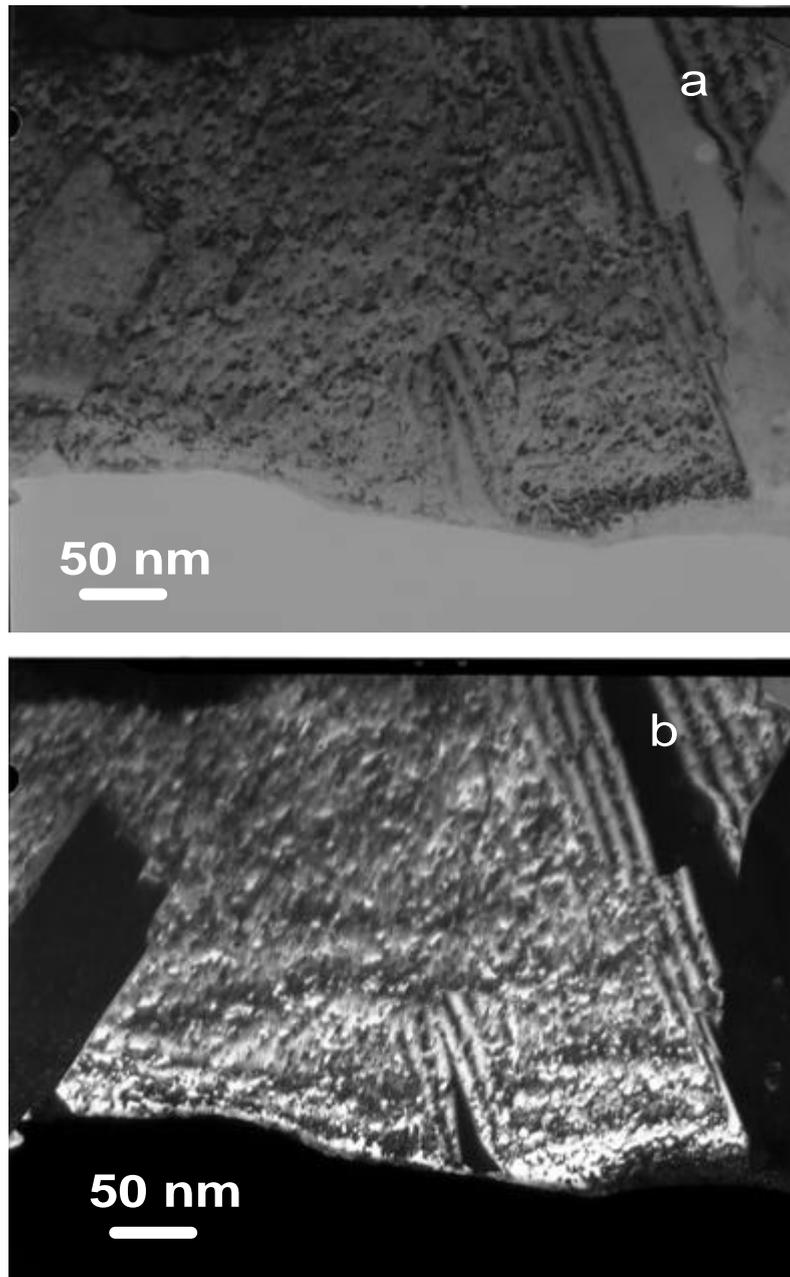


Figura 5.17. Imagens por MET, em campo claro a) e campo escuro b) de um cristal de cobre de 350nm. Observa-se franjas de espessura e muitos grãos pequenos dentro do cristal. Muitas partículas dentro dele têm a forma de nanotubos mas é difícil confirmar isso.

5.4.2

Amostra sinterizada de Cu-2%CNT.

De igual forma será apresentada primeiro a caracterização por MEV e, posteriormente, por MET.

