

## **4 Resultados e Discussão**

### **4.1 Aspectos Estruturais/ Morfológicos**

As micrografias apresentadas neste capítulo são representativas dos aspectos microestruturais e morfológicos observados nas amostras tratadas termicamente e discutidas com base na teoria revisada sobre a fenomenologia envolvida.

#### **4.1.1 Estrutura policristalina da solução sólida**

Características microestruturais, como tamanho e distribuição dos grãos em ligas Cu-Co, foram analisadas a partir de micrografias óticas. Os resultados indicam um tamanho de grão grande em todas as condições de tratamento e composição estudadas. Na liga Cu-2,9%Co, figura 4.1, o tamanho de grão médio medido é da ordem de  $245 \pm 60 \mu\text{m}$ , para uma condição solubilizada a  $1000^\circ\text{C}$ , sendo este o ponto de partida para tratamentos de envelhecimento posteriores. Valores de tamanho de grão foram medidos nas outras composições de ligas consideradas neste trabalho, apresentando valores semelhantes a liga Cu-2,9%Co.

Após laminação a frio seguida de tratamento de re-solubilização, é observada uma redução de aproximadamente 30% do tamanho de grão da amostra em relação à condição inicial, levando a um valor médio de tamanho de grão da ordem de  $160 \pm 40 \mu\text{m}$ , ainda considerado grande, figura 4.2. É também observada em todas as condições uma grande variação de tamanho dos grãos, fato confirmado pelos altos valores de desvio padrão.

O tamanho de grão é de grande importância no estudo de materiais por influenciar diretamente as propriedades físicas e mecânicas. O crescimento do grão pode ocorrer em processos de termo-mecânicos após a completa recristalização. A força motriz para o crescimento de grão é a diminuição da energia livre interfacial associada aos contornos grão.

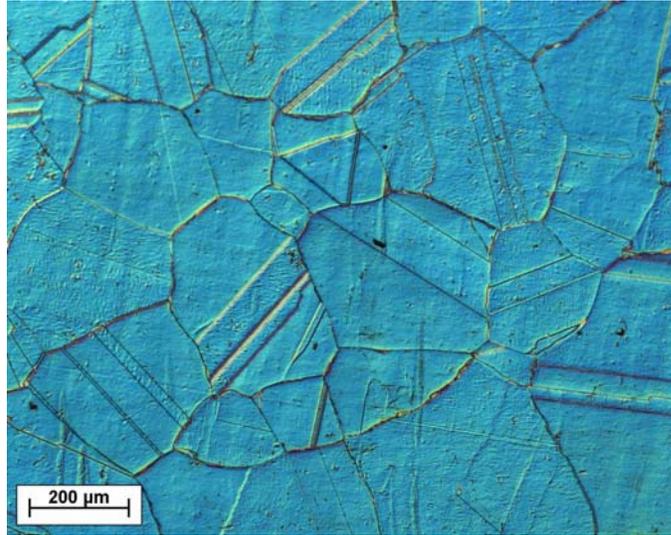


Figura 4.1 – Micrografia ótica (DIC) da liga Cu-2,9%Co solubilizada a 1000°C.

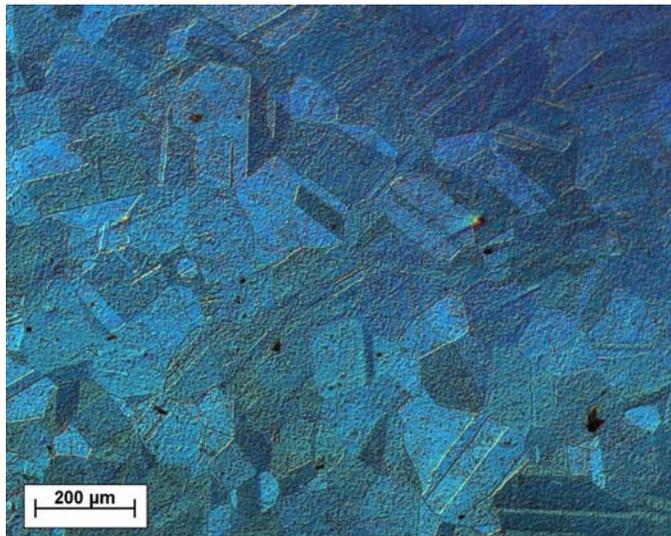


Figura 4.2 – Micrografia ótica (DIC) da liga Cu-2,9%Co laminada (80% em relação a espessura) e re-solubilizada a 1000°C.

#### 4.1.2 Precipitação homogênea

A escala em que ocorre precipitação homogênea nas ligas de Cu-Co estudadas, não permite a identificação destas partículas por microscopia eletrônica de varredura, figura 4.3. Na estrutura policristalina formada é observada

freqüentemente a presença de efeitos superficiais, que são artefatos produzidos durante o ataque químico, figura 4.4.

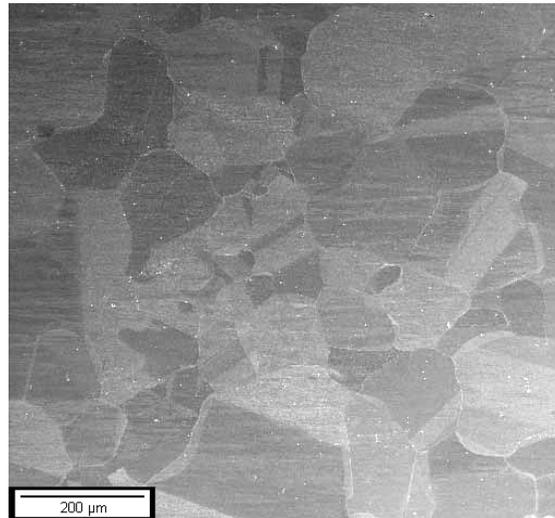


Figura 4.3 – Imagem em MEV de elétrons retroespalhados da estrutura policristalina na liga Cu-1%Co solubilizada e envelhecida a 500°C durante 10 minutos.

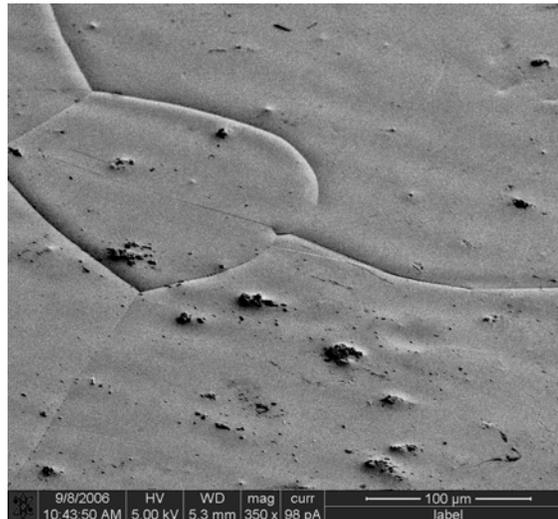


Figura 4.4 – Imagem em elétrons secundários da microestrutura na liga Cu-3,9%Co, envelhecida a 500°C durante 10 minutos apresentando efeitos superficiais.

A formação de pequenas partículas esféricas ocorre durante os primeiros estágios de muitos processos de precipitação. Quando soluções sólidas supersaturadas se decompõem, uma ou mais fases de transição ou metaestáveis se formam previamente ou adicionalmente aos precipitados de equilíbrio, minimizando a energia interfacial [14]. O sistema Cu-Co é uma exceção, devido à

estrutura cristalina semelhante das fases precipitadas e a diferença de apenas 2% no parâmetro de rede.

Neste estudo, um dos aspectos característicos do comportamento de decomposição homogênea de ligas diluídas Cu-Co é a formação de partículas esféricas e coerentes apresentando contraste de deformação desde os primeiros estágios de precipitação, com diâmetros variando entre  $12 \pm 2$  a  $31 \pm 5$  nm de acordo com as condições de envelhecimento. A figura 4.5 ilustra a formação de precipitados coerentes numa liga Cu-2,9%Co envelhecida a  $500^\circ\text{C}$  por 5 minutos.

