

3 Procedimento Experimental

3.1 Material Utilizado

a) Liga produzida por métodos convencionais:

Foram estudadas quatro diferentes ligas diluídas de Cu-Co produzidas por fusão em forno de indução e recebidas em forma de chapas com dimensões de 260 mm de comprimento por 2 mm de espessura.

Análises de microsonda foram realizadas em um microscópio JEOL JXA-8600 operado a 15 KeV para determinar a composição das ligas. As amostras foram preparadas de acordo com as normas metalográficas e revestidas com uma camada de carbono. Para cada amostra foram medidas cinco diferentes áreas e o resultado é uma média aritmética dos valores obtidos. As composições das ligas estudadas são: Cu-1%at.Co, Cu-1,7%at.Co, Cu- 2,9%at.Co e Cu-3,9 %at.Co.

A análise qualitativa das impurezas foi realizada por espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS), que é uma técnica superficial muito sensível a presença de impurezas, permitindo detectar a presença de elementos mesmo em pequenas quantidades. Entre os elementos observados, destacam-se Na^+ , Si^+ , Mg^+ , K^+ , Ca^+ e Al^+ , todos presentes nas ligas em quantidades ppm.

b) Liga produzida por síntese de nano partículas:

Em virtude do tamanho de grão relativamente grande nas ligas maciças Cu-Co, na ordem de 150 μm , e conseqüente dificuldade de observação de contornos de grão no MET, foi preparada na PUC-Rio uma liga Cu-2%Co nanométrica com o intuito de produzir um maior número de contornos de grão para observar o fenômeno de precipitação heterogênea. A preparação da liga nanoestruturada de Cu-Co foi realizada em duas etapas, a saber:

1) Obtenção dos óxidos de cobre e cobalto co-formados, através da dissociação de uma mistura de seus respectivos nitratos,

2) Síntese da liga Cu-Co através da redução dos óxidos, $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4$, por H_2 .

Os nitratos utilizados na etapa da dissociação são $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambos com 99,9% de pureza. Os nitratos são misturados na proporção desejada (2% em peso de Co) e então diluídos em água deionizada. A solução obtida é aquecida em placa de aquecimento em torno de 450°C até a dissociação completa dos nitratos em óxidos através da liberação de NO/NO_2 gasosos.

Amostras de aproximadamente 1g de óxido são colocadas em navículas de alumina (Al_2O_3) e levadas a um forno tubular para aquecimento em atmosfera inerte de argônio e subsequente redução por H_2 . Os experimentos são realizados em condições isotérmicas para temperaturas na faixa de 350 a 400°C .

Após a obtenção da liga em pó, este material é consolidado por prensagem a frio, produzindo pastilhas de aproximadamente 100 μm de espessura e 1,5 cm de diâmetro. Estas pastilhas são submetidas a tratamentos de solubilização e envelhecimento posteriores.

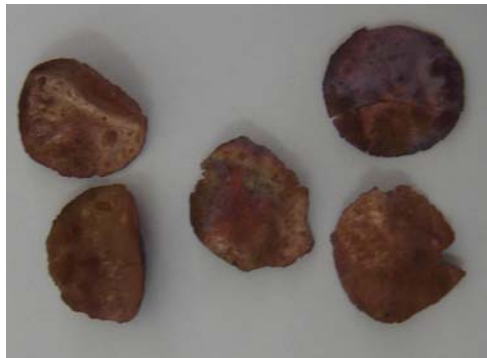


Figura 3.1 – Pastilhas Cu-Co após tratamento de solubilização e envelhecimento.

3.2 Tratamentos Térmicos

O endurecimento por precipitação é consequência de um tratamento térmico de envelhecimento, bastante utilizado em ligas não-ferrosas, para promover a precipitação. No caso das ligas de Cu-Co, esta precipitação ocorre tanto de forma homogênea como heterogênea.

Os tratamentos térmicos de homogeneização e envelhecimento isotérmico foram realizados num forno tubular em atmosfera de argônio. A solubilização foi realizada a 1000°C na região monofásica do diagrama de fase Cu-Co por 30 minutos, seguido de têmpera em água. Foram realizados tratamentos térmicos de precipitação a diferentes temperaturas, variando entre 500°C e 700°C em intervalos de tempo de 5 a 30 minutos, seguido de têmpera em água. As temperaturas de envelhecimento foram definidas através de estudos preliminares em ligas Cu-Co [9-12]. Algumas amostras foram submetidas a um duplo tratamento de precipitação, sem prévia solubilização, sendo o primeiro tratamento realizado a 900°C e o segundo em temperaturas entre 500°C e 700°C , tabela 1.