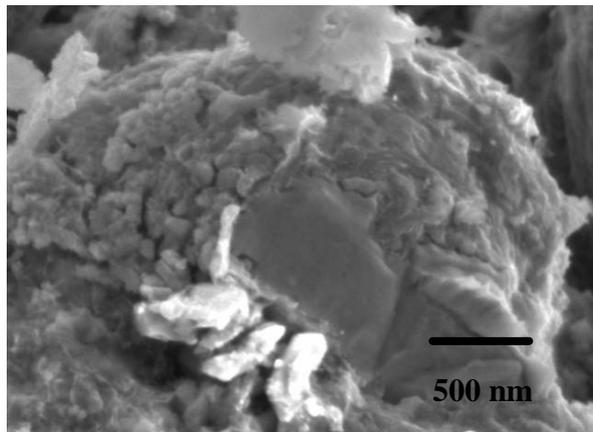
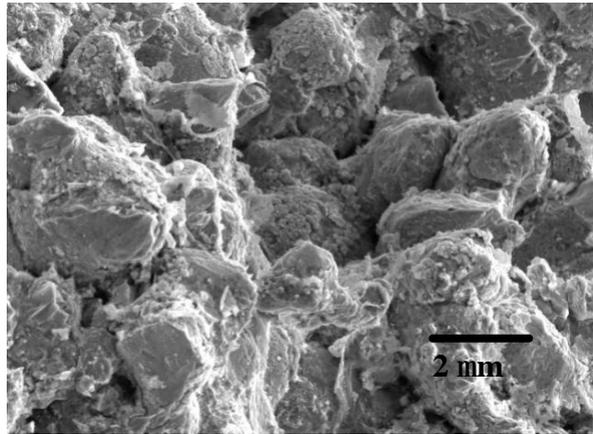
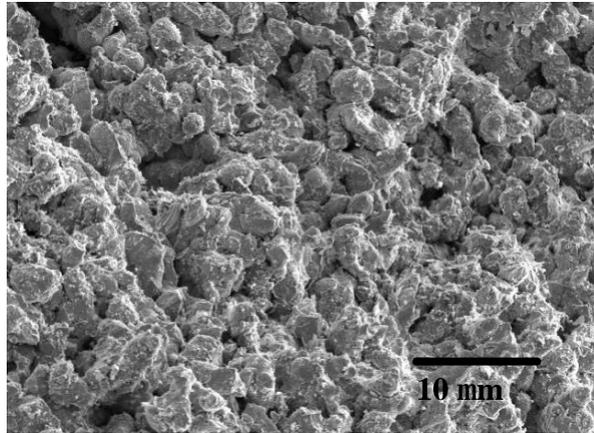


Figura 5.18. Fractografia MEV- FEG da amostra sinterizada.

Partículas com tamanho na faixa de 100-200 nm são observadas. CNT são difíceis de detectar. Observa-se dimples característicos da fratura dúctil. Na última imagem pode-se ver como os grãos pequenos (100 nm) coalescem e formam uma partícula maior.