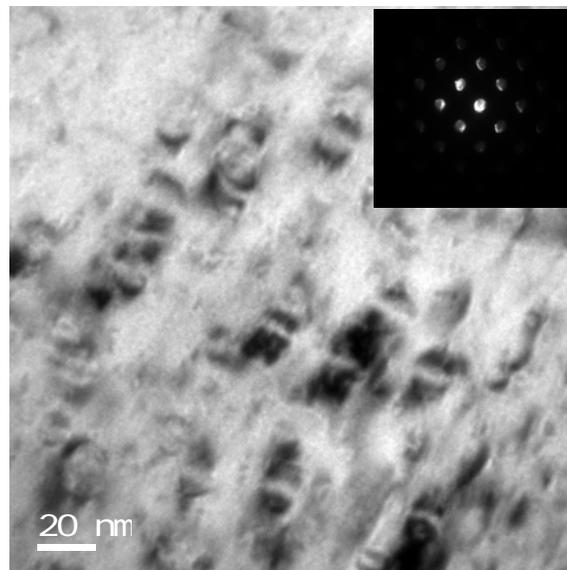


Figura 4.5 – Micrografia MET de precipitados coerentes em uma liga Cu-2,9%Co envelhecida a  $500^\circ\text{C}$  por 5 minutos e correspondente figura de difração apresentando um conjunto simples de reflexões.

Estas partículas de Co apresentam uma forte tendência de estarem alinhadas na orientação  $\langle 110 \rangle$  com a matriz de Cu, fato que poderia explicar alguma interação magnética reportada no sistema Cu-Co [10]. Este resultado também é consistente com estudos realizados por Takeda e colaboradores [41-42], que sugeriram que um arranjo linear de pequenos precipitados de Co ocorre como resultado de interações magnéticas entre partículas de Co e átomos de soluto ao longo desta direção. A figura 4.6a destaca o arranjo de precipitação homogênea num contorno de dobramento e a figura 4.6b evidência a morfologia das partículas coerentes com campos de deformação.

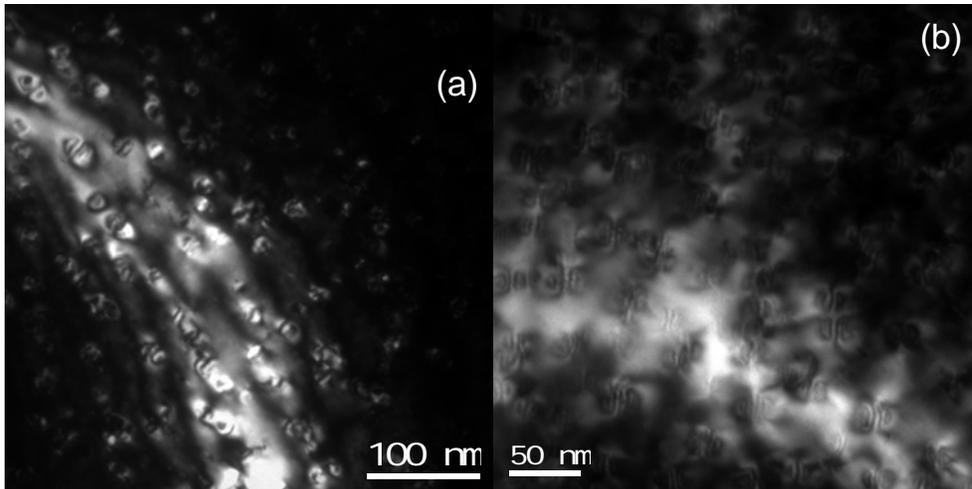


Figura 4.6 – Micrografias de MET em campo escuro de precipitados coerentes em uma liga Cu-2,9%Co envelhecida a 650°C durante 30 minutos: (a) orientação dos precipitados ao longo de um contorno de dobramento; e (b) abundante precipitação homogênea de pequenas partículas esféricas com contraste de deformação.

Os precipitados coerentes são isentos de discordâncias interfaciais, uma vez que o desajuste pode ser acomodado inteiramente por distorções elásticas da partícula e da matriz, principalmente da última. É conhecido que, quando um precipitado tem a mesma estrutura cristalina e parâmetro de rede similar, como é o caso do Cu e Co, não há dificuldade em acomodar o desajuste elasticamente [4-6]. A micrografia da figura 4.7a apresenta precipitados coerentes em uma liga Cu-3,9%Co com diâmetros de  $23 \pm 2$  nm e campo de deformação característico, formados em consequência da coerência à custa de distorção da rede. Estes precipitados desenvolvem tamanhos maiores de até 35 nm se mais tempo for disponível durante o tratamento térmico, ainda mantendo sua interface coerente, como pode ser evidenciado pelos campos de deformação manifestados pelo contraste Ashby-Brown obtido por contraste de difração no MET.

A densidade de partículas coerentes com pequenos diâmetros é subestimada no modo de imagem de contraste de difração no MET devido à superposição dos campos de deformação. No caso de partículas esféricas, a distorção é uniforme em todas as direções apresentando-se como um par de lóbulos simetricamente posicionado em sentidos opostos ao longo de uma linha para qual não há contraste para um dado vetor  $\mathbf{g}$  de difração. A linha de não contraste corresponde à direção em que as partículas foram medidas, figura 4.7b.

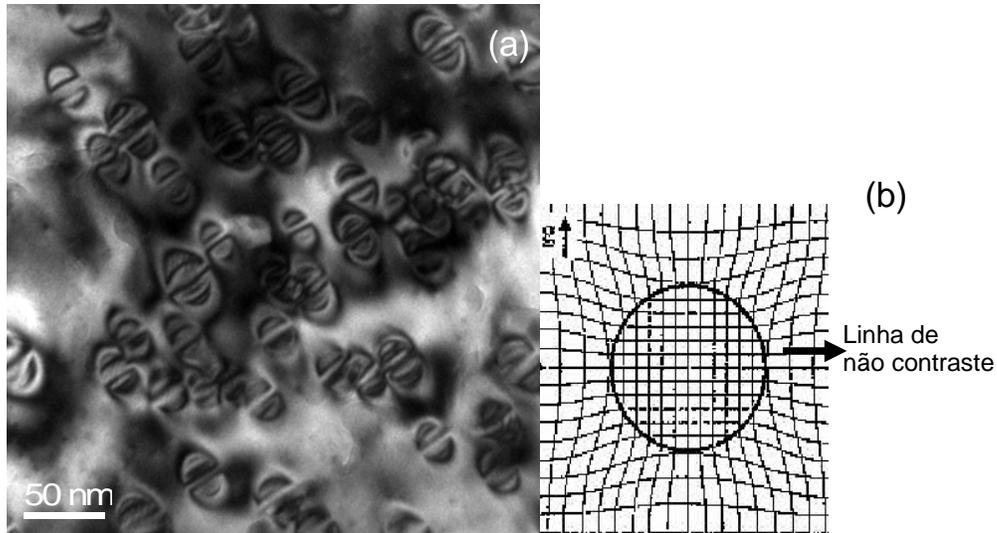


Figura 4.7 – (a) Imagem em campo claro de partículas coerentes apresentando contraste de deformação em uma amostra Cu-3,9%Co envelhecida por 30 minutos a 500°C; e (b) esquema da deformação dos planos de uma partícula esférica apresentando linha de não contraste [50].

Os tratamentos de envelhecimento contribuem com um aumento na microdureza induzidos pela precipitação dessas pequenas partículas coerentes com campos de deformação [54]. Medidas de microdureza Vickers foram realizadas nas diferentes ligas Cu-Co estudadas sob as seguintes condições: como recebida, solubilizada a 1000°C e envelhecida a 500°C durante 30 minutos.

Os resultados indicam uma diminuição de 20% na microdureza após o tratamento de solubilização, em relação à amostra como recebida, em virtude da dissolução da maior parte dos precipitados na matriz de cobre. As ligas com maior concentração de cobalto apresentam maior microdureza quando submetidas ao mesmo tratamento de envelhecimento, figura 4.8. Isto está associado ao fato que, com o aumento de soluto disponível no sistema, é possível precipitar uma maior quantidade de partículas e conseqüentemente existirá um menor espaçamento entre elas. Desta forma, a dureza dessas ligas é resultado da precipitação de pequenas partículas coerentes com estrutura CFC que apresentam contraste de deformação.