Tabela 3.1 – Tratamentos térmicos utilizados no estudo das ligas Cu-Co.

T(min) T(°C)	1000°C 30 min	5	10	30	60
500	APÓS HOMOGENEIZAÇÃO	S500-5	S500-10	S500-30	
600		S600-5	S600-10	S600-30	
650		S650-5	S650-10	S650-30	
700		S700-5	S700-10	S700-30	
900	DIRETO			D900-30	D900-60

Após tratamento de homogeneização, algumas amostras foram laminadas a frio (grau de redução de 80% em relação à espessura) e re-homogeneizadas acima da temperatura solvus para promover uma matriz recristalizada com tamanho de grão menor e posterior tratamento térmico de envelhecimento para precipitação.

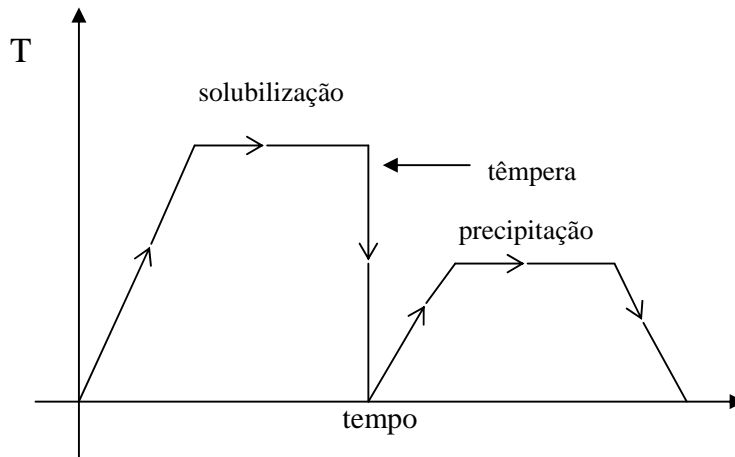


Figura 3.2 - Esquema do tratamento de solubilização + têmpera + envelhecimento.

3.3 Ensaio Magnético

Os ensaios magnéticos foram realizados no CBPF utilizando um magnetômetro SQUID, modelo MPMS XL, com corrente direta (DC). Para as análises SQUID foram utilizadas as ligas Cu-1%Co, Cu-1,7%Co e Cu-2,9%Co produzidas por métodos convencionais na condição envelhecida a 500°C durante 10 minutos.

3.4 Ensaio de Microdureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados no Laboratório de Metalografia da PUC-Rio em um microdurômetro HMV-2000 Shimadzu. Foram medidas as diagonais das impressões de um diamante piramidal, produzidas por uma carga de 100 g aplicada durante 30 segundos. Para cada condição analisada foram realizadas cinco medidas de microdureza e o resultado consiste da média dos valores obtidos.

3.5 Análise Metalográfica no MO e MEV

Para a análise das amostras no microscópio ótico (MO) e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram realizados os estágios básicos do ensaio metalográfico. A técnica de preparo de uma amostra metalográfica abrange basicamente três partes distintas:

- Corte das seções transversais e longitudinais;
- Preparação de uma superfície plana e polida;
- Ataque químico para revelar a microestrutura.

A primeira etapa de preparação da superfície consiste em lixar a amostra sucessivamente com lixas de granulometria cada vez menor até desaparecerem os traços da lixa anterior. As lixas são classificadas por números relacionados à sua granulometria de abrasivo. Foram usadas as lixas na seqüência 320, 400, 600 e 1000 mesh.

O polimento consiste na obtenção de uma superfície isenta de riscos, de modo a obter uma imagem clara e perfeita ao microscópio. Foi utilizada pasta de diamante para o polimento das amostras, devido as suas características de granulometria e poder de desgaste.

Uma amostra lixada e polida está pronta para o exame ao microscópio desde que os seus elementos estruturais possam ser distinguidos uns dos outros, através da diferenciação de cor, relevo e falhas estruturais. O processo mais comum de obter contraste é por meio do ataque químico. Os reagentes utilizados para o ataque químico neste estudo foram Klemm e Behara. Também foi realizado ataque eletrolítico utilizando uma solução 70% HNO₃ -30% metanol.

