

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Precipitação Homogênea

O endurecimento por precipitação, envelhecimento, é um tratamento térmico bastante utilizado em ligas não-ferrosas através do qual são formadas partículas de segunda fase, ou seja, precipitados que influenciam as propriedades físicas e/ou mecânicas dos materiais. A precipitação de segunda fase ocorre por processos de nucleação e crescimento.

Transformações de precipitação podem ser expressas em termos de reações como:



onde  $\alpha'$  é uma solução sólida supersaturada,  $\beta$  é uma fase precipitada estável ou metaestável, e  $\alpha$  é uma solução sólida mais estável com a mesma estrutura cristalina de  $\alpha'$ , mas de composição próxima ao equilíbrio.

Se a liga com composição  $X_0$ , figura 2.1, é tratada termicamente a  $T_1$  e resfriada rapidamente para uma temperatura  $T_2$ , ela irá se tornar supersaturada com átomos de B e a fase  $\beta$  será precipitada. Quando a transformação  $\alpha + \beta$  é completa, a energia livre da liga terá diminuído por uma quantidade  $\Delta G_0$  por mol, figura 2.1b.  $\Delta G_0$  é a força motriz total para a transformação, entretanto, não é a força motriz para nucleação  $\Delta G_n$ . Isto ocorre devido ao primeiro núcleo formado não mudar de forma significativa a composição  $\alpha$ . A força motriz para a precipitação aumenta com o aumento do sub-resfriamento ( $\Delta T$ ) abaixo da temperatura de equilíbrio *solvus* ( $T_e$ ).

A energia livre liberada por núcleo formado pode ser escrita de acordo com a figura 2.1 como sendo:

$$\Delta G_1 = \mu_A^\alpha X_A^\beta + \mu_B^\alpha X_B^\beta \quad (2-2)$$

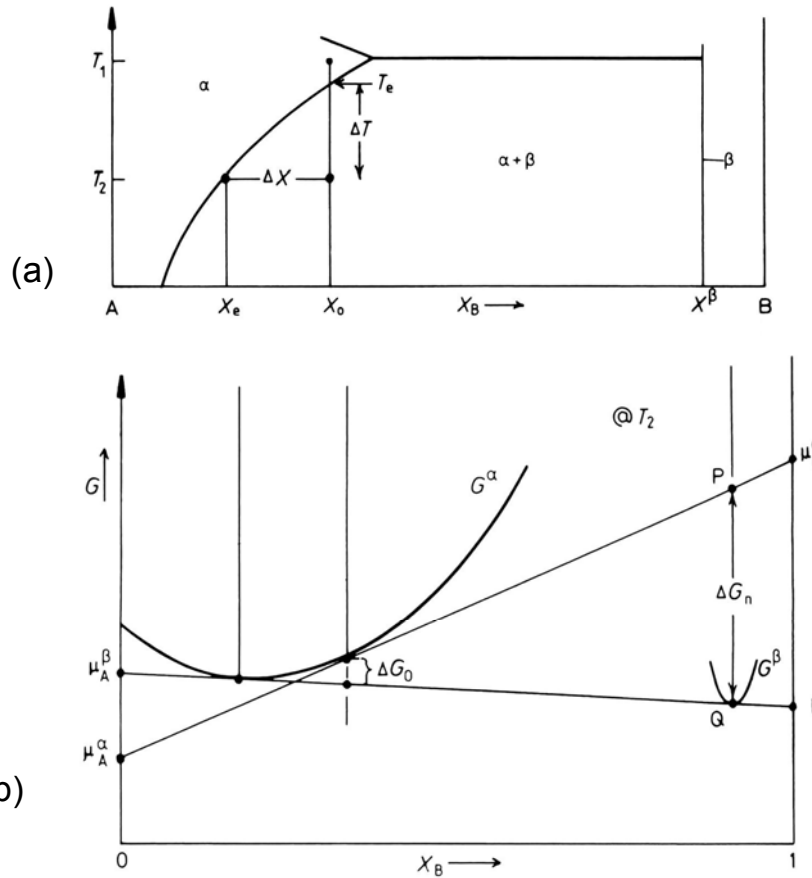


Figura 2.1 – Variação da energia livre durante precipitação. A força motriz para nucleação dos primeiros precipitados é  $\Delta G_n = \Delta G_v V_m$ .  $\Delta G_0$  é o decréscimo total em energia livre quando a precipitação é completa e o equilíbrio é alcançado [6].

### 2.1.1 Variação da energia livre associada com a formação do núcleo

A nucleação pode ser conceituada como o estágio inicial de formação de uma nova fase. A nucleação homogênea é caracterizada por ocorrer sem o benefício de uma heterogeneidade pré-existente. Por isso, sempre se manifesta com considerável dificuldade, pois requer flutuações térmicas que produzam núcleos suficientemente grandes que excedam o raio crítico  $r_0$ .

É conhecido que a mudança em energia livre  $\Delta G$  associada com a nucleação homogênea de um embrião da nova fase é igual à soma da mudança da energia livre volumétrica  $\Delta G_v$  e da energia interfacial  $\gamma$  necessária para formar a nova superfície. Em sistemas sólidos, um termo associado à energia de deformação  $\Delta G_s$  deve ser introduzido [4-6].

$$\Delta G = -V \Delta G_v + A\gamma + V \Delta G_s \quad (2-3)$$

As três contribuições à variação de energia livre  $\Delta G$  associada com o processo de nucleação estão relacionadas da seguinte forma:

- a) Na temperatura onde a fase  $\beta$  é estável, a criação de um volume  $V$  relacionado ao precipitado  $\beta$  causará uma redução da energia livre volumétrica  $V \Delta G_v$ .
- b) Assumindo que a energia interfacial  $\alpha/\beta$  é isotrópica, a criação de uma área  $A$  da interface irá provocar um aumento na energia livre de  $A\gamma$ .
- c) De maneira geral, o volume transformado não irá se ajustar perfeitamente no espaço originalmente ocupado pela matriz, gerando uma energia de deformação de desajuste  $V \Delta G_s$  por unidade de volume da fase  $\beta$ .

O termo  $\Delta G_v$  é muito dependente da temperatura, enquanto  $\gamma$  e  $\Delta G_s$  são pouco influenciados pela mesma. O valor de  $\Delta G_v$  é proporcional à supersaturação  $\Delta x$ , definida como  $x^o - x^e$ , onde  $x^o$  é a composição inicial da liga e  $x^e$  a composição de equilíbrio da matriz a uma dada temperatura. Grandes supersaturações são necessárias para que a nucleação homogênea ocorra. Para o caso de soluções diluídas, que exibem um comportamento de acordo com a Lei de Raoult, a variação de energia livre associada com a transformação da solução sólida supersaturada a uma temperatura  $T$  é dada por [22]:

$$\Delta G = RT \left( x_B^o \ln \frac{x_B^o}{x_B^e} + x_A^o \ln \frac{x_A^o}{x_A^e} \right) \quad (2-4)$$

onde  $R$  é a constante de gás universal,  $T$  a temperatura de envelhecimento absoluta,  $x_B^o$  e  $x_A^o$  são a fração inicial de mol de Co e Cu respectivamente,  $x_B^e$  e  $x_A^e$  são a fração de mol de Co e Cu em equilíbrio com a temperatura  $T$  em questão.

Simplificando a análise, é considerada a formação de um precipitado esférico, e escreve-se a equação 2-3 como:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3}{3} (\Delta G_v - \Delta G_s) \quad (2-5)$$

A relação entre  $\Delta G$  e  $r$  terá a forma apresentada na figura 2.2. A energia interfacial de superfície é maior que a energia volumétrica para raios menores, e, por conseguinte, neste estágio, os embriões são instáveis. O raio  $r_0$  corresponde à condição a partir da qual o núcleo adquire um tamanho estável e pode crescer espontaneamente, visto que a partir deste valor, um aumento no raio ocasiona uma diminuição na energia livre. A energia neste ponto,  $\Delta G_{r_0}$ , é a barreira de energia a ser vencida para que haja formação de um núcleo estável e permita o crescimento do precipitado. O efeito da energia de deformação é reduzir a força motriz efetiva da transformação para  $\Delta G_v - \Delta G_s$ .

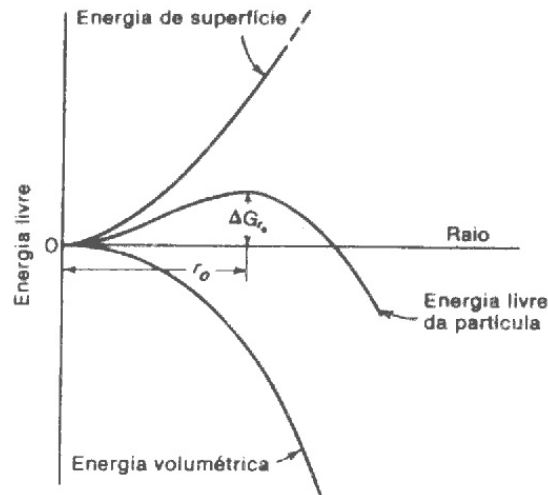


Figura 2.2 – Gráfico da energia livre em função do raio do precipitado [5].

A condição para crescimento contínuo de um embrião é que o raio exceda o raio crítico, sendo  $r_0$  definido por:

$$r_0 = \frac{2\gamma}{\Delta G_v - \Delta G_s} \quad (2-6)$$

E a energia livre crítica, ou energia de ativação para nucleação, é dada por:

$$\Delta G_{r_0} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (2-7)$$

Na figura 2.3 é observado o efeito da temperatura no processo de nucleação. Para temperaturas mais baixas, o raio crítico e a barreira de energia a serem vencidos são menores. Para temperaturas logo abaixo da linha *solvus*, o raio crítico tende ao infinito e não ocorre nucleação.

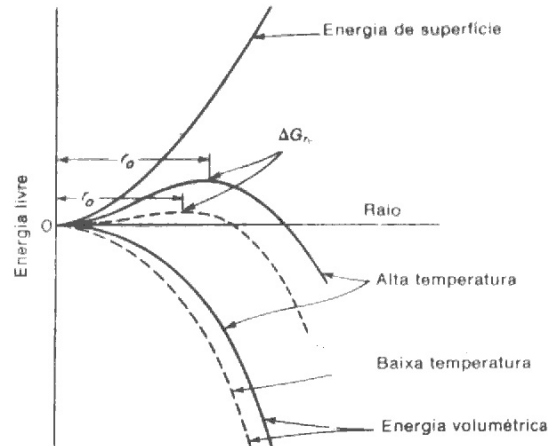


Figura 2.3 – Gráfico da energia livre em função da temperatura [5].

### 2.1.2

#### Papel das interfaces na nucleação no estado sólido

Basicamente existem três diferentes tipos de interfaces importantes em um sistema metálico:

1. superfícies livres de um cristal (interface sólida/vapor)
2. contornos de grão (interface  $\alpha/\alpha$ )
3. interfaces entre as fases (interface  $\alpha/\beta$ ).