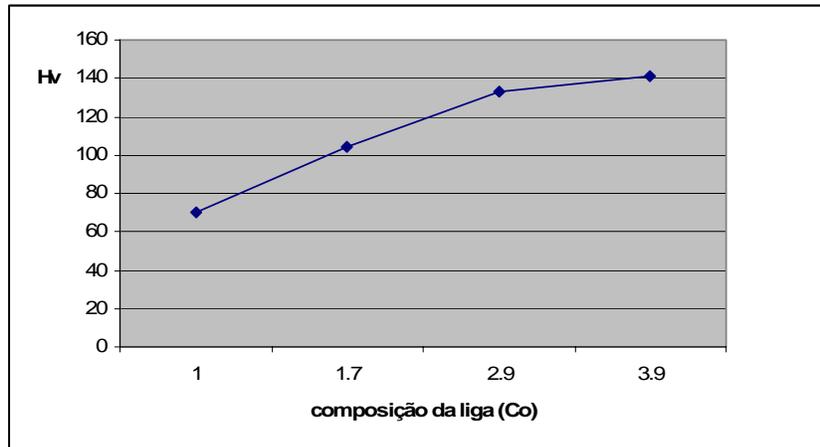


Figura 4.8 – Microdureza Vickers x composição da liga (% Co) para amostras envelhecidas a 500°C durante 30 minutos.

A perda de coerência não ocorre abruptamente, mas é um processo gradual envolvendo a transição de uma situação onde todo o desajuste é acomodado elasticamente para outra condição onde o desajuste é acomodado principalmente por discordâncias interfaciais, aumentando a energia interfacial à custa de deformação de coerência.

Durante o tratamento de envelhecimento os precipitados crescem, e o desajuste entre o precipitado de Co e a matriz de Cu aumenta significativamente, o que pode resultar na substituição de uma interface coerente por uma semicoerente. Na figura 4.9, o desenvolvimento de partículas semicoerentes de aproximadamente 50 nm é observado na liga Cu-3,9%Co envelhecida a 700°C por 5 minutos, embora ainda existam pequenas partículas coerentes com contraste de deformação precipitadas de forma homogênea na matriz de Cu. A figura de difração correspondente ao longo do eixo de zona [110] é apresentada.

Através de uma observação mais detalhada das partículas semicoerentes na liga Cu-3,9%Co, é possível notar algumas diferenças e semelhanças microestruturais entre elas. No primeiro caso, figura 4.10a, o desajuste da partícula semicoerente é compensado por campos de deformação. A partícula retém a estrutura CFC após a perda de coerência, uma vez que não ocorre mudança de fase nesse processo. Entretanto, na outra partícula semicoerente, figura 4.10b, com morfologia e tamanho semelhante à anterior, o desajuste é parcialmente acomodado por discordâncias interfaciais, aumentando a energia interfacial à custa de deformação de coerência.

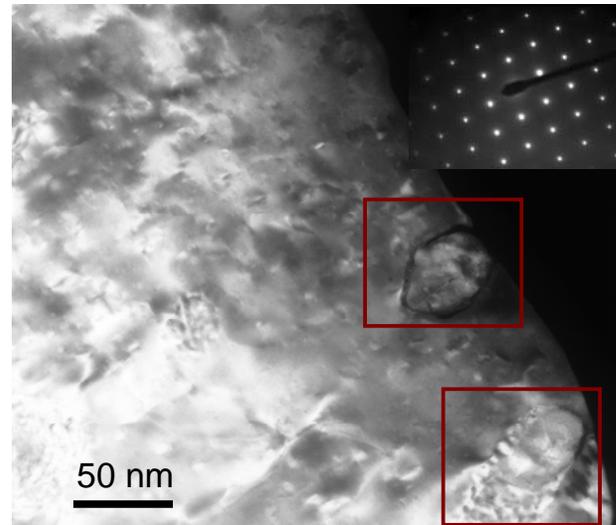


Figura 4.9 – Micrografia em campo escuro da liga 3,9%Co envelhecida por 5 minutos a 700°C apresentando precipitação homogênea de partículas coerentes e semicoerentes. As partículas semicoerentes estão em destaque. Figura de difração ao longo do eixo de zona [110] inserida.

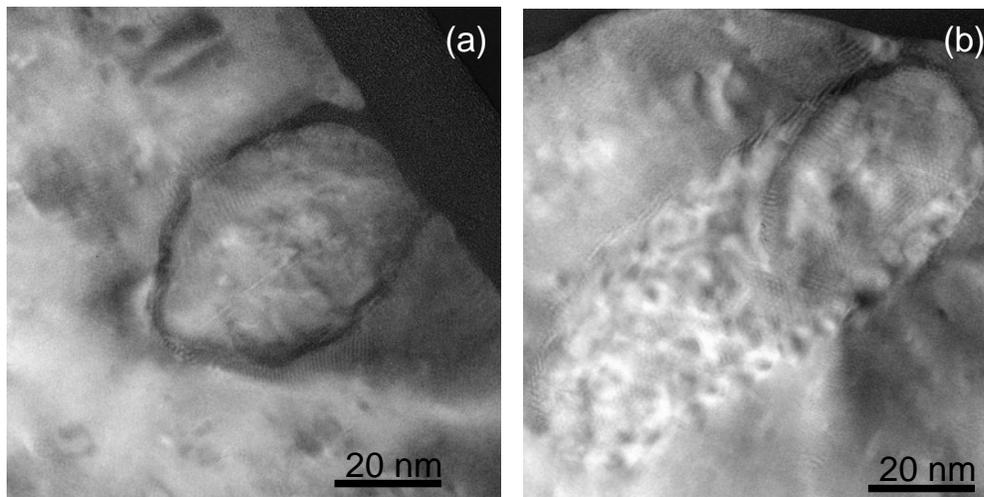


Figura 4.10 – Imagens de MET em campo escuro, evidenciando as partículas semicoerentes onde o desajuste é acomodado: (a) pela matriz; e (b) por discordâncias interfaciais.

Os diâmetros médios das partículas precipitadas coerentemente na liga Cu-3,9%Co para temperaturas entre 500°C e 700°C e tempos variando entre 5 e 30 minutos foram medidos e estão apresentados na figura 4.11. Observa-se no gráfico um comportamento monotônico, no qual a taxa de crescimento pouco depende da temperatura e/ou tempo de envelhecimento, em contraste com a distribuição do tamanho dos precipitados.

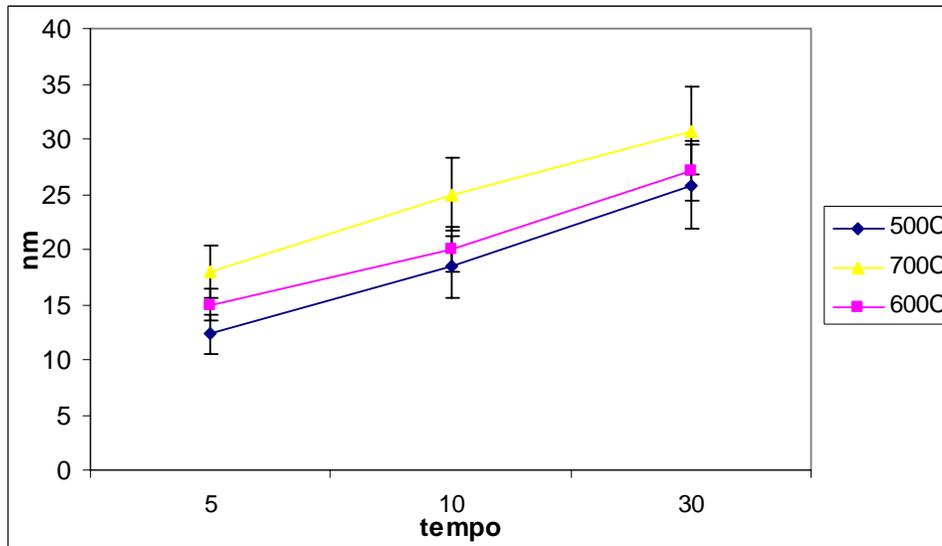


Figura 4.11 – Diâmetros das partículas coerentes calculados para diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento na precipitação homogênea da liga Cu-3,9%Co.