3.6 Preparação de Amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão

Método eletrolítico

O procedimento inicial para produzir uma amostra para MET consiste em obter uma lâmina com espessura em torno de 200 µm através de processos de

corte e polimento. Após esta etapa, é realizado um polimento eletrolítico visando maior redução da espessura, além de remover a camada deformada pela etapa anterior.

Com um punção são retirados discos de 3 mm de diâmetro, e então, é realizado o afinamento eletrolítico utilizando o Tenupol, equipamento que aplica jatos do eletrólito 70% HNO₃-30% metanol na amostra até que esta alcance transparência ao feixe de elétrons.

A preparação de amostras para o MET da liga nanoestruturada segue o mesmo procedimento anterior. Nesse caso, não é preciso polimento, pois as pastilhas já apresentam uma espessura adequada. Sendo assim, basta produzir os discos de 3 mm com o punção e realizar o afinamento eletrolítico utilizando o Tenupol.

Os seguintes parâmetros foram usados para o afinamento eletrolítico:

- Densidade de corrente ≈ 100 a 150 mA;
- Voltagem = 10V;
- Temperatura = -20°C.

Método por FIB (“Focused Ion Beam”)

O sistema de feixe de íons focalizado (FIB) tem sido produzido comercialmente a cerca de dez anos, principalmente para indústria de semicondutores. Estes sistemas operam de maneira similar ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) com exceção de que ao invés do feixe de elétrons, o FIB utiliza um feixe de íons Ga⁺. Estes íons são acelerados a uma energia entre 10-40 keV e focalizados por lentes eletrostáticas: baixas voltagens produzem imagens com excelente contraste e altas voltagens são utilizadas para desbaste de uma área específica, podendo assim produzir amostras para MET.

O FIB foi utilizado na preparação de amostras para MET, pois permite a escolha de regiões de interesse específico, como contornos de grão que apresentavam precipitação descontínua. O processo de preparação de uma membrana transparente para estudo no MET é delicado, consistindo no desbaste de uma área de 15 a 20 μm de comprimento até obter espessura que possibilite transparência ao feixe de elétrons, o que pode levar várias horas de trabalho.

O equipamento utilizado foi um Nova NanoLab FEI, com emissão de campo e resolução na ordem de 7 nm para 30 KV à 1 pA. Foi observado durante a preparação de amostras redeposição de material e desbaste preferencial induzindo aspectos topológicos, uma vez que o Cu não apresenta as excelentes propriedades de desbaste do Si, material bastante utilizado para preparação de amostras para o MET no FIB [52].

3.7 Estudos por MO/MEV

Os valores de tamanho de grão apresentados neste trabalho são resultados de medidas manuais realizadas com um Microscópio Óptico Zeiss AxioPlan computado em 100 grãos de cada amostra. A presença de maclas é observada constantemente e é característica de ligas à base de cobre. Por esse motivo, houve a necessidade de medir manualmente o tamanho do grão uma vez que o programa de processamento de imagem automático não consegue diferenciar contornos de macla e contornos de grão.

A velocidade de crescimento da colônia de precipitação descontínua foi determinada através de medidas locais da espessura das mesmas divididas pelo tempo de tratamento de envelhecimento. As medições da espessura foram realizadas a partir de imagens de microscopia ótica, MEV e MET e as medições do espaçamento entre os bastonetes foram executadas unicamente a partir de micrografias de MET.

3.8 Estudos por MET

Devido às características em escala nanométrica das fases precipitadas nas ligas de Cu-Co estudadas, a maior parte da caracterização estrutural foi realizada utilizando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão convencional e de varredura (MET e METV). Estes estudos foram realizados na PUC-Rio e no *John M. Cowley Center for High Resolution Electron Microscopy* na Arizona State University (ASU).

Na PUC-Rio foi estudada a microestrutura das ligas de Cu-Co utilizando um microscópio JEOL 2010 operado a 200kV combinado com espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS).

A microestrutura das ligas estudadas foi também observada utilizando um microscópio eletrônico analítico JEOL 2010F com emissão de campo, equipado com detector de raios-X (EDS) e espectrômetro de perda de energia (EELS) Gatan Enfina. Observações holográficas foram realizadas em um microscópio Philips CM 200 com emissão de campo, operado a 200kV. Para o estudo de alta resolução foi utilizado um JEOL 4000EX a 400kV. O microscópio Tecnai F20 equipado com filtro de imagem Gatan (GIF) / espectroscopia de perda de energia de elétrons, permitiu produzir mapeamento químico elementar.