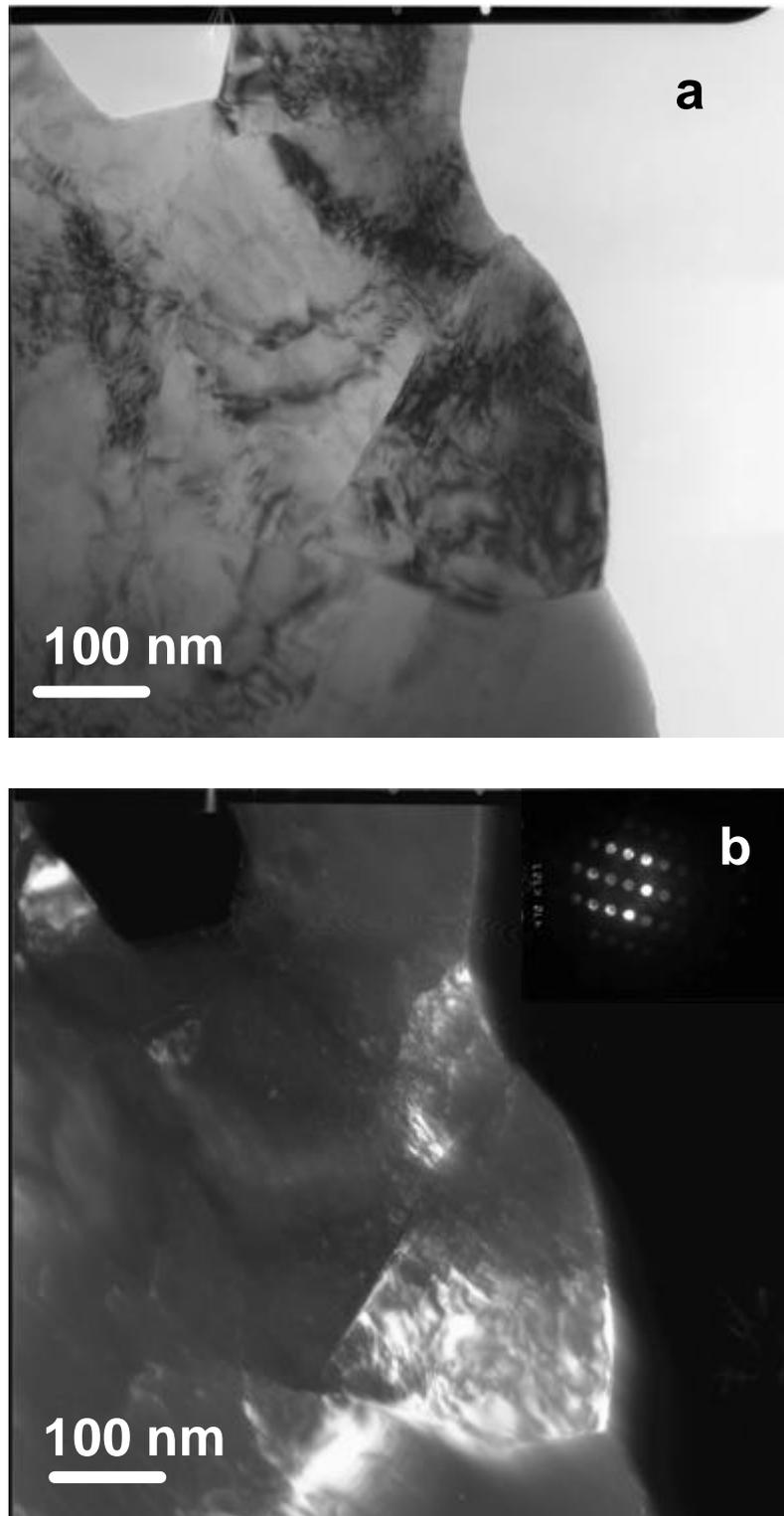


Figura 5.19. Imagens por MET, em campo claro e campo escuro com o correspondente padrão de difração de um grão de cobre, e grande arrumação de discordâncias é apreciado no campo claro.