Todos os cristais possuem o primeiro tipo de interface. O segundo tipo separa cristais com mesma composição e estrutura cristalina, mas com diferentes orientações no espaço. A terceira interface separa duas diferentes fases que podem ter a mesma estrutura cristalina e/ou composições, incluindo as interfaces sólido/líquido [6].

A maioria das transformações de fases observadas em metais e suas ligas ocorrem através do crescimento de uma nova fase ( $\beta$ ) a partir de uma matriz ( $\alpha$ )

por um processo de nucleação e crescimento. A interface  $\alpha/\beta$  tem um papel importante em determinar a cinética da transformação de fase. Entretanto, na maioria dos casos, ocorre uma mudança de volume devido a modificações na estrutura ou no parâmetro de rede do material. Esta mudança de volume pode ser acomodada pela deformação elástica em uma ou mais fases presentes. Existem três tipos de interfaces em sólidos, classificadas de acordo com a estrutura atômica: coerente, semicoerente e incoerente.

### **Interface Coerente**

Se a fase precipitada  $\beta$  tem a mesma estrutura cristalina e semelhante parâmetro de rede da fase  $\alpha$ , as duas fases podem formar interfaces coerentes de baixa energia. Esta situação ocorre durante os estágios iniciais de precipitação de muitas ligas endurecidas por precipitação, como por exemplo, na liga Cu-Co.

No caso de uma interface CFC/HCP existe apenas um plano que pode formar a interface coerente. Ela irá ocorrer quando dois cristais se encaixam perfeitamente no plano interfacial, de maneira que as redes sejam contínuas através da interface. Isto só poderá ser obtido se o plano interfacial tiver a mesma configuração atômica em ambas as fases, o que requer que os cristais estejam orientados de forma especial em relação ao outro.

Entretanto, se as duas fases tiverem mesma estrutura cristalina e parâmetro de rede semelhante, independentemente das diferenças em composição, todos os planos da rede serão idênticos.

Numa interface coerente, quando a distância entre os átomos na interface não é idêntica ainda é possível manter a coerência, acomodando o desajuste atômico através da distorção elástica das redes. O resultado da distorção de redes é conhecido como deformação de coerência. Os valores da energia interfacial dependem fortemente do desajuste atômico, podendo chegar até  $200 \text{ mJm}^{-2}$  [6].

Para o sistema Cu-Co, o desajuste atômico é da ordem de 1,8%. O valor da energia interfacial neste sistema foi calculado por Ardell resultando num valor de  $180 \text{ mJm}^{-2}$ , e por Servi e Turnbull que obtiveram uma energia de  $200 \text{ mJm}^{-2}$  [4].

### Interface Semicoerente

Do ponto de vista de energia interfacial é favorável para um precipitado estar cercado por interfaces coerentes de baixa energia. Entretanto, quando o precipitado e a matriz têm diferentes estruturas cristalinas é difícil encontrar um plano comum que satisfaça ambas as fases.

A deformação associada com a interface coerente aumenta a energia do sistema, e para um desajuste atômico ou área interfacial muito grande, torna-se energeticamente mais favorável substituir a interface coerente por uma semicoerente através da criação de discordâncias.

Em prática, o desajuste atômico ( $\delta$ ) da rede em duas dimensões e os campos de deformação de coerência pode ser completamente aliviado se a interface contém dois grupos de discordâncias não-paralelos com espaçamentos  $D_1 = b_1/\delta_1$  e  $D_2 = b_2/\delta_2$ , onde  $b$  é o vetor de Burgers, figura 2.4.

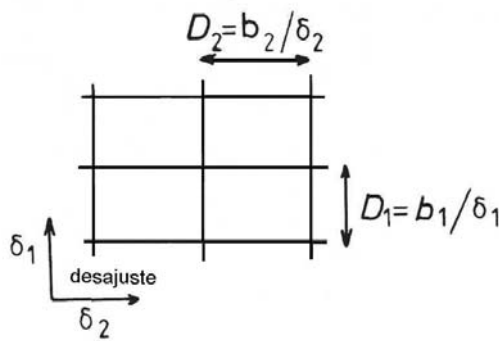


Figura 2.4 – O desajuste da rede em duas direções ( $\delta_1$  e  $\delta_2$ ) pode ser acomodado por discordâncias com espaçamento  $D_1 = b_1/\delta_1$  e  $D_2 = b_2/\delta_2$  [6].

Caso o espaçamento entre as discordâncias for maior do que  $D_1$  e  $D_2$ , as tensões serão parcialmente aliviadas e existirão campos de tensões residuais de longo alcance. Para pequenos valores  $\delta$ , a contribuição estrutural da energia interfacial é aproximadamente proporcional à densidade de discordâncias na interface. Quando o desajuste aumenta, o espaçamento da discordância diminui. Para  $\delta > 0,25$ , ou seja, quando existe uma discordância para quatro espaçamentos interplanares, as regiões de pouco encaixe ao redor das discordâncias se sobrepõem e a interface passa a ser considerada como uma interface incoerente. A energia de uma interface semicoerente varia de 200 até 500  $\text{mJm}^{-2}$  [6].

### **Interface Incoerente**

Quando as duas fases apresentam estruturas cristalinas completamente diferentes ou quando as redes estão orientadas aleatoriamente não há possibilidade de boa continuidade cristalográfica em torno da interface. O padrão de configuração dos átomos pode ser bastante diferente nas duas fases ou, se similar, as distâncias interatômicas devem ser diferentes por um fator maior que 25%. Em ambos os casos, a interface é considerada incoerente. Em geral, interfaces incoerentes resultam quando dois cristais de estruturas diferentes e orientados aleatoriamente se juntam em um plano interfacial qualquer.

Muito pouco é conhecido sobre a estrutura atômica em detalhe das interfaces incoerentes, mas elas são caracterizadas por uma alta energia, em torno de 500 a 1000 mJm<sup>-2</sup>, a qual é relativamente insensível à orientação do plano interfacial. Provavelmente apresentam estrutura atômica desordenada e lacunas interfaciais de longa periodicidade [6].

### **Precipitados no contorno de grão**

Situações especiais surgem quando uma partícula de segunda fase está localizada em um contorno de grão, sendo necessário considerar a formação de interfaces com dois grãos diferentemente orientados. Três possibilidades são possíveis (figura 2.6): o precipitado poderá ter (i) interfaces incoerentes com os dois grãos, (ii) uma interface coerente ou semicoerente com um dos grãos e incoerente com o outro, ou (iii) interfaces coerente/semicoerente com ambos os grãos. Os dois primeiros casos são bastante observados, entretanto a terceira possibilidade é incomum devido às condições cristalográficas restritivas impostas pela coerência com um grão impedir ou dificultar uma relação favorável de orientação com o outro grão [6].



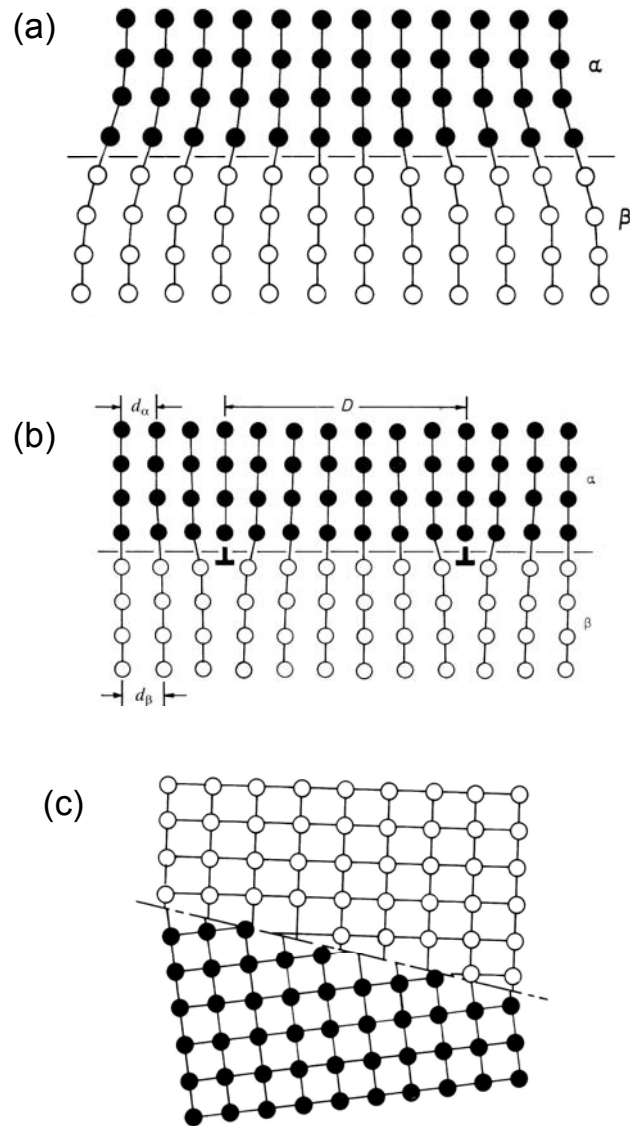


Figura 2.5 – Tipos de interfaces: a) coerente b) semicoerente e c) incoerente [6].

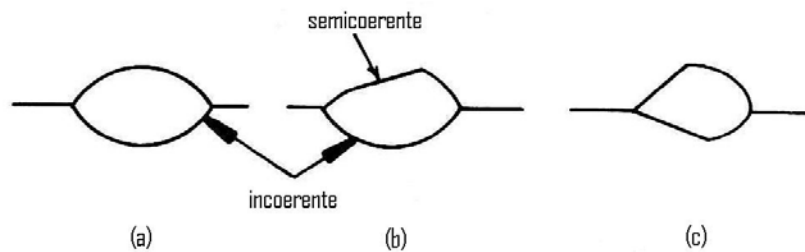


Figura 2.6 – Possíveis morfologias para precipitados no contorno de grão: interfaces incoerentes curvadas suavemente e interfaces coerentes e semicoerentes planares [6].

### 2.1.3 Anisotropia da energia livre superficial e teorema Gibbs-Wulff

A origem da entropia superficial é resultado do efeito vibracional e configuracional dos átomos. A redução da energia de ligação dos átomos da superfície produz uma frequência de vibração menor desses átomos resultando no aumento de entropia vibracional em comparação com os átomos internos do material. A entropia configuracional pode ser introduzida na superfície através da formação de lacunas. A superfície de um cristal deve estar associada com um excesso de entropia positiva a qual irá compensar parcialmente a alta energia interna do sistema [4].

Para sólidos cristalinos existe uma diferença no número de ligações quebradas para as diferentes superfícies cristalinas. Se a energia livre superficial é decorrente de ligações quebradas, é esperado que o valor medido da energia livre superficial  $\gamma$  seja anisotrópico, isto é, distinto para as diferentes superfícies cristalinas do material.

Quando o plano da superfície macroscópica tem um índice  $\{hkl\}$  alto ou irracional, a superfície irá se formar como uma estrutura em camadas e degraus, onde cada camada é um plano supercompacto. Isto está ilustrado na figura 2.7 para uma estrutura cúbica simples [4-6].