O valor da energia interfacial para formar uma nova superfície está associado com a coerência dos precipitados e diferenças químicas entre os elementos da liga. No sistema Cu-Co, o parâmetro de energia interfacial é pequeno devido a semelhança do Cu e Co, e assumido ser  $0,2 \text{ J/m}^2$  de acordo com a literatura [4]. O parâmetro de energia de deformação corresponde ao desajuste entre a rede não deformada da fase precipitada e a matriz, e é o mais difícil de estimar. O efeito do desajuste de energia de deformação é reduzir a efetiva força motriz para a transformação ocorrer. A energia de deformação foi calculada para uma liga Cu-2%Co por Ashby e Brown [13], e verificada estar na ordem de  $0,018 \text{ J/m}^3$ , de acordo com valores citados para inclusões de Co em Cu [55].

A formação de partículas incoerentes de cobalto também tem sido observada na precipitação homogênea das ligas de Cu-Co estudadas, a qual está associada a um processo de precipitação distinto, envolvendo um duplo tratamento térmico de envelhecimento a diferentes temperaturas de tratamento, sem prévia homogeneização da liga [56, 57].

A coexistência de precipitados coerentes na escala nanométrica simultaneamente com precipitados incoerentes na ordem de microns é observada como o resultado de um envelhecimento duplo, sendo o primeiro tratamento realizado a temperaturas perto da linha *solvus* do diagrama de fases. A

temperatura necessária para alcançar a linha *solvus* aumenta com o conteúdo de Co na liga, de forma que a temperatura necessária para homogeneizar a liga Cu-1%Co pode não ser suficiente em uma liga Cu-Co mais concentrada. A temperatura de transição da região bifásica para a região monofásica é aproximadamente 780°C para a liga contendo 1%Co, 860°C para a liga Cu-1,7%Co, 930°C para a liga Cu-2,9%Co e 970°C para a liga Cu-3,9%Co.

Como ilustrado na figura 4.12b, a liga Cu-1%Co está numa região monofásica do diagrama de fases a 900°C, enquanto a liga Cu-2,9%Co se encontra na região bifásica  $\beta + \alpha$  a esta mesma temperatura. A 900°C ou temperaturas ainda mais elevadas que estejam na região bifásica, a liga Cu-2,9%Co apresenta alta mobilidade de difusão mas pouca força motriz, permitindo que o precipitado alcance composição e morfologia de equilíbrio. Um segundo tratamento a uma temperatura mais baixa, entre 500°C a 700°C, ocorre sob um regime de baixa mobilidade difusional, mas alta força motriz, permitindo o crescimento dos precipitados e a formação de cristais facetados. Um esquema do tratamento de duplo envelhecimento é apresentado na figura 4.12.

A micrografia da figura 4.13 ilustra a microestrutura típica resultante de um duplo tratamento de envelhecimento para a liga Cu-2,9%Co. Neste caso, a temperatura da linha *solvus* é de 900°C. A perda de coerência das interfaces usualmente precede o desenvolvimento de facetas, o que está relacionado ao fato desses precipitados apresentarem uma estrutura cristalográfica bem definida. A criação de facetas ocorre para reduzir a energia livre superficial total. É entendido que estas partículas estabelecem suas facetas quando envelhecidas a elevadas temperaturas e as desenvolvem durante um segundo envelhecimento a temperaturas mais baixas em virtude de uma maior força motriz disponível, permitindo os precipitados atingir morfologia de equilíbrio, de acordo com a teoria de Gibbs-Wulff [4].

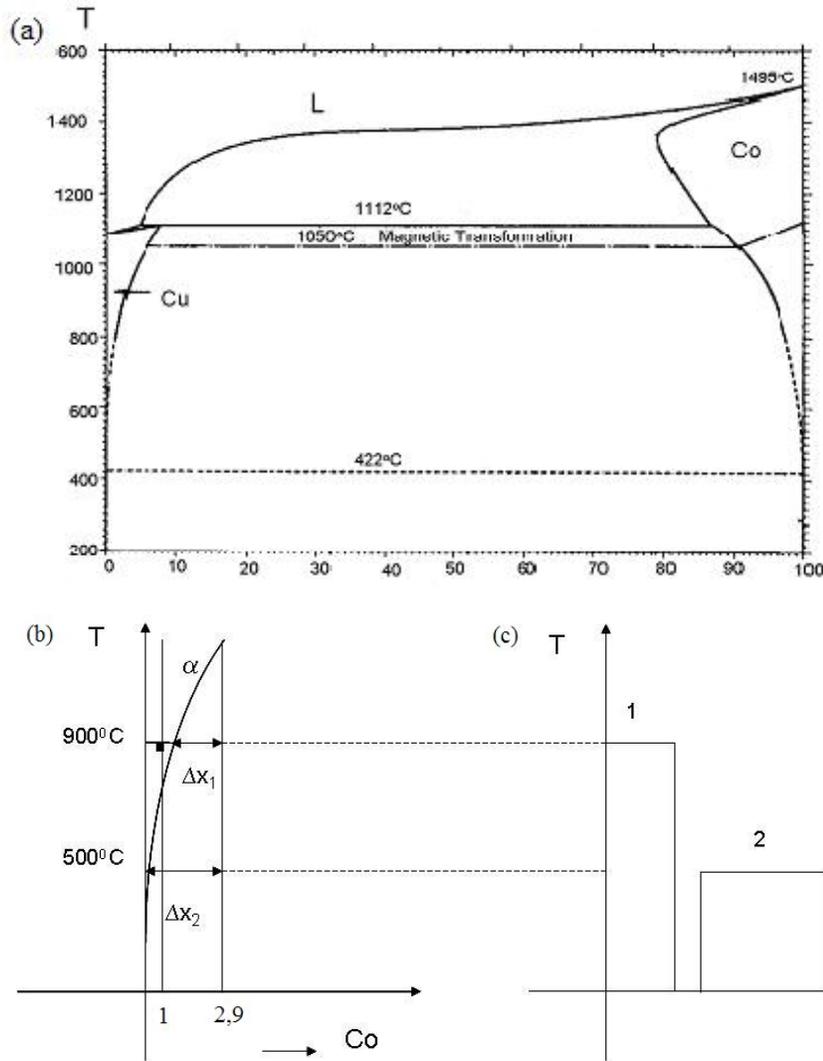


Figura 4.12 – (a) Diagrama de fases do sistema Cu-Co; (b) representação esquemática da linha *solvus* apresentando diferentes limites de solubilidade para a liga 1%Co e 2,9%Co; e (c) representação esquemática dos tratamentos térmicos: (1) 900°C: formação dos precipitados de equilíbrio, e (2) a 500°C: crescimento dos precipitados.

Outro exemplo da precipitação de partículas facetadas de forma homogênea é apresentado na figura 4.14 para a liga Cu-1,7%Co. A presença de franjas de espessura é comum, evidenciando as interfaces incoerentes. De fato, durante o processo de polimento eletrolítico para preparação de amostras de MET dissolve-se preferencialmente a matriz de Cu, deixando os precipitados de Co.

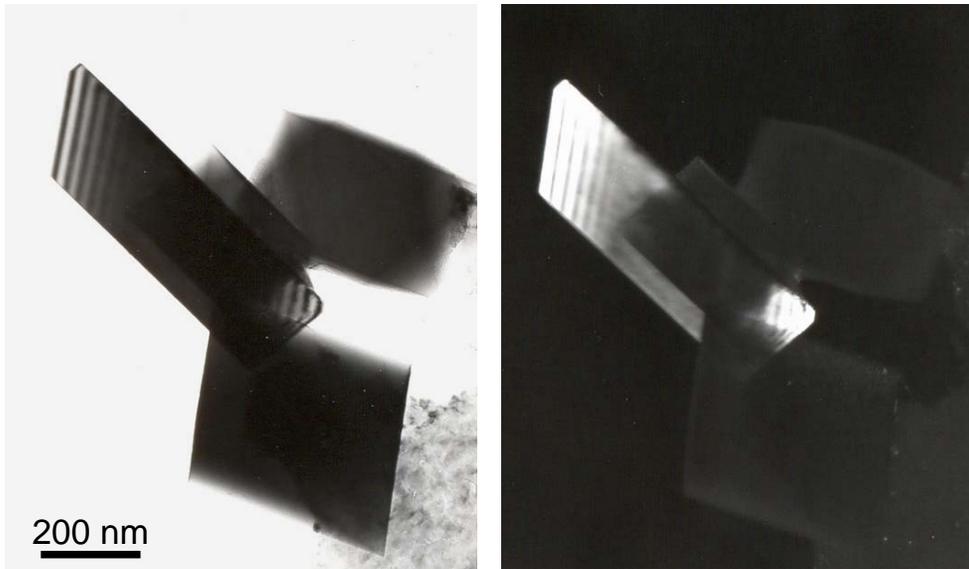


Figura 4.13 – Par campo claro/ campo escuro em MET do produto de precipitação da liga Cu-2,9%Co desenvolvido a partir de dois estágios de envelhecimento: 900°C durante 1 hora seguido de outro tratamento a 500°C durante 30 minutos.