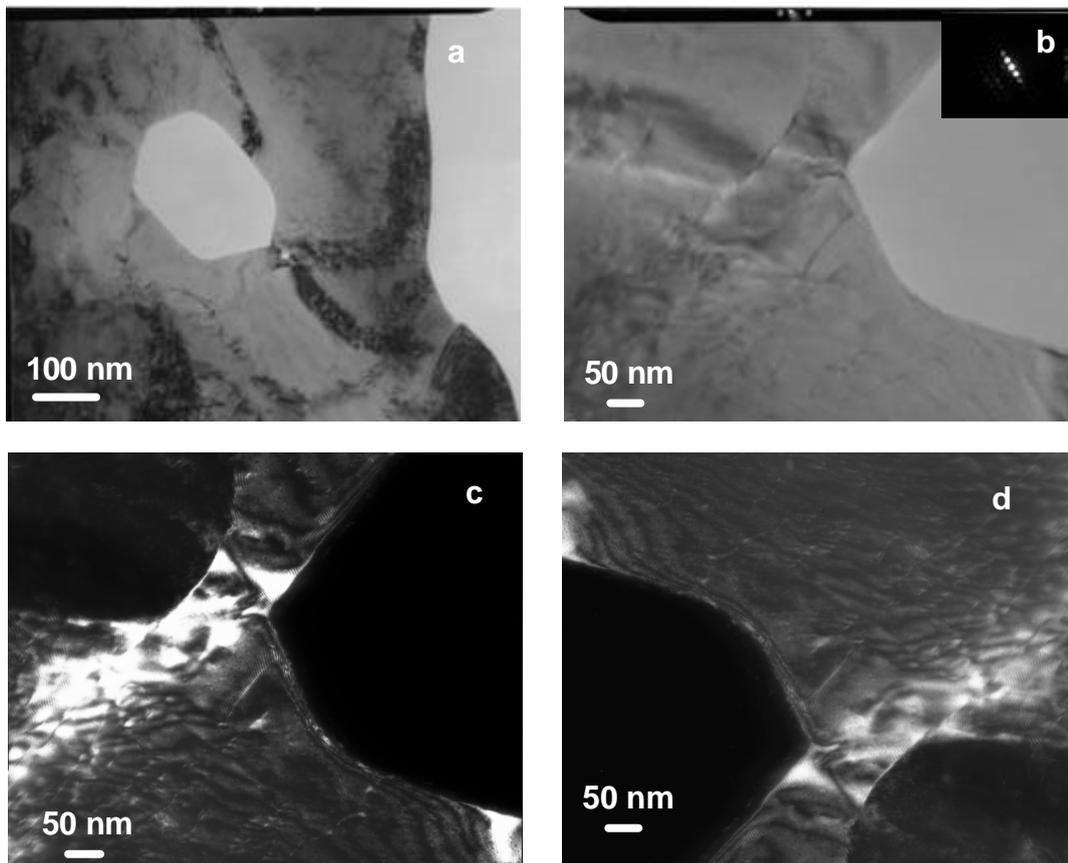


Figura 5.20. Imagens por MET da amostra sinterizada.

Imagens em campo claro **a)** e **b)** com o correspondente padrão de difração e campo escuro **c)** e **d)**. Observa-se grande quantidade de discordâncias, assim como campos de deformação. O relevo indica a direção de avanço do crescimento do grão para formação de uma macla.

Pode-se ver nas figuras anteriores, que somente em uma figura por MEV e uma em MET, foram detectados os nanotubos de carbono com clareza. Uma das grandes dificuldades é a preparação das amostras, tanto da compactada quanto da sinterizada. Os problemas da preparação residem em que, por