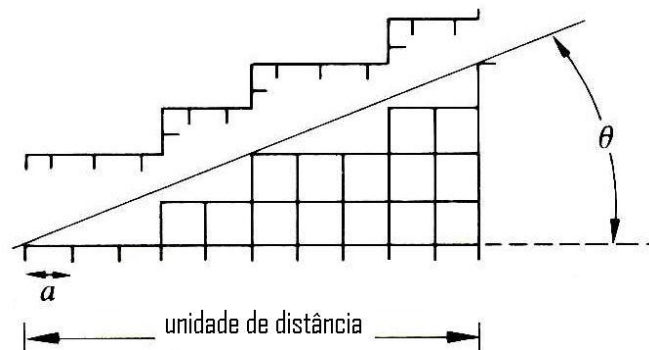


Figura 2.7 – O modelo de ligações quebradas para energia superficial [4].

Um plano cristalino com ângulo  $\theta$  em relação ao plano supercompacto irá conter ligações quebradas em excesso devido aos átomos nos degraus. Para uma unidade de comprimento da interface no plano do diagrama e unidade de comprimento paralela aos degraus, irão existir  $(\cos\theta/a)$   $(1/a)$  ligações quebradas

provenientes do plano supercompacto e  $(\sin |\theta|/a)$   $(1/a)$  ligações quebradas adicionais oriundas dos átomos nos degraus. Atribuindo a energia  $\varepsilon/2$  para cada ligação quebrada, temos a equação:

$$E_{sv} = (\cos \theta + \sin |\theta|) \varepsilon/2a^2 \quad (2-8)$$

O gráfico da energia superficial em função do ângulo  $\theta$  é apresentado na figura 2.8. A orientação supercompacta ( $\theta=0$ ) atinge um ponto de mínimo de energia. Semelhante argumentação pode ser aplicada para qualquer estrutura cristalina com rotações de eixo a partir de um plano supercompacto. Todos os planos de baixo índice devem desta maneira, estar localizados em pontos de baixa energia (vértices).

Para o gráfico  $\gamma$  em função de  $\theta$ , semelhantes pontos de mínimo (vértices) são encontrados, mas devidos a efeitos de entropia eles são menos proeminentes do que no gráfico  $E-\theta$  e, para planos de alto índice, eles podem até mesmo desaparecer [6].

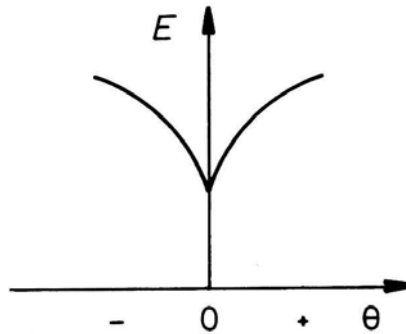


Figura 2.8 – Variação da energia superficial em função do ângulo  $\theta$  da Fig. 2.7 [6].

Um método conveniente de representar a variação de  $\gamma$  com orientação superficial em três dimensões é construir uma superfície de forma que a energia livre de qualquer plano é igual à distância entre a superfície e a origem quando medidos ao longo da normal do plano em questão. Uma seção desta superfície é apresentada na figura 2.9. Este tipo de representação polar de  $\gamma$  tem propriedades úteis de prever a morfologia de equilíbrio de um monocristal isolado.

Para um cristal isolado circundado por vários planos  $A_1, A_2,$  etc. com energias  $\gamma_1, \gamma_2,$  etc. a energia superficial total irá ser a soma de  $A_1\gamma_1 + A_2\gamma_2 + \dots$ . A forma de equilíbrio tem a propriedade que  $\sum A_i\gamma_i$  é mínimo e a morfologia que satisfaz esta condição é apresentada pela construção de Wulff. Para cada ponto  $\gamma$  na superfície, por exemplo, o ponto A, um plano é desenhado pelo ponto em questão e a normal ao vetor raio AO. A morfologia de equilíbrio é então o envelope interno de cada plano. Assim, quando o gráfico de  $\gamma$  contém extremidades agudas, a morfologia de equilíbrio é um poliedro com grandes facetas, apresentando o menor valor de energia livre interfacial [4].

O teorema de Wulff prediz que a morfologia de equilíbrio está formada por partes dos planos de Wulff que podem ser alcançados da origem sem interceptar nenhum outro plano Wulff. Este teorema é a solução de um problema levantado por Gibbs em 1878: Para uma quantidade fixa de matéria em uma partícula, qual morfologia produz um valor mínimo de energia livre superficial?

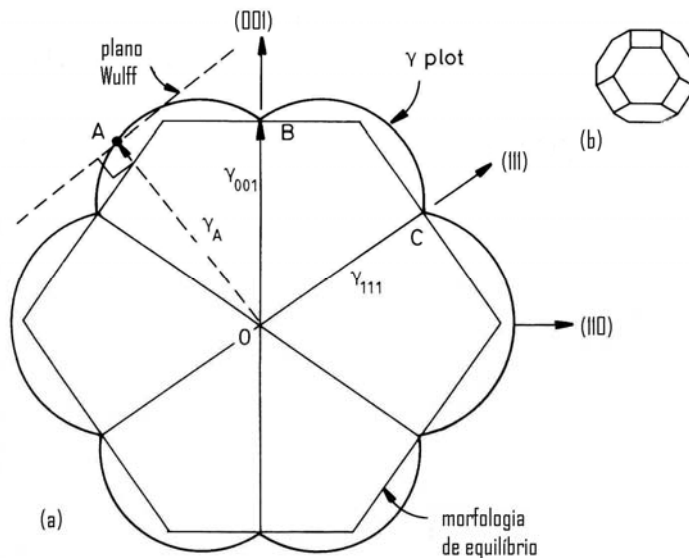


Figura 2.9 – (a) Uma possível seção  $(1\bar{1}0)$  a partir do gráfico  $\gamma$  de um cristal CFC. O comprimento AO representa a energia livre do plano superficial cuja normal é horizontal a direção AO. Assim  $OB = \gamma_{(001)}$ ,  $OC = \gamma_{(111)}$ , etc. (b) a morfologia de equilíbrio em três dimensões mostrando  $\{100\}$  (faces quadradas) e  $\{111\}$  (faces hexagonais) [6].

## 2.2 Precipitação Heterogênea

A nucleação em sólidos é quase sempre heterogênea. Sítios de nucleação heterogênea apropriados são defeitos de não equilíbrio os quais aumentam a energia livre do material como lacunas em excesso, discordâncias, contornos de grão, falhas de empilhamento, inclusões e superfícies livres [4-6].

Se a criação de um núcleo resulta na destruição de um defeito, alguma energia livre ( $\Delta G_d$ ) será liberada por meio desse processo, reduzindo ou até removendo a barreira de energia de ativação. O equivalente a equação 2-3 para a nucleação heterogênea é dado por:

$$\Delta G = -V(\Delta G_v - \Delta G_s) + A\gamma - V\Delta G_d \quad (2-9)$$

### 2.2.1 O fenômeno da precipitação descontínua

A precipitação descontínua é uma transformação no estado sólido controlada por difusão interfacial, ocorrendo preferencialmente nos contornos de grão de alto ângulo de materiais metálicos policristalinos. Esta interface atua como uma frente da reação, avançando sobre a matriz supersaturada do grão adjacente e deixando para trás uma matriz empobrecida em soluto e uma fase precipitada com morfologia de lamelas ou bastões [7-8]. A denominação “descontínua” é utilizada devido ao fato de ocorrer uma descontinuidade no arranjo atômico e também uma mudança descontínua na concentração de soluto ao se cruzar à frente da reação.

A reação ocorre pela decomposição de uma matriz supersaturada  $\alpha$  em uma estrutura bifásica contendo uma fase  $\alpha'$  com mesma estrutura cristalina da original, porém empobrecida em soluto e uma fase  $\beta$  precipitada, figura 2.10. Simbolicamente a transformação pode ser representada por:

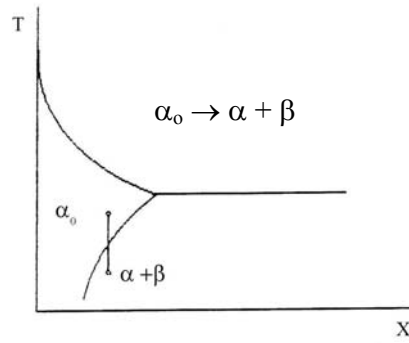


Figura 2.10 – Parte de um diagrama de fases genérico, apresentando a transição sofrida durante a precipitação descontínua, indo da região monofásica  $\alpha_0$  para a bifásica  $\alpha + \beta$ .

Os precipitados nucleiam de forma heterogênea nos contornos de grão que atuam como caminhos de alta difusividade. O crescimento cooperativo dos precipitados ocorre por difusão dos átomos de soluto ao longo dos contornos de grão enquanto estes migram em direção à matriz não transformada. A migração do contorno de grão marca assim, duas regiões distintas: a matriz não transformada a sua frente e uma estrutura lamelar ou em forma de bastonetes, figura 2.11 [7-8]. Os precipitados com morfologia de bastonetes apresentam interfaces não-planares: uma interface cilíndrica de raio  $r_1$  na interface  $\beta/\alpha'$  uma interface esférica de raio  $r_2$  na extremidade do precipitado / frente da reação  $\beta/\alpha$ .

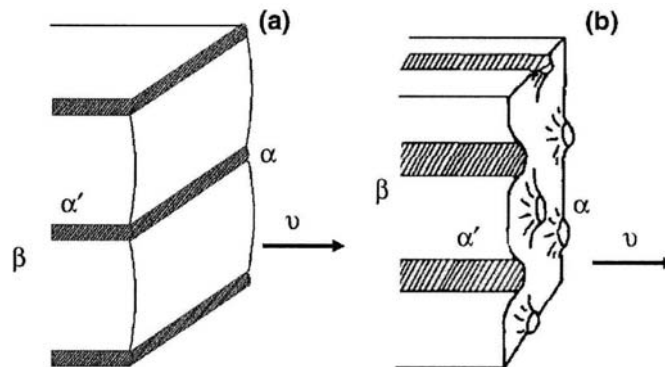


Figura 2.11 – Esquema dos tipos de morfologias desenvolvidas na precipitação descontínua: (a) lamelar e (b) bastonetes. O vetor  $v$  indica a direção e o sentido da velocidade de crescimento [9].

Morfologicamente, a precipitação descontínua é parecida com a reação eutetóide, em que uma fase  $\gamma$  se decompõe em  $\alpha + \beta$  [23]. A reação eutetóide é

controlada por difusão volumétrica e, portanto, ocasiona um perfil de concentração contínuo na matriz não transformada à frente da interface de separação com o produto transformado. Já na precipitação descontínua, a reação é controlada por difusão interfacial e gera como mencionado anteriormente, uma descontinuidade abrupta na concentração de soluto através do contorno de grão (figura 2.12).