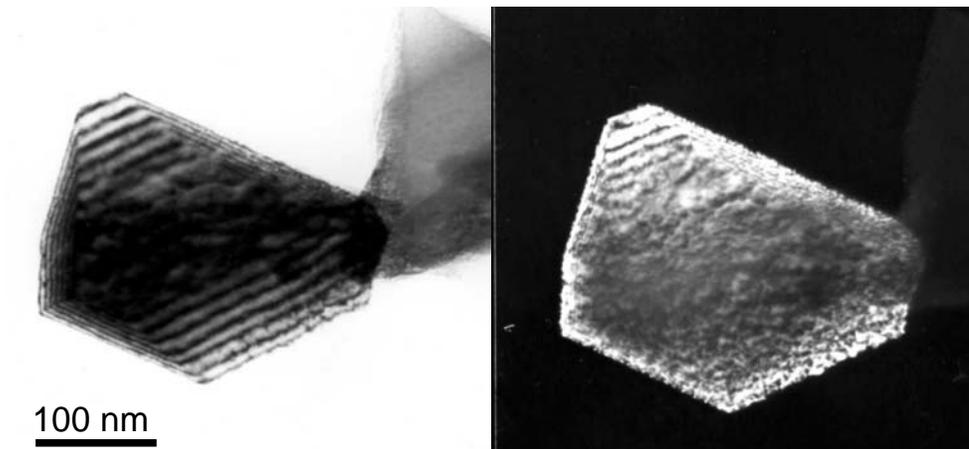


Figura 4.14 – Par campo claro/ campo escuro em MET do produto de precipitação da liga Cu-1,7%Co desenvolvido a partir de dois estágios de envelhecimento: 900°C durante 1 hora seguido de outro tratamento a 500°C durante 10 minutos.

É interessante observar a ordem de grandeza das diferentes partículas precipitadas de forma homogênea, figura 4.15. As partículas coerentes e/ou semicoerentes precipitadas na matriz são resultados de processos de nucleação e crescimento, e não de decomposição espinodal, como acontece em ligas Cu-Co mais concentradas, sendo observadas em todas as ligas estudadas. Já a precipitação de partículas incoerentes é observada somente em ligas submetidas a envelhecimento direto.

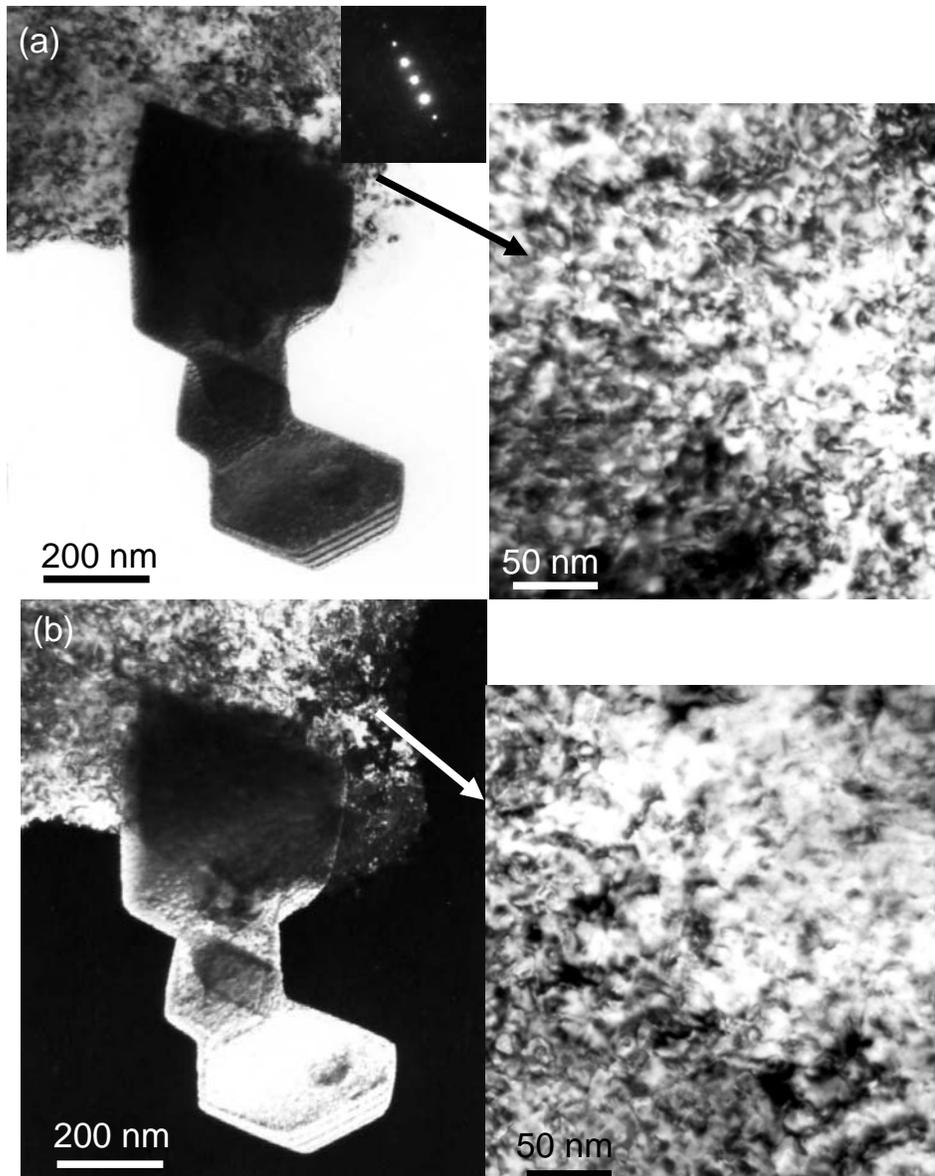


Figura 4.15 – Par campo claro/ campo escuro em MET apresentando o produto de precipitação homogênea da liga Cu-2,9%Co: partículas facetadas e pequenos precipitados coerentes desenvolvidos após dois estágios de envelhecimento: 900°C durante 30 minutos seguido de 600°C por 10 minutos.

Devido ao duplo tratamento de envelhecimento, o qual acelera o processo de coalescimento, as partículas precipitadas desenvolvem tamanhos maiores mesmo quando envelhecidas por curtos períodos. Estes precipitados incoerentes apresentam tamanhos de dez a cem vezes maiores do que as partículas coerentes precipitadas, devido à alta força motriz disponível durante o segundo envelhecimento.

A morfologia dos precipitados incoerentes não é puramente facetada. Frequentemente, as extremidades dessas partículas apresentam um formato arredondado. Precipitados facetados não são estruturas muito estáveis, devido à alta energia elástica da interface matriz/precipitado. Esta questão a respeito da morfologia já foi descrita e explicada previamente para uma liga Cu-1,8%Co envelhecida por longos períodos [45]. Apesar de terem sido interpretados como partículas coerentes, os precipitados de 140 nm estudados por Fujita e colaboradores apresentavam discordâncias interfaciais, sugerindo um processo de perda de coerência. Partículas incoerentes com extremidades arredondadas foram observadas nas ligas estudadas no atual trabalho, figura 4.16. Nota-se também, ao redor da partícula facetada, a precipitação de pequenas partículas coerentes que foram nucleadas durante o segundo tratamento de envelhecimento a 650°C durante 30 minutos.