polimento eletrolítico, a amostra é preferencialmente atacada pela presença dos nanotubos, e por ion mill a amostra fica muito espessa o que dificulta a observação ao MET.

Em vista disto, foi realizado mapeamento elemental por MEV para detectar o carbono dentro da matriz de cobre e, desta forma conhecer em que parte estão os nanotubos de carbono. Inicialmente, pode ser um bom indício o fato de não terem sido detectadas grandes quantidades de nanotubos, o que indica que eles ficaram bem dispersos. Os resultados do mapeamento elemental são apresentados na figura 5.21

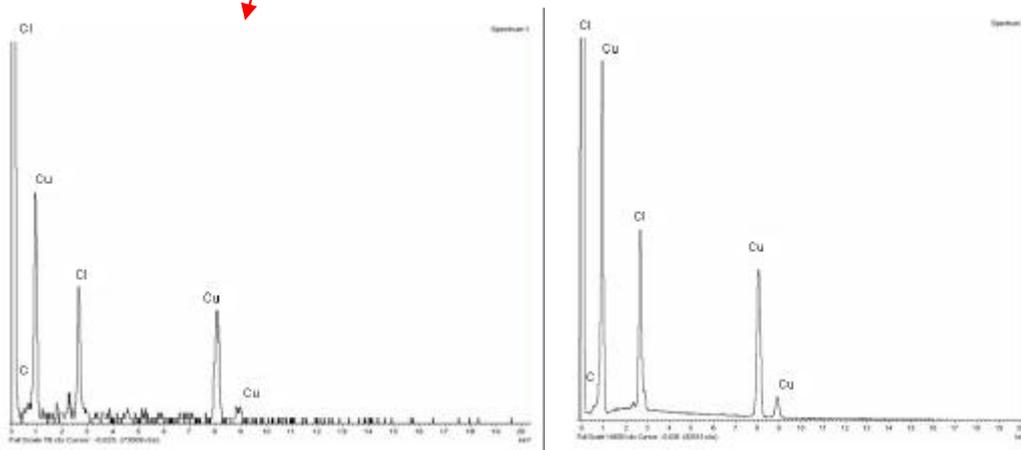
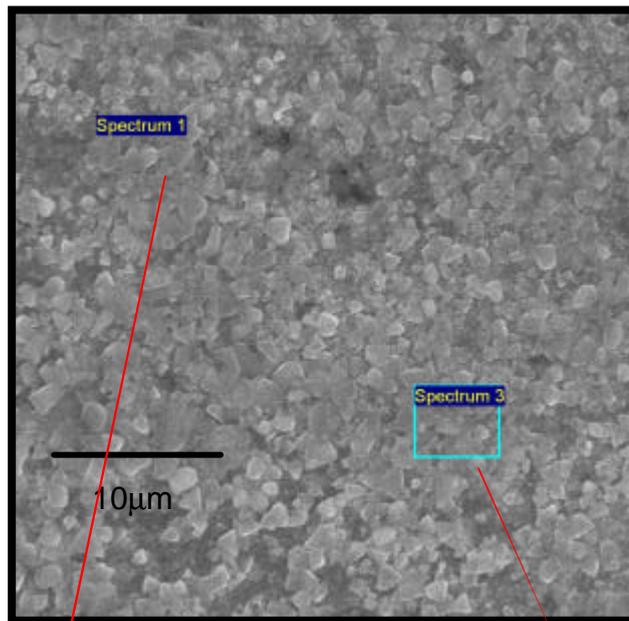