A precipitação descontínua (PD) em sistemas metálicos é um fenômeno bastante freqüente, tendo sido relatada a sua ocorrência em mais de cem sistemas binários e em dezenas de sistemas ternários e multicomponentes. Uma vez iniciado o movimento do contorno de grão, a energia química livre disponível atua como força motriz para a reação descontínua [8].

Os fatores que controlam a precipitação nos contornos de grão estão relacionados com a estrutura e propriedades dos mesmos. Apesar de depender da estrutura individual do contorno de grão, a reação de precipitação descontínua ocorrerá, se o tempo for suficiente, em todos os contornos [7-8]. Deve-se destacar, portanto, a importância energética e estrutural dos contornos de grão na reação.

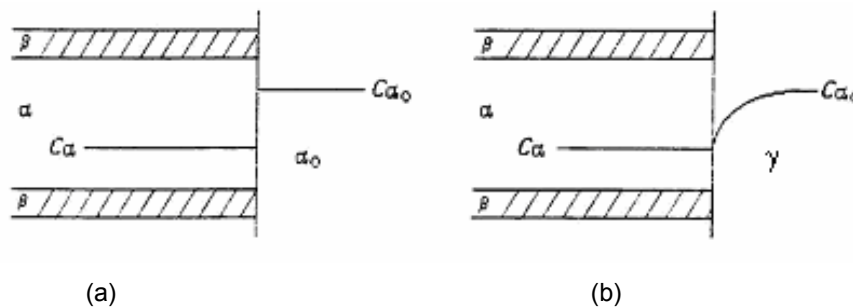


Figura 2.12 – Perfil de concentração de soluto à frente da interface entre a região transformada (à esquerda da linha vertical) e a não transformada (à direita da linha): (a) reação controlada por difusão via contorno de grão (interfacial); e (b) reação controlada por difusão pela rede (volumétrica).

O estudo da precipitação descontínua torna-se importante uma vez que ela está relacionada à degradação das propriedades mecânicas através da dissolução de precipitados endurecedores da matriz. Entretanto, a precipitação descontínua pode ter efeitos positivos em propriedades de transporte e no refino do tamanho de grão através da repetição de ciclos térmicos.

### 2.2.2

#### Mecanismos de iniciação e crescimento da precipitação descontínua

O início da precipitação descontínua depende de dois fatores: precipitação heterogênea nos contornos e mobilidade dos mesmos em presença de precipitação homogênea. As várias teorias e observações existentes não enfatizam a estrutura do contorno de grão, mas consistem em diferentes propostas sobre a força motriz que faz com que o contorno se mova inicialmente. Estas teorias podem ser divididas em dois grupos distintos:

- 1) migração dos contornos induzida por precipitação;
- 2) precipitação em contornos que se movem sob a ação de uma outra força motriz interna ao sistema.

Estudando uma liga Pb-Sn, Tu e Turnbull [24] observaram a nucleação de precipitados descontínuos em forma de disco ou placa, em um lado do contorno de grão, com uma interface (coerente ou semicoerente) de mínima energia superficial ao longo deste contorno. Do outro lado do contorno, o precipitado desenvolve uma interface de alta energia (incoerente). Para eliminar este desequilíbrio energético, o contorno de grão migra para substituir a interface de maior energia pela de menor (coerente). Durante a movimentação do contorno, novos precipitados podem ser formados, localizando-se paralelamente ao primeiro e mantendo a orientação cristalográfica de baixa energia, figura 2.13.



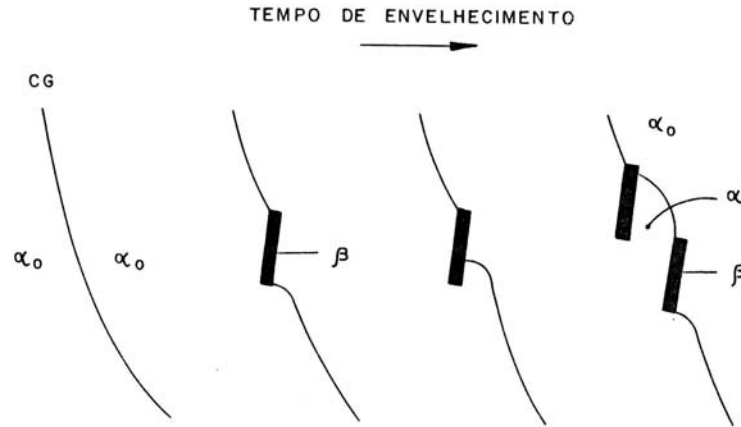


Figura 2.13 – Mecanismo de Tu e Turnbull [24] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente ocupado.

Um segundo mecanismo, pertencente ao grupo 2 foi proposto por Fournelle e Clark [25], estudando uma liga Cu-In. Sugere-se que no início do envelhecimento, o contorno de grão não ocupado (isento de precipitados) move-se sob influência da força de capilaridade, como ocorre com o crescimento de grão numa liga monofásica. Após percorrer uma distância  $\Delta x$ , o contorno é ocupado por alotriomorfos que se formam devido ao acúmulo de soluto na interface entre os grãos. A continuidade do movimento do contorno de grão é garantida pelo gradiente de concentração ao longo desta interface. A segregação contínua de soluto para os alotriomorfos propicia o desenvolvimento destes como precipitados descontínuos, figura 2.14.

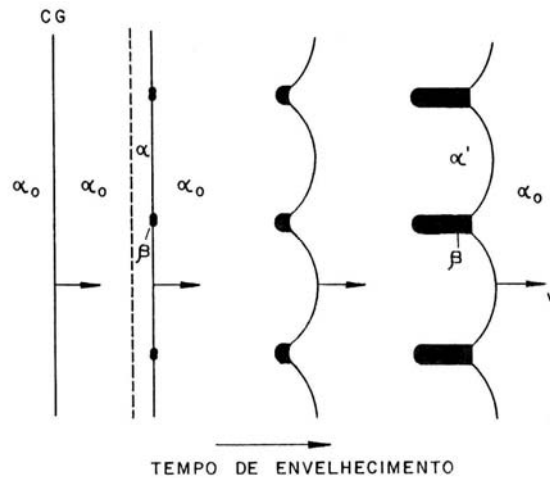


Figura 2.14 – Mecanismo de Fournelle e Clark [25] para a precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente não ocupado.

Solórzano e Lopez [26], estudando uma liga Al-Zn, propuseram outro mecanismo que também se enquadra no grupo 2. Nesse caso, o contorno de grão não ocupado move-se induzido por difusão (DIGM) e não pela força de capilaridade, como sugerido por Fournelle e Clark. A partir de resultados microanalíticos foi demonstrado que, desde os primeiros estágios de movimentação do contorno de grão, a região percorrida por este fica empobrecida de soluto, atingindo a composições próximas às de equilíbrio, servindo os precipitados formados no processo como sorvedouros de soluto, que são arrastados pelo contorno durante seu crescimento, figura 2.15.

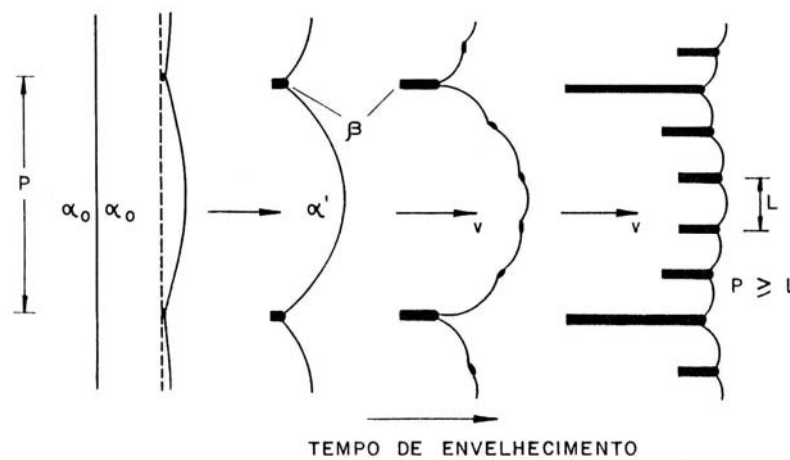


Figura 2.15 – Mecanismo de Solórzano e Lopez [26] para a iniciação da precipitação descontínua a partir de um contorno de grão inicialmente não ocupado.

O mecanismo de crescimento é diretamente dependente do modo como ocorreu à nucleação durante o início da precipitação descontínua. O crescimento das lamelas/bastonetes em uma direção deriva do mecanismo de iniciação proposto por Fournelle e Clark, que assume que a migração do contorno de grão é o fator dominante no desenvolvimento das colônias [8].

O desenvolvimento do produto de precipitação descontínua para os dois lados do contorno de grão é resultado de uma precipitação ocorrendo em ambas as direções. Esta segunda forma de crescimento foi descrita como “mecanismo em S” e observado predominantemente em baixas temperaturas [27]. De acordo com Frebel e Schenk [28], conforme o tempo de envelhecimento avança as colônias de PD de um lado englobam as que crescem do outro, formando uma dupla camada como produto final.

### 2.2.3 Modelos Cinéticos para precipitação descontínua

O crescimento de precipitados formados descontinuamente vem sendo estudado ao longo dos anos [29]. Vários modelos têm sido propostos para descrever a cinética de precipitação descontínua. O primeiro modelo foi proposto por Turnbull em 1955 [23], que o desenvolveu a partir da teoria de crescimento de nódulos de perlita via difusão volumétrica proposta por Zener [30], sintetizada na seguinte equação:

$$\delta D_b = \frac{x_0}{x_0 - x_m} S^2 v \quad (2-10)$$

onde:

$\delta$  espessura da frente de reação;

$D_b$  coeficiente de difusão via contorno de grão;

$x_0$  concentração de soluto na liga;

$x_m$  concentração média de soluto na fase  $\alpha$  entre dois precipitados  $\beta$ ;

$v$  velocidade da frente de reação;

$S$  espaçamento interlamelar.

Em 1959, Cahn [31], além do controle difusional, considerou que a frente da reação movia-se com uma velocidade proporcional à diminuição da energia livre levando em conta a segregação incompleta e a criação das superfícies das lamelas. A equação difusional proposta é apresentada:

$$\delta D_b \frac{d^2 x_b}{dt^2} v(x_o - x_\beta) = 0 \quad (2-11)$$

A solução da equação diferencial de difusão aplicada a este caso é expressa por:

$$\frac{x_o - x}{x_o - x_3} = \frac{\cosh}{\cosh} \left( \frac{\sqrt{az/S}}{\sqrt{a/2}} \right) \quad (2-12)$$

sendo:

$$a = \frac{vS^2}{k_c D_b \delta} \quad \text{e} \quad k_c = \frac{x_\beta}{x_m} \quad (2-13)$$

onde:

$a$  variável que indica o formato do perfil de concentração de acordo com o nível de supersaturação remanescente;

$k_c$  fator de segregação;

$x_\beta$  concentração de soluto no precipitado  $\beta$ ;

$x_m$  concentração de soluto na matriz empobrecida;

$x_3$  composição na junção tripla  $\alpha_0 / \alpha / \beta$ ;

$x$  concentração pontual de soluto na lamela  $\alpha$  entre os precipitados  $\beta$ ;

$z$  distância relativa ao centro da lamela;

$v$  taxa de crescimento;

$S$  espaçamento interlamelar.