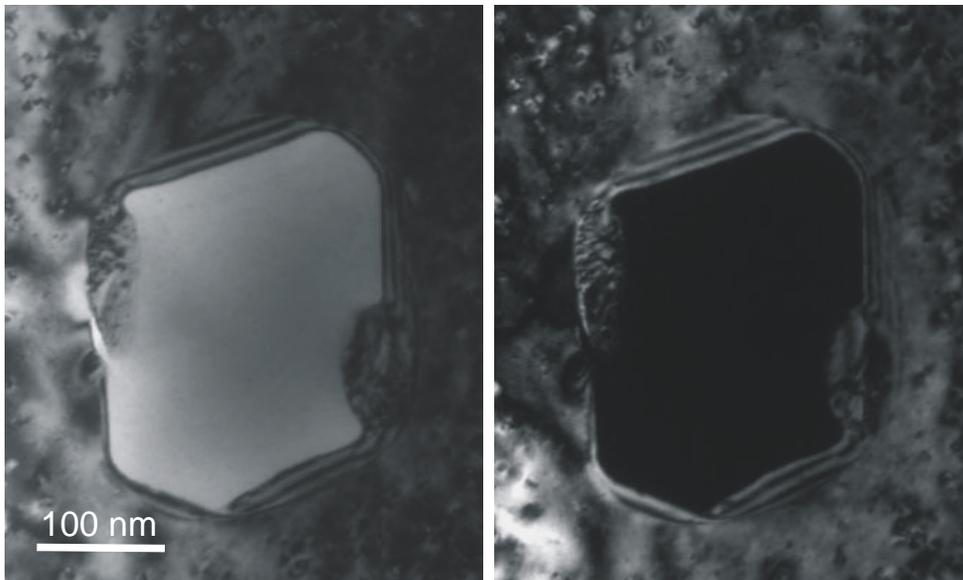


Figura 4.16 – Par de imagens campo claro/ campo escuro em MET mostrando uma partícula incoerente com as extremidades arredondadas e circundada por pequenos precipitados coerentes na liga Cu-2,9%Co.

Quando o envelhecimento ocorre apenas a uma temperatura, no caso a 900°C durante 30 minutos na liga Cu-2,9%Co, a força motriz não é suficiente para o precipitado crescer e atingir a morfologia de cristais facetados. Todavia, nessas condições ainda é possível observar por MET, na modalidade de contraste de fase e permitindo análise em alta resolução, uma microestrutura não homogênea com

franjas de Moiré decorrente da formação de pequenos precipitados da ordem de alguns nanômetros inseridos na matriz como indica a figura 4.17.

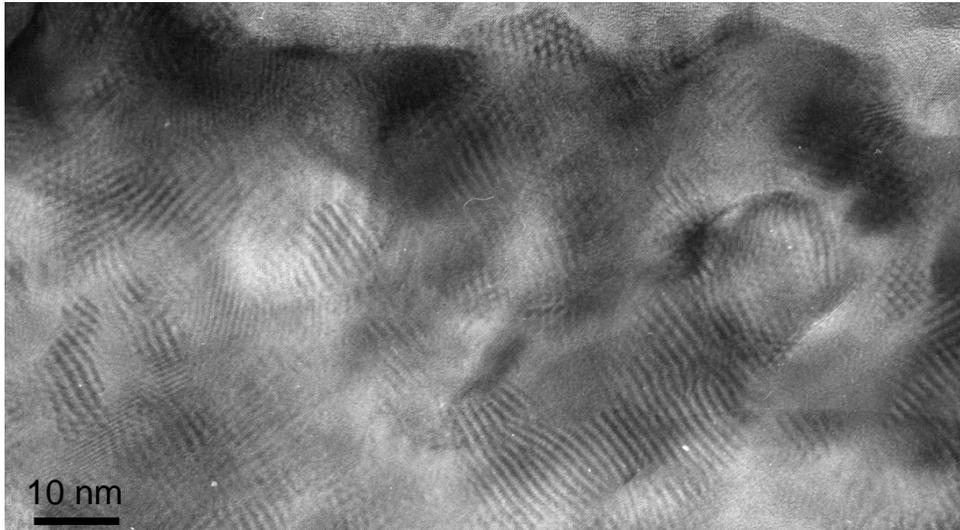


Figura 4.17 – Imagem de MET de alta resolução por contraste de fase revelando uma estrutura não homogênea após envelhecimento a 900°C durante 30 minutos em uma liga Cu-2,9%Co.

#### 4.1.3 Precipitação Heterogênea

O modo de precipitação heterogênea no sistema de ligas Cu-Co está relacionado à precipitação convencional bem como à formação de colônias de precipitação descontínua em alguns contornos de grão, com a migração do contorno em direção a solução sólida supersaturada. O estudo da precipitação heterogênea por microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura permite observar a formação de colônias de precipitação descontínua em alguns contornos de grão, uma vez que o estudo do produto da precipitação descontínua só pode ser analisado ao MET devido à ordem de grandeza das partículas precipitadas.

A força química atuando na frente da reação ocorre devido ao transporte pelo contorno de grão ser muito mais rápido do que pela rede. Esta reação é difusional, na qual ocorrem mudanças composicionais e estruturais em regiões imediatamente adjacentes à interface em movimento. As micrografias da liga Cu-2,9%Co confirmam a formação de colônias de precipitação descontínua em alguns grãos, figura 4.18. O contraste observado nos grãos não é necessariamente oriundo de uma precipitação grosseira, mas incorpora efeitos topológicos em

virtude do ataque químico que afeta prioritariamente os próprios contornos de grão.

A velocidade de crescimento da colônia na liga envelhecida a 500°C por 5 minutos e mostrada em destaque na figura 4.18b é da ordem de  $5 \times 10^{-6}$  cm/s. Todavia, este valor é relativamente alto quando comparado com outras colônias na mesma amostra.

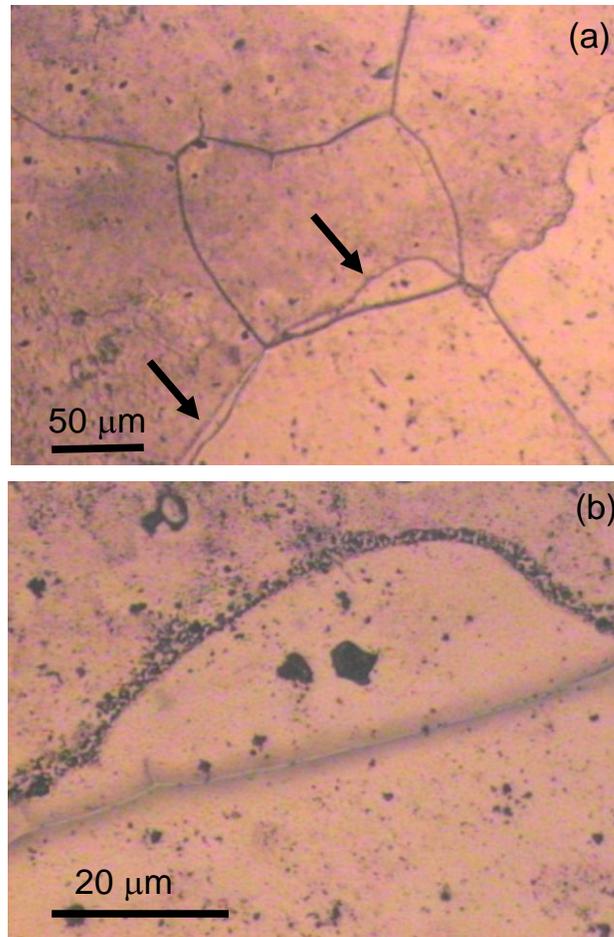


Figura 4.18 – (a) Imagem no microscópio ótico da liga Cu-2,9%Co envelhecida a 500°C por 5 minutos onde é observada a formação de colônias de precipitação descontínua em alguns contornos de grão e; (b) detalhe da migração do contorno de grão.

A micrografia da figura 4.19 apresenta a formação de uma colônia de precipitação descontínua para a liga Cu-2,9%Co envelhecida a 500°C durante 10 minutos. Neste caso, o valor de deslocamento medido foi de 10 μm, a uma velocidade de aproximadamente  $1,6 \times 10^{-6}$  cm/s.