Figura 5.21. Imagens em MEV da superfície de uma amostra sinterizada, com seus correspondentes EDS. A presença do cloro é devido a que a amostra foi atacada com clorito férrico. Observa-se que os grãos têm um tamanho inferior a $1\mu\text{m}$.

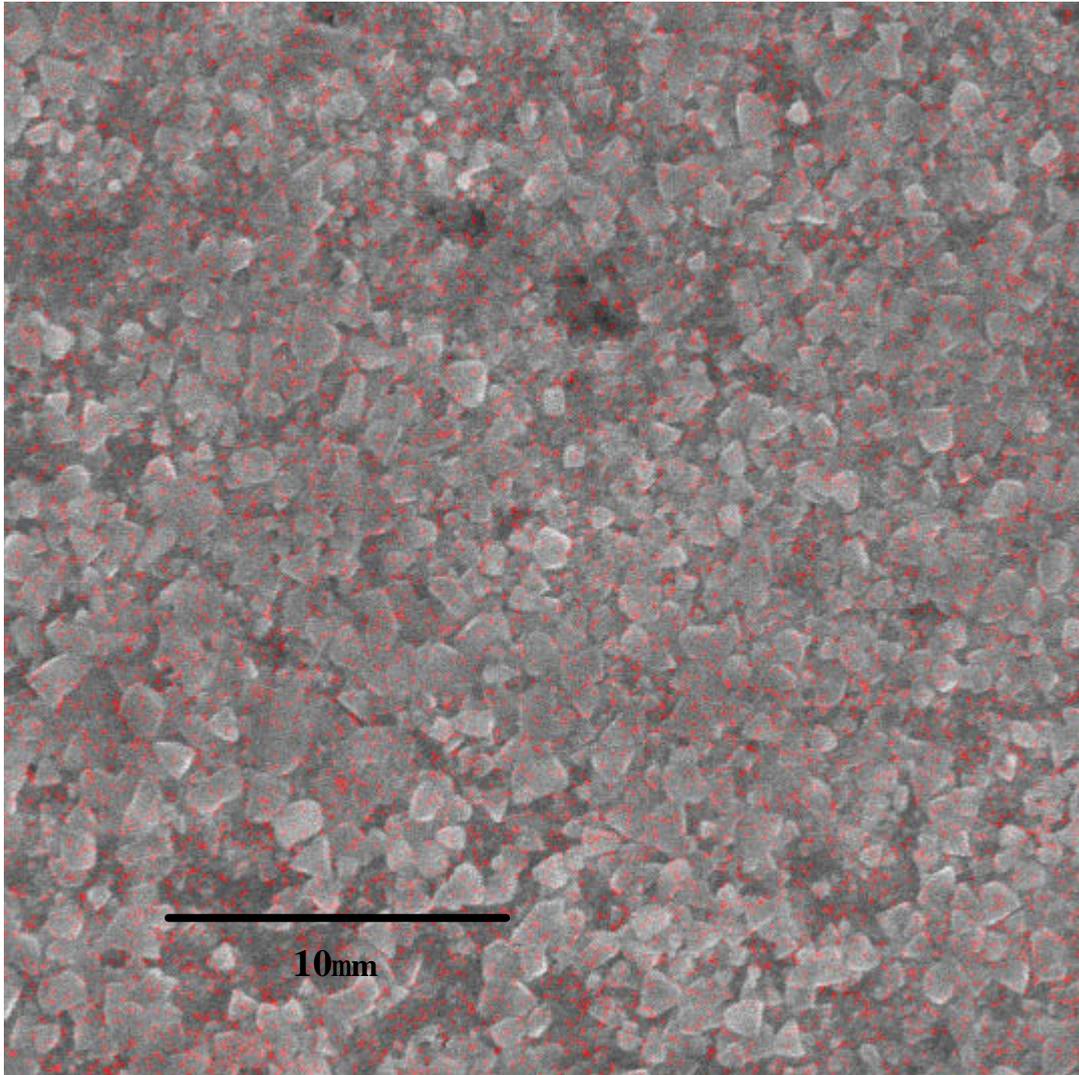


Figura 5.22. Mapeamento elemental da amostra sinterizada do nanocompósito por superposição das imagens com cobre (fundo) e carbono (cor vermelha). Observa-se que o Carbono está bem distribuído na matriz de cobre, tanto nos limites de grão quanto ao interior dos grãos.