Em 1968, Aaronson e Liu [32] basearam-se na teoria de Zener para reescrever a expressão da cinética de PD:

$$\delta D_b = 0.25 \frac{x_\beta - x_0}{x_\beta - x_m} S^2 v \quad (2-14)$$

No mesmo ano, Petermann e Hornbogen [33] com base na teoria de Lucke de migração dos contornos de grão, apresentaram uma expressão que continha explicitamente a força motriz para precipitação:

$$\delta D_b = \frac{-RT}{8\Delta G} S^2 v \quad (2-15)$$

onde:

$R$  = constante universal dos gases;

$T$  = temperatura absoluta.

Ainda em 1968, Shapiro e Kirkaldy [34] sugeriram que a reação de precipitação descontínua poderia ser modelada como uma decomposição monotetóide metaestável controlada por difusão no contorno de grão, obtendo a seguinte expressão:

$$\delta D_b = \frac{q(0.5 - p)}{48\gamma V_m (K - 1)} \nu L^2 \quad (2-16)$$

onde  $V_m$  é o volume molar da estrutura precipitada,  $L$  é o espaçamento entre as lamelas,  $p$ ,  $q$  e  $K$  são parâmetros termodinâmicos que podem ser reinterpretados para caso da precipitação descontínua. O termo  $p$  é considerado como sendo a concentração de soluto em  $\alpha$ . O parâmetro  $K$  e  $q$  são definidos como:

$$K = \frac{L\Delta G}{2\gamma_{\alpha/\beta} V_m} \text{ e } q = \frac{RT}{2x_a(1 - x_a)} \quad (2-17)$$

Todas as equações descritas são aplicadas e propostas para o caso da PD com morfologia lamelar. No caso do sistema Cu-Co, ao invés de lamelas, são formadas células de precipitados com morfologia de bastonetes, exibindo interfaces não planas. A equação de difusão para um processo de crescimento controlado pelo contorno de grão com morfologia complexa de bastonetes foi solucionada por Perovic e Purdy [9]. Assumindo o estado estacionário e fazendo um tratamento paralelo ao de Cahn para o crescimento lamelar, tem-se que:

$$\frac{x_r - x_o}{x_p - x_o} = \frac{I_o(\sigma r)K_1(\sigma b) + I_1(\sigma b)K_o(\sigma r)}{I_o(\sigma a)K_1(\sigma b) + I_1(\sigma b)K_o(\sigma a)} \quad (2-18)$$

onde  $x_o$  é a composição da matriz supersaturada na frente do contorno,  $x_p$  é a composição atrás do contorno,  $x_r$  é a composição no contorno,  $I_o$  e  $K_o$  são as funções de Bessel modificadas de ordem zero e de primeiro e segundo tipo respectivamente,  $I_1$  e  $K_1$  são as derivadas,  $a$  é o raio do bastonete,  $S$  é o espaçamento interlamelar e  $b = S/2$ . O parâmetro  $\sigma$  é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{kv}{D_b \delta}} \quad (2-19)$$

onde se assume  $k$  igual a  $\sim 1$ ,  $v$  é a velocidade de crescimento normal a interface em movimento,  $\delta$  a espessura do contorno e  $D_b$  a difusividade do contorno de grão.

A equação de Perovic & Purdy prediz que o perfil de soluto no contorno é essencialmente reto. Isto implica em alta força motriz e baixa mobilidade do contorno [9].

Em se tratando de transformações de fase por difusão intergranular, não se pode basear a modelagem cinética da precipitação descontínua no parâmetro  $D_b$  isoladamente. Deve-se calcular o produto  $\delta D_b$  pois, em amostras cristalinas, os valores de  $\delta$  e  $D_b$  irão variar de acordo com as características cristalográficas de cada contorno de grão. Portanto, apenas um valor médio da difusão intergranular pode ser calculado [7].

## 2.3 Comportamento Magnético

Alguns materiais, tal como o ferro, o cobalto e o níquel são marcadamente magnéticos. A importância histórica e comercial do ferro como um material magnético deu origem ao termo *ferromagnetismo*. Este termo é utilizado para descrever a ordem de “spins” e se aplica para materiais os quais alguns íons apresentam momentos anti-paralelos entre si.

O ferromagnetismo é resultado da estrutura eletrônica dos átomos. Cada nível de energia de um átomo isolado pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons. Isto também é válido para os átomos de uma estrutura cristalina. Esses dois elétrons têm “spins” opostos e, como cada elétron é equivalente a uma carga se movendo, cada elétron atua como um magneto extremamente pequeno, com os correspondentes pólos norte e sul.

De uma maneira geral, em um elemento, o número de elétrons que tem um certo “spin” é igual ao número de elétrons que tem “spin” oposto e o efeito global é uma estrutura magneticamente neutra. Entretanto, em um elemento com subníveis internos não totalmente preenchidos, o número de elétrons com “spin” num sentido é diferente do número de elétrons com “spin” contrário. Desta forma, esses elementos têm um momento magnético global não-nulo. No cobalto, por exemplo, esses momentos magnéticos são suficientemente fortes e os átomos estão adequadamente próximos uns aos outros, de forma a haver um alinhamento magnético espontâneo dos átomos adjacentes.

Quando estes materiais são aquecidos, ocorre um desarranjo na sua estrutura. Como consequência, eles perdem suas propriedades magnéticas. Esta temperatura, que é constante para cada substância, é denominada Temperatura de Curie. A transição é reversível através do resfriamento do material.

Num cristal ferromagnético existe certa energia que faz com que a magnetização seja dirigida ao longo de certos eixos cristalográficos denominados eixos de fácil magnetização. Em muitos cristais ferromagnéticos, a magnetização de saturação para temperatura ambiente não corresponde ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos, sendo necessário um resfriamento a 0 K para que o material apresente comportamento magnético.

### 2.3.1 O sistema Cu-Co

O sistema binário Cu-Co é um sistema peritético com uma grande faixa de miscibilidade espinodal estendendo-se aproximadamente a maioria das concentrações para baixas temperaturas. Entretanto, apresentam uma pronunciada solubilidade a altas temperaturas. De fato, esses elementos são completamente miscíveis na fase líquida. É de conhecimento que o cobalto possui solubilidade limitada no cobre à temperatura ambiente. Isto ocorre devido ao calor de mistura entre cobre e cobalto ser positivo. A transformação martensítica ocorre na fase rica em Co. A temperatura peritética é de  $1110 \pm 5^\circ\text{C}$  de acordo com o diagrama de fases, figura 2.16 [35].

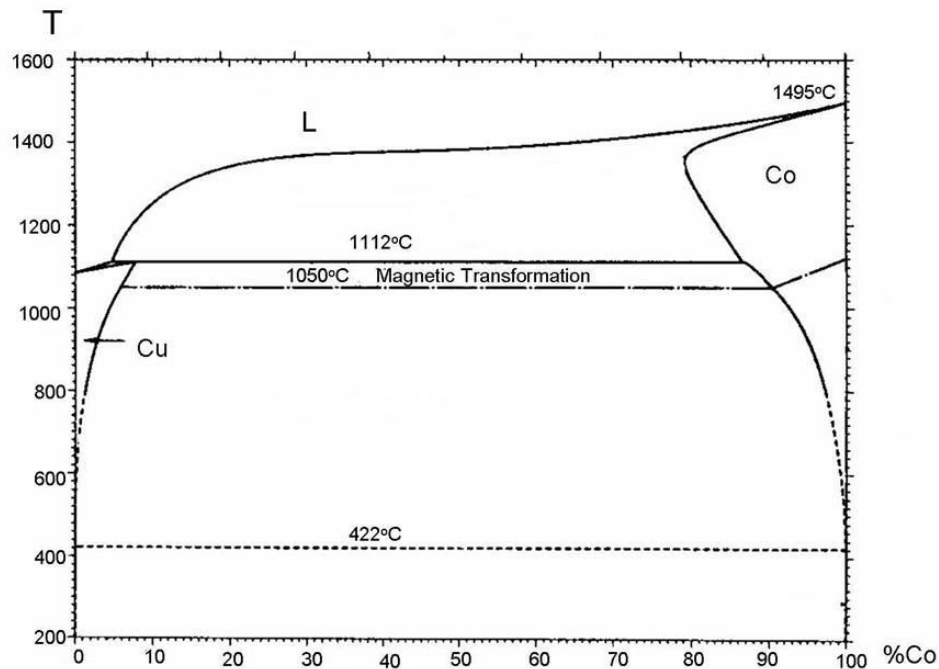


Figura 2.16 – Diagrama de fases Cu-Co.

O sistema de ligas diluídas estudado no presente trabalho é bem conhecido como sendo de ligas endurecíveis por precipitação que decompõem-se sob condições específicas de maneira contínua e descontínua. Controlando a cinética do processo de precipitação, é possível formar fases metaestáveis produzindo uma dispersão de pequenas partículas esféricas coerentes na matriz [6]. Em ligas mais concentradas de Cu-Co [36], uma segunda fonte de instabilidade decorre devido à



decomposição espinodal, de acordo com a teoria clássica de Cahn-Hilliard [37]. A decomposição espinodal é entendida como uma forma de segregação que ocorre em algumas ligas de não-equilíbrio, onde a concentração do soluto varia quase que de maneira sinusoidal.

O comportamento da precipitação homogênea no sistema Cu-Co tem sido investigado por microscopia eletrônica de transmissão e o crescimento das partículas foi previamente interpretado como um mecanismo de coalescimento, segundo o qual as partículas precipitadas crescem consumindo partículas menores após a concentração de soluto atingir uma condição próxima ao equilíbrio, sem uma transformação de fase complexa [38-40]. Entretanto, o crescimento de precipitados em ligas Cu-Co foi reexaminado desde que alguns investigadores mostraram que a decomposição dessas ligas com a detenção de interações elásticas entre a matriz e átomos de soluto procede de maneira diferente ao mecanismo de “*Ostwald ripening*” [41-43].

Nos estudos preliminares sobre a decomposição da liga de Cu-Co, Ashby e Brown através de observações por MET, apresentaram a interpretação de que os pequenos precipitados esféricos eram coerentes com a matriz apresentando um contraste típico de campo de deformação [13]. Entretanto, existem na literatura, relatos levando a outra interpretação [44] por meios de medidas de susceptibilidade magnética, na qual o precipitado não é esférico, mas octaédrico.