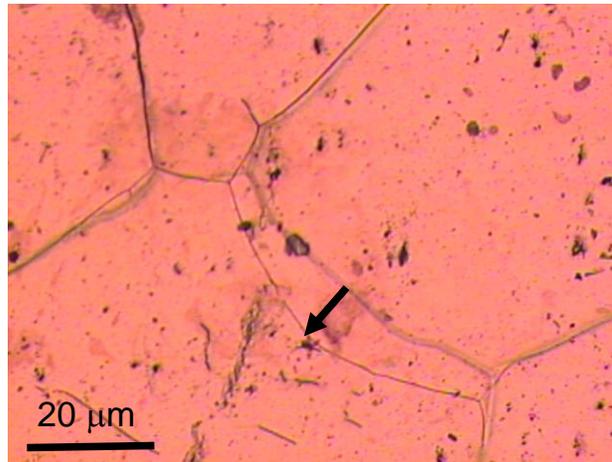


Figura 4.19 – Imagem em MO da precipitação descontínua na liga Cu-2,9%Co envelhecida a 500°C por 10 minutos.

Os resultados obtidos no MEV ratificam as análises por microscopia ótica. A micrografia em MEV, figura 4.20, apresenta um ponto triplo de um contorno de grão para a amostra Cu-3,9%Co tratada a 500°C durante 30 minutos. A migração do contorno de grão ocorre em diferentes direções, indicadas pelas setas, resultando na formação de colônias de precipitação descontínua. Nesta micrografia, pode ser observado um deslocamento de 6 µm em cada direção de crescimento, como resultado de uma velocidade da frente de reação de aproximadamente  $5 \times 10^{-7}$  cm/s.

A figura 4.21 apresenta uma imagem por feixe de íons focalizado (FIB) do produto de precipitação descontínua na liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 5 minutos. Esta técnica produz imagens de maneira similar ao MEV, porém com um acentuado contraste de grão devido ao uso de feixe de íons de gálio ao invés de um feixe de elétrons, melhorando as características da superfície do material [58]. Nesta amostra, houve menos tempo disponível durante o tratamento de envelhecimento, reduzindo assim o deslocamento do contorno de grão. A velocidade de crescimento foi calculada na ordem de  $1,6 \times 10^{-6}$  cm/s.

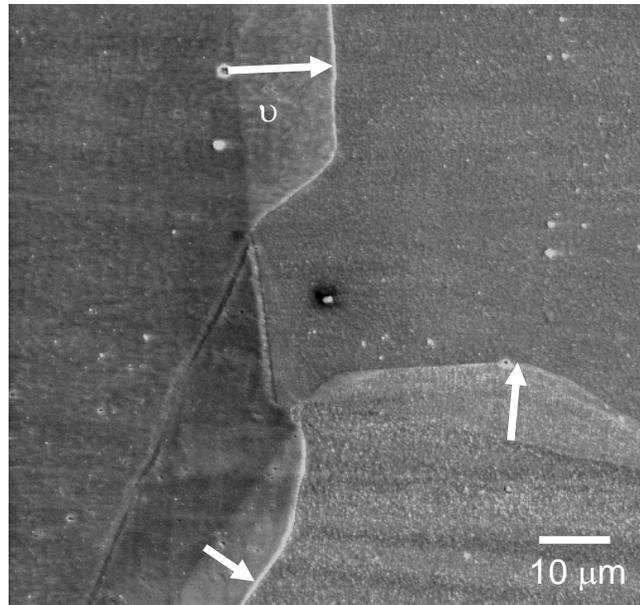


Figura 4.20 – Micrografia MEV apresentando produtos de precipitação descontínua na liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 30 minutos. O v indica a direção de crescimento da colônia de precipitação descontínua.

A mobilidade do contorno de grão depende da estrutura e orientação do próprio contorno. Sabe-se, entretanto, que a mobilidade do contorno em ligas Cu-Co é muito menor do que para o Cu [9]. A precipitação homogênea de partículas coerentes na frente de interface em avanço, que é observada em todas as condições de envelhecimento, influencia a mobilidade do contorno de grão. Este fato é consistente com estudos de Philips a respeito do comportamento de recristalização de ligas Cu-Co [11-12], onde é verificado que a precipitação de partículas coerentes impede a recristalização.

A presença de colônias de precipitação descontínua bem como precipitação heterogênea convencional não é freqüente na maioria dos contornos de grão estudados por MET. Isto está parcialmente relacionado ao grande tamanho de grão observado nas ligas estudadas, resultando em poucas áreas de interesse em termos de contorno de grão para as amostras de MET. Evidência de precipitação descontínua é verificada em condições de envelhecimento com significativo subresfriamento abaixo do limite de solubilidade. O produto da precipitação descontínua em ligas diluídas de Cu-Co é apresentado na figura 4.22. Diferentemente da maioria dos sistemas em que ocorre precipitação descontínua,

onde são formadas colônias de precipitados lamelares, no sistema Cu-Co a precipitação descontínua consiste de partículas com morfologia de bastonetes.

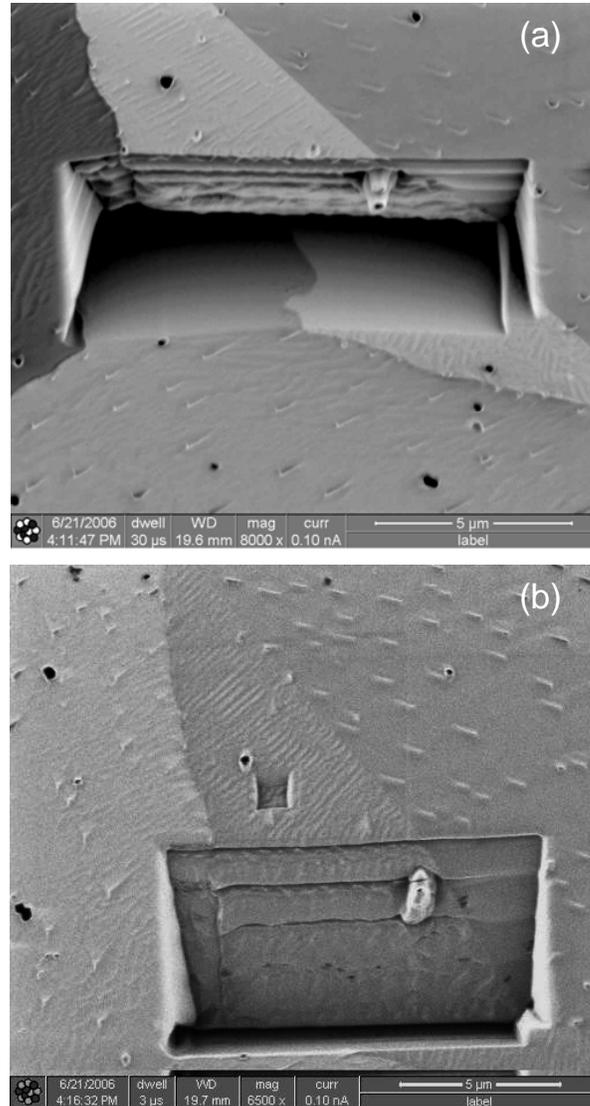


Figura 4.21 – Imagens FIB da liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 5 minutos apresentado o desenvolvimento de uma colônia de precipitação descontínua no contorno de grão. Diferentes ângulos de inclinação foram utilizados para a formação da imagem: (a) 10° graus e; (b) 52° graus.