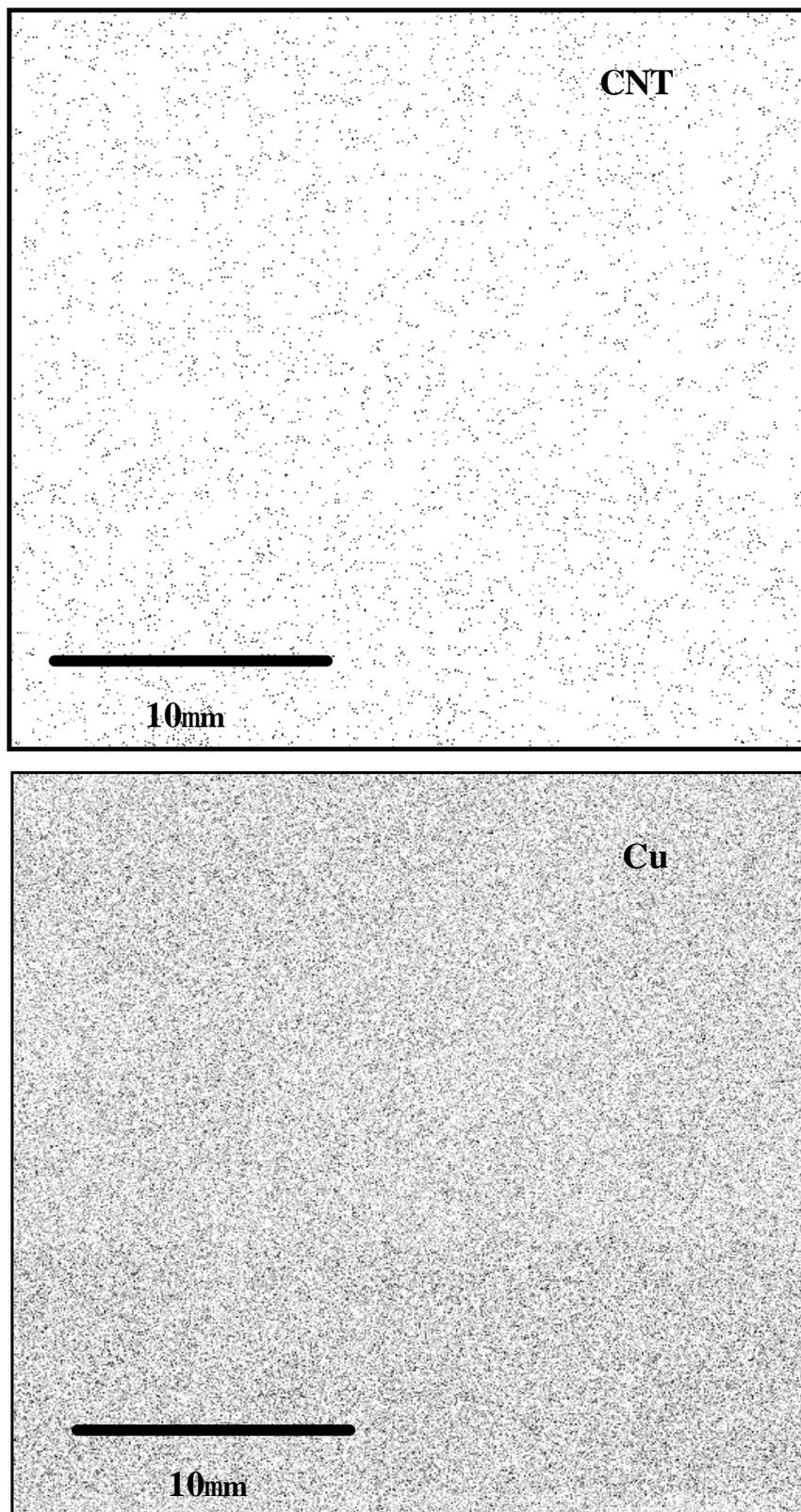


Figura 5.23. Mapeamento elemental do carbono e o cobre na amostra sinterizada do nanocompósito Cu-2% CNT.

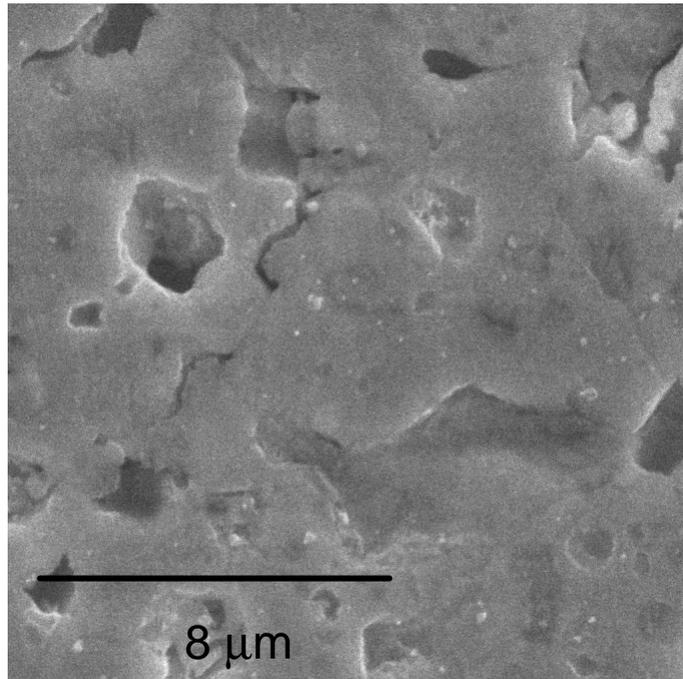


Figura 5.24. Superfície de uma amostra sinterizada de cobre nas mesmas condições que a amostra da imagem 5.22 de Cu-2%CNT.

Das imagens 5.22 e 5.24, pode-se observar ainda que as amostras de cobre e Cu-2%CNT foram sintetizadas com as mesmas condições de compactação e sinterização. Pode-se notar que a superfície apresenta grandes diferenças. Na superfície do compósito, os grãos de cobre ficam mais soltos, possivelmente, devido ao ancoramento dos nanotubos de carbono que fizeram um tipo de varreira para que os grãos da matriz não crescessem ou coalescessem. Os grãos da pastilha de cobre sem nanotubos são maiores, apresentando coalescimento. Na imagem 5.22, do mapeamento elemental, se detectou a presença dos nanotubos de carbono, com uma dispersão homogênea, ainda que pela maioria de imagens por MEV e MET, não foram detectados. Isso garante que o processo de síntese foi efetivo para cumprir o objetivo de garantir uma boa dispersão dos nanotubos na matriz de cobre.