A partir de estudo experimental, observou-se que a precipitação descontínua é o principal tipo de precipitação heterogênea nesse sistema. Esta reação é predominante a temperaturas abaixo de 600°C, onde a difusão pelo contorno de grão ocorre de forma expressiva [9]. Na maioria dos sistemas onde é reportada a ocorrência de PD, o produto dessas reações consiste de células individuais contendo precipitados lamelares  $\beta$  com interfaces planas e matriz  $\alpha'$  empobrecida de soluto. Entretanto, no sistema Cu-Co, ao invés de lamelas, ocorre a precipitação de partículas com morfologia de bastonetes, levando a interfaces cilíndricas [7-8].

O estudo de materiais multicamadas consistindo da repetição alternada de camadas de um material ferromagnético (Fe, Ni, Co) e de camadas de um material não magnético (Cu, Ag, Au) tem atraído muita atenção por apresentarem excelentes propriedades magnéticas. Quando a largura dessas camadas é pequena, da ordem de alguns átomos, as propriedades da estrutura são bem diferentes das

de cada material isoladamente. Na última década ocorreu uma evolução no estudo do sistema Cu-Co, devido à descoberta de magneto-resistência gigante (GMR) em estruturas de filmes finos consistindo de camadas metálicas alternadas ferromagnéticas (Co) e não-ferromagnéticas (Cu) [16] e posteriormente em ligas heterogêneas de Cu-Co [3]. GMR corresponde a uma grande variação na resistência elétrica quando um campo magnético é aplicado no sistema. Sob um pequeno campo magnético, as camadas magnéticas se reorientam paralela ao campo e a resistência diminui [47].

Estas descobertas levaram a intensos estudos teóricos e experimentais sobre o aspecto da microestrutura e propriedades magnéticas de uma variedade de estruturas de dispositivos produzidas por métodos tais como solidificação ultrarrápida, misturas mecânicas (“mechanical alloying”), métodos de deposição química, etc. [45-49].

É conhecido que multicamadas de filmes finos de Cu-Co apresentam altos valores de GMR especialmente quando comparados com outros materiais, como por exemplo Fe/Cr, a temperatura ambiente [16]. Apesar destas estruturas multicamadas terem sido bastante estudadas em termos das propriedades magnéticas, existe muito pouca informação disponível na literatura sobre as propriedades magnéticas em sistemas heterogêneos de Cu-Co.

A propriedade de GMR em sistemas heterogêneos tem a mesma origem de materiais multicamadas. O papel da espessura da camada é substituído pelo tamanho da fase precipitada e sua distribuição na matriz. Nestes sistemas heterogêneos, GMR está presente como uma consequência do desequilíbrio do espalhamento eletrônico de “spin-up” e “spin-down” conduzido pelas partículas de Co [46].

Do ponto de vista aplicativo, este material tem relevância uma vez que materiais magnéticos na escala nanométrica têm se tornado cada vez mais importante em muitas aplicações práticas atuais que exigem aumento da capacidade de armazenamento de informação que incluem o armazenamento de meios não voláteis, dispositivos de leitura/escrita eletromecânicos, fitas magnéticas e sensores mecânicos.

## 2.5

### Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) compreende diferentes instrumentos que fazem uso das propriedades dos elétrons, tanto como partículas quanto como onda. Atualmente, é uma das ferramentas mais poderosas e eficientes para a caracterização de materiais, pois sua alta resolução permite através de uma variação de sinais obter informação a respeito da morfologia (imagem direta), estrutura cristalina (padrões de difração) análise química (EDS/EELS) e ainda informação magnética e eletrostática (holografia de elétrons).

#### 2.5.1

##### Fundamentos do MET

MET é uma técnica de caracterização de materiais específica porém muito poderosa, desenvolvida e aperfeiçoada a partir da década de 30, com uma capacidade de resolução muito além da que se pode ser alcançada pelo microscópio ótico ou o microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens de MET são formadas quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra extremamente fina e os feixes transmitidos ou difratados são detectados. O MET pode ser operado com um feixe de elétrons fixo (MET convencional) ou com um feixe focalizado que é varrido sobre a amostra (MET de varredura ou METV).

No microscópio eletrônico de transmissão de varredura (METV) um feixe de elétrons altamente focalizado é varrido sobre a amostra, tal como em MEV. Apesar de ambas as técnicas utilizarem a varredura de feixe de elétrons, em METV as imagens são formadas através da detecção de sinais transmitidos, representando então uma parcela do volume da amostra. Ao contrário, em MEV as imagens são formadas coletando sinais provenientes da superfície da amostra, seja para a formação de imagens ou para microanálise.

O MET é composto basicamente por uma coluna mantida a alto vácuo, na ordem de  $10^{-6}$  torr, onde um filamento aquecido de tungstênio ou  $B_6La$  produz um feixe de elétrons de diâmetro muito pequeno. Este tipo de emissão utiliza canhões termo-iônicos que aceleram os elétrons com uma diferença de potencial de até 200kV, podendo ser maior para microscópios de alta resolução. No caso de um

microscópio de emissão de campo (FEG), os elétrons são emitidos pela superação da função trabalho do material do filamento num grande campo elétrico aplicado. Tanto o filamento de  $B_6La$  como o sistema de emissão de campo apresenta vantagens em relação ao tungstênio, mas eles não o substituíram em uma grande extensão devido à necessidade de altíssimo vácuo, podendo chegar na ordem de  $10^{-11}$  torr para o caso de MET com fonte de emissão de campo [50].

Uma série de lentes eletromagnéticas é utilizada para focalizar o feixe de elétrons incidente e ampliar o sinal transmitido. Quando a onda eletromagnética interage com a amostra fina ocorre uma mudança tanto na sua amplitude como na sua fase. São justamente estas mudanças que permitem a formação de contraste nas imagens.

O mecanismo no qual diferenças em massa e espessura causam contraste é apresentado na figura 2.17. Quando os elétrons atravessam a amostra, eles são espalhados fora do eixo por interações elásticas. Regiões de maior massa irão espalhar mais elétrons do que as regiões de menor massa. De forma semelhante, regiões mais espessas também irão espalhar mais elétrons, apresentando-se mais escuras do que as áreas mais finas numa imagem em campo claro. O contrário será verdade para uma imagem em campo escuro.

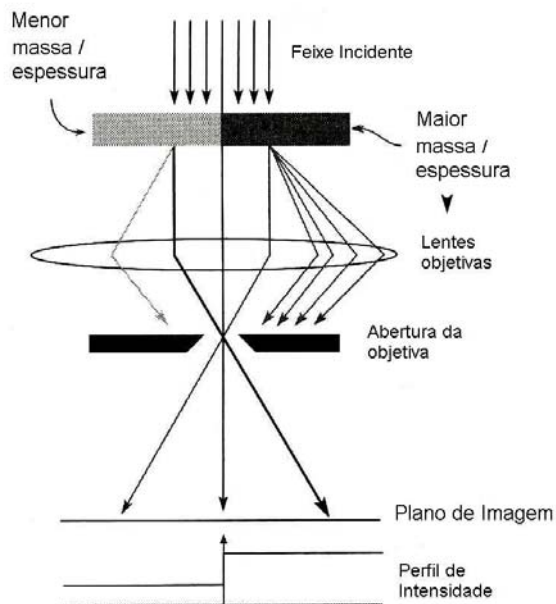


Figura 2.17 – Mecanismo de contraste massa-espessura em uma imagem campo claro. As áreas mais espessas ou de maior massa (mais escuras) irão espalhar mais elétrons fora do eixo do que as regiões menos espessas ou de menor massa (mais claras) [50].

O contraste pode ser definido como a variação na intensidade do elétron entre duas áreas adjacentes. Quantitativamente, escreve-se:

$$C = \frac{I_2 - I_1}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2} \quad (2.20)$$

Após a interação feixe-amostra, o sinal transmitido pode ser observado de duas maneiras diferentes, formando um padrão de difração ou uma imagem, figura 2.18. Duas formas de contraste são geralmente usadas em MET, contraste de difração e contraste de fase. O contraste de difração é baseado na mudança de amplitude da onda eletromagnética depois que o feixe de elétrons é transmitido através da amostra cristalina. Já o contraste de fase é causado pelo padrão de interferência após o espalhamento incoerente dos elétrons.

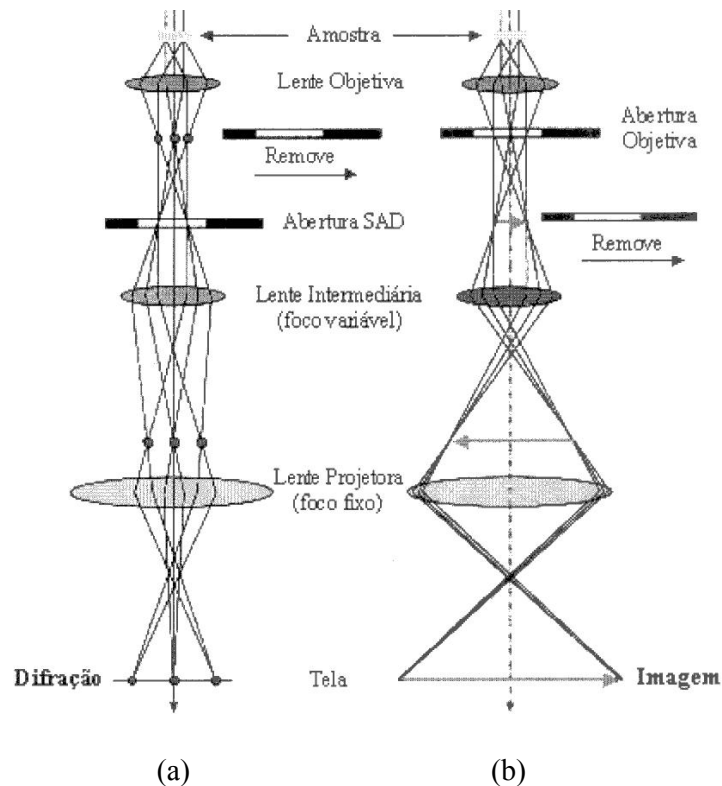


Figura 2.18 – Esquema geral apresentado duas operações básicas do sistema de imagem do MET envolvendo: (a) a projeção da figura de difração na tela; e (b) projeção da imagem na tela [50].

## **Padrão de Difração**

Um padrão de difração é uma distribuição da intensidade no plano focal da lente objetiva, onde elétrons espalhados e não-espalhados são focalizados fora do eixo óptico e no eixo óptico, respectivamente. Geralmente, áreas de orientação e/ou interesse são selecionadas através de uma abertura para que seja formado o padrão de difração de área selecionada.

Cada reflexão que aparece no padrão de difração depende do ângulo de espalhamento entre o feixe incidente, o feixe difratado e a orientação dos planos cristalinos do material. A indexação de figuras de difração é de grande importância no estudo dos materiais, pois permite obter informação sobre a estrutura cristalina. As distâncias nas figuras de difração são inversamente proporcionais às distâncias na imagem, de maneira que quanto menor o espaço interplanar da estrutura cristalina,  $d$ , maior o espaço recíproco na figura de difração. Além disso, dado que um padrão de difração é formado tanto pelos elétrons espalhados como pelos não-espalhados, pode-se concluir que nele estão contidas todas as informações necessárias para reconstituir uma imagem de MET.

## **Contraste de Difração**

O contraste de difração é baseado na mudança da amplitude da onda de elétron após o feixe ser transmitido por uma amostra cristalina e possibilita a observação de discordâncias, falhas de empilhamento e precipitados. Um precipitado pode produzir contraste devido à alteração das ondas de elétrons passando pela partícula (contraste do precipitado) e as ondas de elétrons passando pela coluna perto do precipitado onde o cristal foi distorcido devido a presença do precipitado (contraste da matriz ou de deformação). O contraste de difração pode ser realizado de duas maneiras: por campo claro (elétrons transmitidos) e por campo escuro (elétrons difratados) [50-52].

### **Campo Claro:**

Imagens em campo claro são obtidas inserindo uma abertura objetiva em torno do ponto central da figura de difração de área selecionada. A ideia é bloquear os feixes difratados e definir um ângulo máximo para coleta de elétrons,

selecionando somente o feixe transmitido e em alguns casos os feixes difratados com ângulo muito pequeno.

#### Campo Escuro:

A imagem em campo escuro é uma importante ferramenta para interpretar contraste por difração. As imagens podem ser adquiridas por dois métodos: centralizando um feixe difratado (campo escuro centralizado) ou apenas escolhendo um feixe difratado (campo escuro convencional). Em ambos os casos uma abertura objetiva é utilizada para selecionar os feixes de interesse.

A abertura objetiva (SAD) é uma abertura introduzida no plano focal da lente objetiva que limita o ângulo de coleção de elétrons espalhados, obstruindo qualquer espalhamento que ocorra em um ângulo mais alto que o ângulo definido pela SAD. Geralmente, algumas escolhas de tamanhos de abertura estão disponíveis. A razão principal para se introduzir esta abertura é obstruir qualquer espalhamento incoerente, sendo que, quanto menor for a abertura introduzida, mais feixes espalhados incoerentemente são obstruídos. E ainda, quanto menos feixes incoerentes forem coletados, melhor será o contraste alcançado. Entretanto, a seguinte lógica também se aplica: o brilho total da imagem diminui quanto menor for a abertura objetiva. Assim, para se conseguir a melhor imagem, nem sempre aberturas menores devem ser utilizadas.

No modo METV também são selecionados os elétrons transmitidos e/ou difratados de modo equivalente, porém, nesse caso utilizam-se detectores ao invés da SAD, figura 2.19 [50-52].

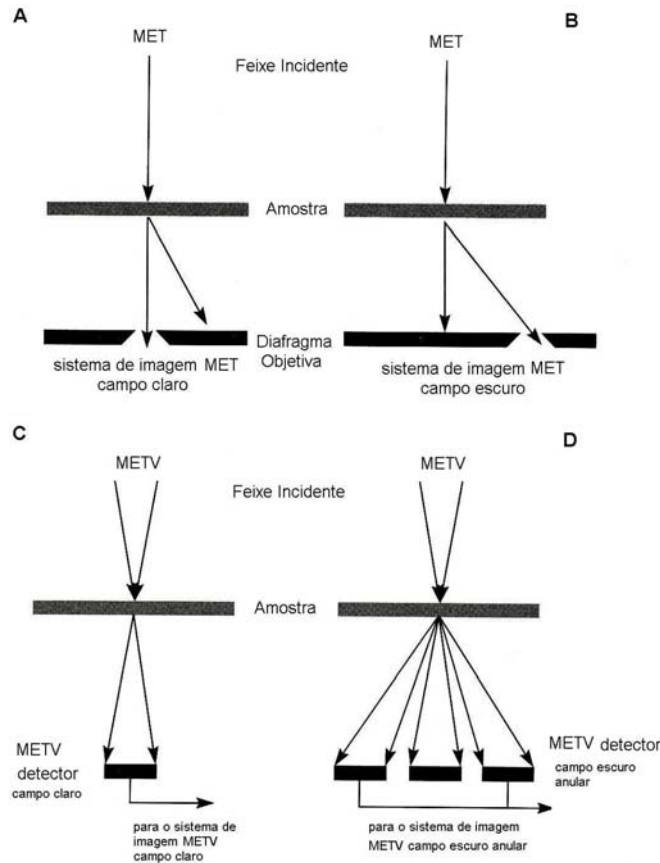


Figura 2.19 – Comparação do uso de uma abertura objetiva no MET para selecionar: (a) elétrons transmitidos ou (b) elétrons difratados formando uma imagem em campo claro e campo escuro respectivamente. No modo METV utiliza-se: (c) um detector de eixo ou (d) um detector anular para executar operações equivalentes as descritas para MET [50].

### Contraste de Fase

As imagens de contraste de fase são geralmente, imagens de MET de alta resolução, formadas quando uma abertura maior é introduzida na figura de difração. Esta abertura deve ser grande o suficiente para permitir a coleção dos elétrons espalhados em ângulos maiores do que o ângulo de Bragg. As diferenças no trajeto viajado pelos elétrons espalhados em ângulos diferentes causam um padrão de interferência no plano da imagem.

O contraste de fase irá ocorrer sempre que mais de um feixe esteja contribuindo para a imagem, figura 2.20. Em geral, quanto maior o número de feixes coletados, melhor a resolução da imagem. O contraste depende de diversas condições do microscópio, tais como: aberrações cromáticas e esféricas do



sistema de lentes e a coerência e distribuição de energia do feixe incidente. Outra condição que influencia diretamente o contraste de fase é a focalização da imagem. Diferentes níveis de foco da lente objetiva proporcionam contrastes diferentes na imagem.

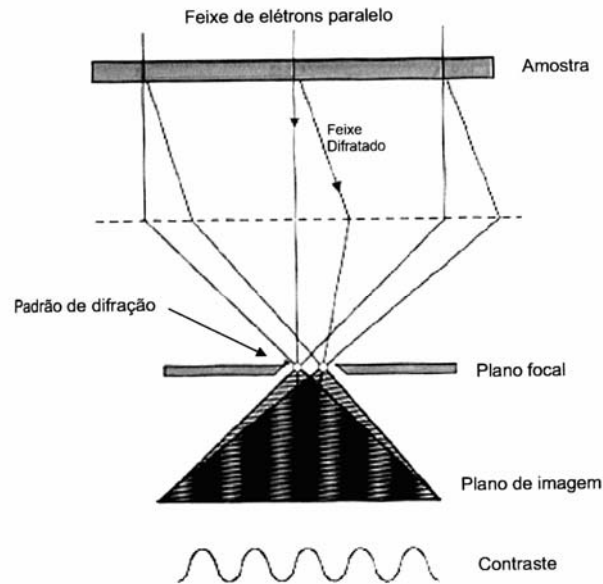


Figura 2.20 – O contraste de fase é causado pelo padrão de interferência após o espalhamento incoerente dos elétrons.

### Efeito Moiré

As franjas de moiré são comuns na microestrutura de materiais policristalinos ou multifásicos. Moiré é um fenômeno de interferência e não de difração. Uma maneira simples de visualizar este efeito é interferindo dois conjuntos de planos com periodicidade quase similares, figura 2.21.

As franjas de moiré translacionais ocorrem quando dois conjuntos de linhas com espaçamentos quase iguais são paralelos, proporcionando um espaçamento ligeiramente maior. As franjas de moiré rotacionais ocorrem quando se aplica uma pequena rotação a um conjunto de linhas sobre o outro conjunto. Este arranjo produz franjas rotacionais caso os conjuntos de linhas tenham o mesmo espaçamento e franjas mistas caso os espaçamentos sejam ligeiramente diferentes.

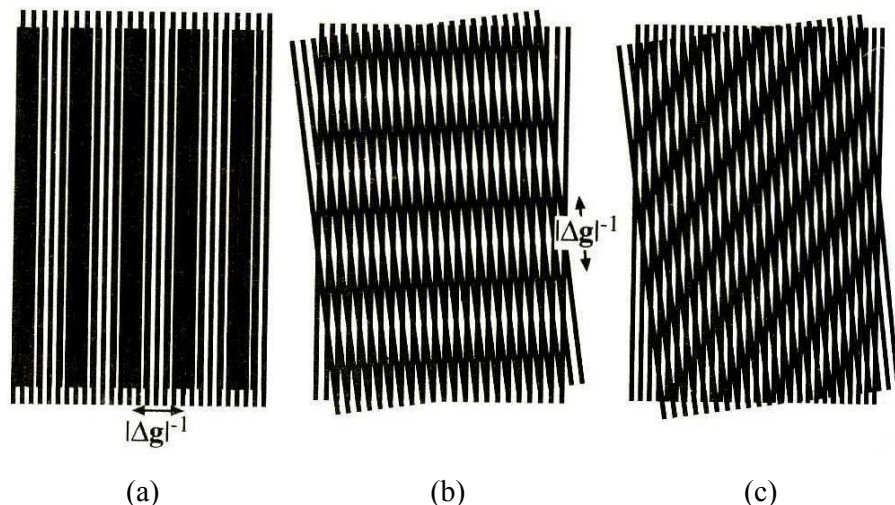


Figura 2.21 – Padrão de interferência mostrando os diferentes tipos de franjas moiré. Note que o espaçamento pode ser calculado mesmo sem que as posições atômicas sejam resolvidas na imagem: (a) translacional, (b) rotacional e (c) mista [50].

Os padrões de interferência que aparecem na imagem, como as franjas de moiré, estão associadas com os pontos de difração dupla que aparecem nas figuras de difração. Difração dupla ocorre quando o feixe de elétrons incidente é difratado por um primeiro cristal produzindo um feixe transmitido e um novo feixe difratado. Este novo feixe difratado é subsequentemente redifratado por um segundo cristal antes de alcançar a parte interior da amostra. Desta forma, a diferença de fase entre os feixes difratados causa um padrão de interferência na imagem, com espaçamentos definidos. Os padrões de interferência na imagem são um fenômeno do contraste da fase, mas também produzem pontos em padrões de difração [50].

## 2.5.2 Microanálise no MET/STEM

Neste trabalho, com exceção de algumas análises de EDS conduzidas no MET convencional, a microscopia eletrônica analítica foi aplicada através de análises de composição elementar por espectroscopia por dispersão de raios-X característicos (EDS) e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) no METV.

Em MET convencional, a microanálise é realizada posicionando o feixe de elétrons em uma área de interesse. Os instrumentos de MET trabalham com alta

tensão, mas também com diâmetros de feixe muito pequenos. Isto significa que a área analisada na amostra estará sujeita a aplicação de um feixe de alta tensão por um tempo tão longo quanto possível, proporcionando uma condição ideal para danos por radiação na amostra. Já em METV, os problemas relacionados a danos em amostras causados por feixe de elétrons de alta energia podem ser minimizados focalizando e varrendo o feixe sobre a amostra.

METVs modernos permitem microanálise com uma resolução de poucas camadas atômicas. O procedimento de varrer um feixe de elétrons focalizado sobre a amostra pode evitar parte dos danos por radiação causados pela alta tensão. Durante a varredura, o tempo em que o feixe permanece sobre um determinado ponto é muito menor do que na microanálise realizada em MET convencional. Apesar disto, quando somados os sinais coletados em cada ponto durante toda a varredura da área de interesse, mais sinais do que a microanálise convencional podem ser adquiridos, satisfazendo as exigências estatísticas da análise [52].

### **Espectroscopia por dispersão de raios-X característicos (EDS)**

Os raios-X característicos produzidos quando elétrons incidentes interagem com uma determinada amostra podem ser utilizados para microanálise. A energia do feixe de elétrons incidente é transferida parcialmente para os átomos da amostra retirando elétrons dos diferentes níveis atômicos. A energia desta radiação é igual à diferença de energia entre ambos os níveis e representa uma característica de cada átomo em particular, identificando assim os elementos presentes na amostra.

O feixe de elétrons de alta energia bombardeia a amostra, a qual interage com eles e espalha os elétrons. A amostra e qualquer outra parte do microscópio que é atingida pelos elétrons emitem raios-X característicos. Como pode ser observado na figura 2.22, não é possível impedir radiação dos componentes do microscópio. Esta técnica apresenta várias limitações em termos da resolução energética ineficiente para detectar elementos leves e a presença de artefatos no espectro, o que muitas vezes dificulta a análise correta dos resultados [52].

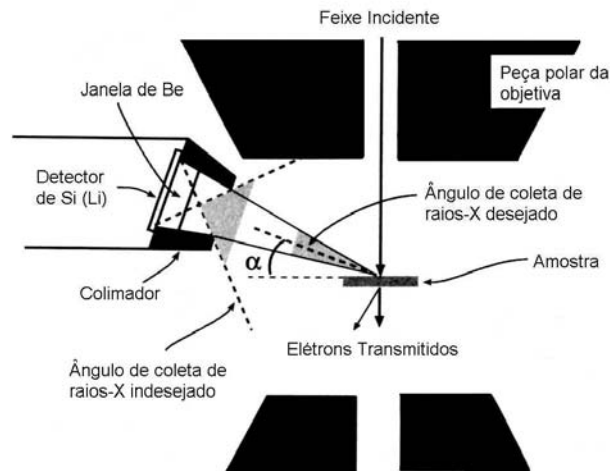


Figura 2.22 – Interface EDS/MET mostrando a detecção de raios-X desejáveis (interação feixe-amostra) e indesejáveis (provenientes de regiões do microscópio) [50].

### Espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)

A técnica de EELS antecede a espectroscopia por dispersão de raios-X. Para o estudo por EELS é necessário que se tenha uma amostra fina, com espessura em torno de 10 a 20 nm, pois assim, os efeitos de espalhamento múltiplo serão minimizados no espectro.

Quando um feixe de elétrons atravessa uma amostra fina, perde-se energia através de vários processos. A espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) é a análise da distribuição dos elétrons que interagiram inelasticamente com a amostra. Isto significa que eles perderam alguma quantidade de energia sem uma mudança significativa na sua trajetória. As colisões inelásticas proporcionam uma grande quantidade de informações sobre a estrutura eletrônica dos átomos da amostra, a natureza destes átomos e sua distribuição em torno dos vizinhos mais próximos [50-52].

O EELS tornou-se aceito porque ele complementa análises EDS através de uma melhor identificação dos elementos leves. A partir dessa técnica é possível extrair muito mais informações do que uma simples identificação de elementos presentes na amostra. Foram realizados espectros pontuais e varreduras de linha EELS em diferentes precipitados presentes nas amostras. Em alguns casos, como

nos precipitados incoerentes, houve limitações devido à espessura muito grossa dessas partículas.

O diagrama esquemático do sistema EELS é apresentado na figura 2.23. Os elétrons são selecionados por uma abertura (com diâmetros variando entre 1, 2, 3 ou 5  $\mu\text{m}$  para o sistema Gatan), viajam pelo espectrômetro e são defletidos por ângulos  $\geq 90^\circ$  pelo campo magnético. Elétrons com grande perda de energia (linhas tracejadas) são defletidos mais adiante do que os que não sofrem perda (“zero loss” (linhas inteiras)).

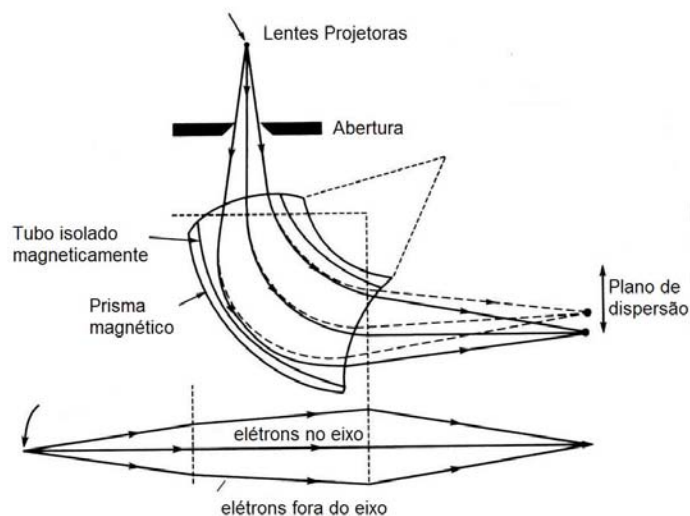


Figura 2.23 – Caminhos da radiação por um prisma magnético apresentando a ação das lentes focalizadoras num plano normal ao espectrômetro [50].

### 2.5.3

#### Holografia de Elétrons

Existem vários modos de imagem em microscopia eletrônica de transmissão. A maior parte apresenta a desvantagem da micrografia final ser uma distribuição espacial da intensidade, de forma que a informação a respeito da fase da onda de elétrons é perdida. A holografia de elétrons supera esta limitação, e permite que a informação da fase da onda de elétrons seja recuperada. Uma vez que a fase pode estar relacionada diretamente ao potencial eletrostático e a componente da indução magnética na amostra, um holograma de elétrons pode ser interpretado para fornecer informação quantitativa sobre campos eletromagnéticos com resolução espacial aproximada à da escala nanométrica [50].

Os recentes avanços tecnológicos e a disponibilidade de microscópios com fonte de elétrons de emissão de campo (FEG) criaram um novo interesse em holografia de elétrons e facilitaram sua aplicação em instrumentos comerciais. Em termos da implementação da técnica, é necessário inserir no MET um biprisma eletrostático (com diâmetro na ordem de 0,5  $\mu\text{m}$ ) no plano da abertura da condensadora e produzir uma iluminação monocromática coerente, obtida com o uso de fonte de emissão de campo.

Mais de vinte variantes de holografia de elétrons têm sido identificadas, entretanto, é mais utilizado o modo “off-axis”, figura 2.24. É aplicada no biprisma eletrostático uma voltagem positiva, entre 50 e 250 V, que causa sobreposição entre a onda que passa sobre a amostra e a onda de referência (vácuo), resultando na formação de um holograma.

A informação da fase é registrada como franjas de interferência de modulação freqüente. As mudanças em posição e intensidade das franjas podem ser interpretadas para fornecer detalhes sobre o deslocamento da fase e amplitude, respectivamente, da onda de elétrons que passou pela amostra [53]. A imagem da fase reconstruída pode apresentar modulações de longa extensão devido a vários fatores, que incluem distorções causadas pelas lentes projetoras e sistema de registro da imagem, além de não homogeneidade na espessura do biprisma. Como estas distorções são geralmente de natureza geométrica e invariantes com o tempo, seus efeitos podem ser removidos por um simples procedimento de gravar um holograma de referência sem a amostra, mas com as mesmas condições do microscópio. Uma vantagem que a holografia de elétrons apresenta é que, contribuições indesejáveis ao contraste causadas por variações locais na composição e espessura da amostra podem, em princípio, ser removidas.

A reconstrução de um holograma para se ter acesso à informação da fase e amplitude não é trivial, incluindo etapas de processamento e reconstrução de imagem. A resolução espacial e o espaçamento das franjas de interferência dependem de fatores geométricos como, por exemplo, a voltagem do biprisma.

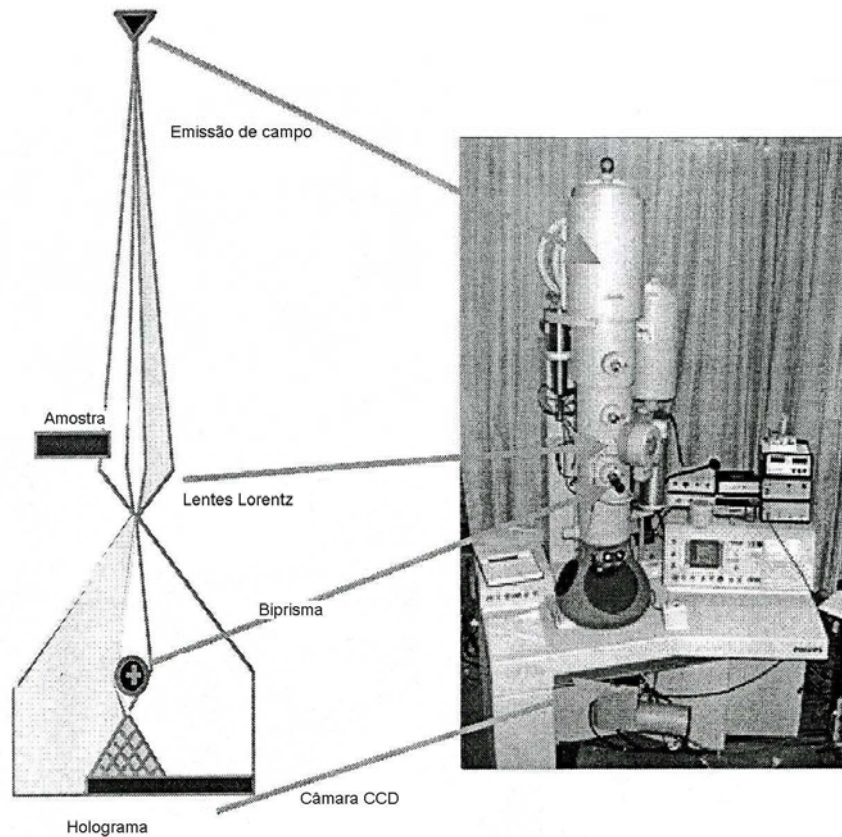


Figura 2.24 – Ilustração esquemática da configuração do microscópio para holografia “off-axis”. Uma fonte de emissão de campo produz um feixe de elétrons coerente incidente na amostra. Biprisma eletrostático abaixo da amostra causa sobreposição da onda do vácuo (referência) sobre a onda do objeto (amostra). Direita: fotografia do microscópio eletrônico Philips CM-200 equipado com fonte de emissão de campo, minilentes Lorentz abaixo da lente objetiva possibilitando observação de amostras magnéticas em campo livre, um biprisma eletrostático e uma camera CCD para gravação dos hologramas [53].