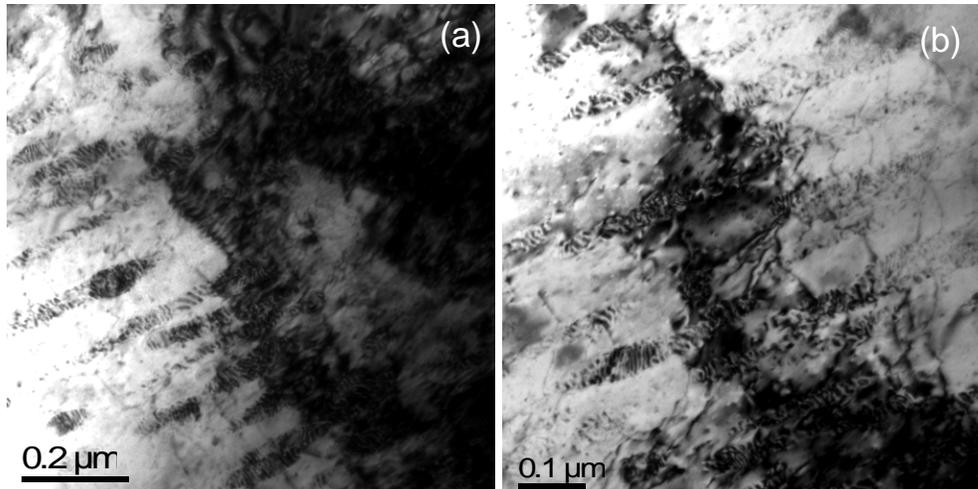


Figura 4.22 – Imagem MET em campo claro: (a) Precipitação descontínua na liga Cu-3,9%Co envelhecida a 700°C durante 5 minutos onde é observada a formação de partículas com morfologia de bastonete; e (b) detalhe das partículas precipitadas.

Uma interessante configuração nanoestrutural deste sistema de ligas resulta da combinação de precipitação descontínua, impulsionada pela migração do contorno de grão, juntamente com a precipitação heterogênea convencional no mesmo contorno quando este interrompe sua migração (quando o contorno torna-se estacionário), deixando para trás um alinhamento de partículas com morfologia de bastonetes.

A micrografia em campo escuro da precipitação heterogênea apresenta um precipitado incoerente na frente da reação, figura 4.23a. Note que, sob esta condição de difração, o precipitado incoerente apresenta maclas nanométricas. A figura 4.23b, uma imagem em campo claro ampliada da figura anterior, revela melhor o contorno de grão à custa da visualização da precipitação descontínua. Nessa orientação já não é mais possível visualizar as maclas do precipitado incoerente. As figuras de difração de área selecionada da matriz (figura 4.23c) e do produto de precipitação descontínua (figura 4.23d) são apresentadas, confirmando que a frente da reação é um contorno de grão incoerente. Uma imagem em campo escuro a partir de um vetor de difração diferente originado da matriz permite detectar a presença de pequenas partículas precipitadas de forma homogênea na matriz, figura 4.23e. A abundante precipitação de partículas coerentes pela matriz é observada, resultando em baixa mobilidade do contorno de grão.

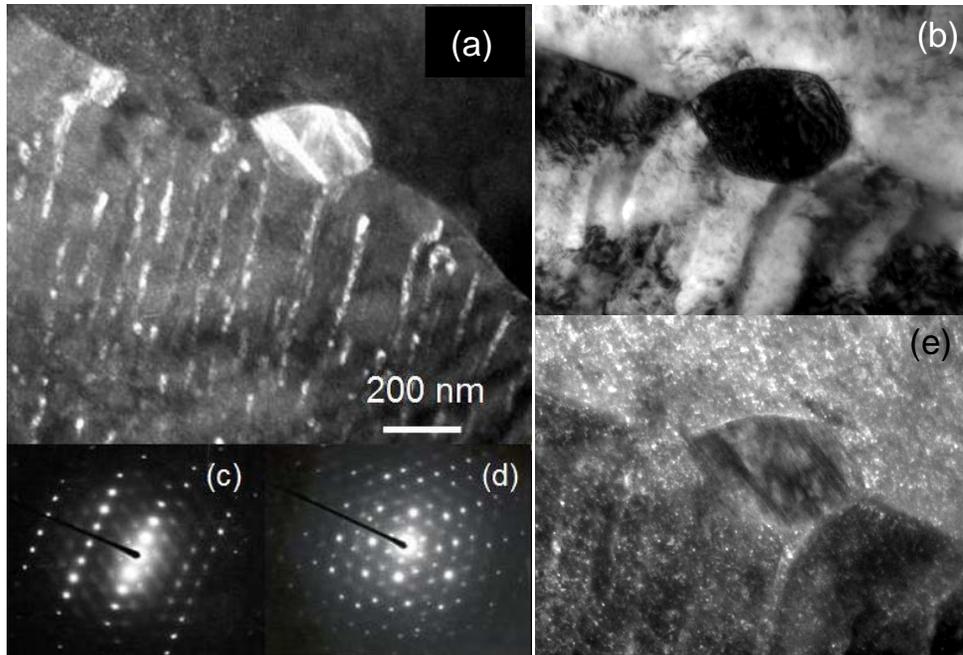


Figura 4.23 – Micrografia em campo escuro de uma liga Cu-2,9%Co envelhecida a 700°C durante 30 minutos mostrando produtos resultantes de precipitação heterogênea: (a) campo escuro e (b) campo claro. Figura de difração de área selecionada: (c) matriz e (d) produto da precipitação descontínua; (e) imagem em campo escuro a partir de um vetor de difração originado da matriz.

Quando o envelhecimento ocorre a altas temperaturas, o sistema apresenta elevada difusividade e a supersaturação diminui. A combinação desses fatores resulta em um grande espaçamento entre os precipitados com morfologia de bastonetes.

O espaçamento entre os bastonetes foi medido em algumas micrografias obtidas por MET e verificado estar numa faixa de valores entre 50 e 100 nm. Os valores de espaçamento entre os bastonetes obtidos para uma liga Cu-1,52%Co por Perovic e Purdy [9] são similares, na ordem de 39 e 85 nm. É observado que o espaçamento entre os bastonetes comporta-se de maneira monotônica, como seria esperado de acordo com a literatura [7,8].

A presença de bastonetes perfeitos nas colônias de precipitação descontínua é rara, mas quando presentes, eles são encontrados principalmente em ligas envelhecidas por curtos tempos e/ou baixas temperaturas. O produto de precipitação descontínua pode ser apresentado na forma de precipitados exibindo morfologia de bastonetes ou partículas alinhadas em colunas perpendiculares ao contorno de grão. Laminação a frio não foi necessária para a formação de colônias

de precipitação descontínua, entretanto, tornou-se interessante devido ao tamanho inicial do grão nas ligas Cu-Co [9].

Um interessante aspecto do produto de precipitação descontínua observado nas ligas diluídas Cu-Co estudadas está relacionado a um “processo de esferoidização”. O par de micrografias campo claro/campo escuro, figura 4.24, é um exemplo de uma colônia de precipitação descontínua formada na liga Cu-2,9%Co envelhecida a 900°C durante 30 minutos seguido de outro tratamento a 650°C durante 5 minutos. O detalhe da área transformada descontinuamente, figura 4.24c, indica que partículas esféricas e coerentes alinhadas em colunas freqüentemente coexistem com precipitados com morfologia de bastonete. Este resultado é consistente com a premissa de que todas as colunas de partículas resultam da esferoidização de bastonetes precipitados de forma descontínua [11].

A rara presença de bastonetes perfeitos ocorre devido a problemas de instabilidade morfológica, especialmente a temperaturas acima de 600°C, onde a difusão volumétrica predomina [9]. Quando a temperatura de envelhecimento é alta, a difusão volumétrica é competitiva com a difusão intergranular e os bastonetes perdem sua estabilidade. A separação entre os bastonetes não é sempre regular, devido ao fato que em uma mesma colônia, uns bastonetes se esferoidizam e outros não, figura 4.24c.

Os bastonetes se estabelecem na frente de reação e esferas se destacam regularmente formando pequenas partículas esféricas e deixando um certo comprimento de bastonete associado à interface, como ilustrado na figura 4.25. Estas esferas estão associadas ao processo de instabilidade de Rayleigh [59], que consiste na operação de forças capilares que desenvolvem perturbações infinitesimais cujo efeito é deixar o cilindro infinitamente longo, uma forma instável de equilíbrio, e favorecer sua desintegração em massa despreendida cuja de superfície agregada é menor do que a do cilindro.

O processo de formação de pequenas partículas esféricas é muito atrativo sob o ponto de vista tecnológico, conduzindo a um equilíbrio local entre o produto precipitado (bastonetes) e a matriz exaurida de soluto. Além disso, este processo de esferoidização permite pelo menos teoricamente, o alinhamento de colunas de partículas magnéticas, o que pode resultar em interessantes aplicações na indústria atual.

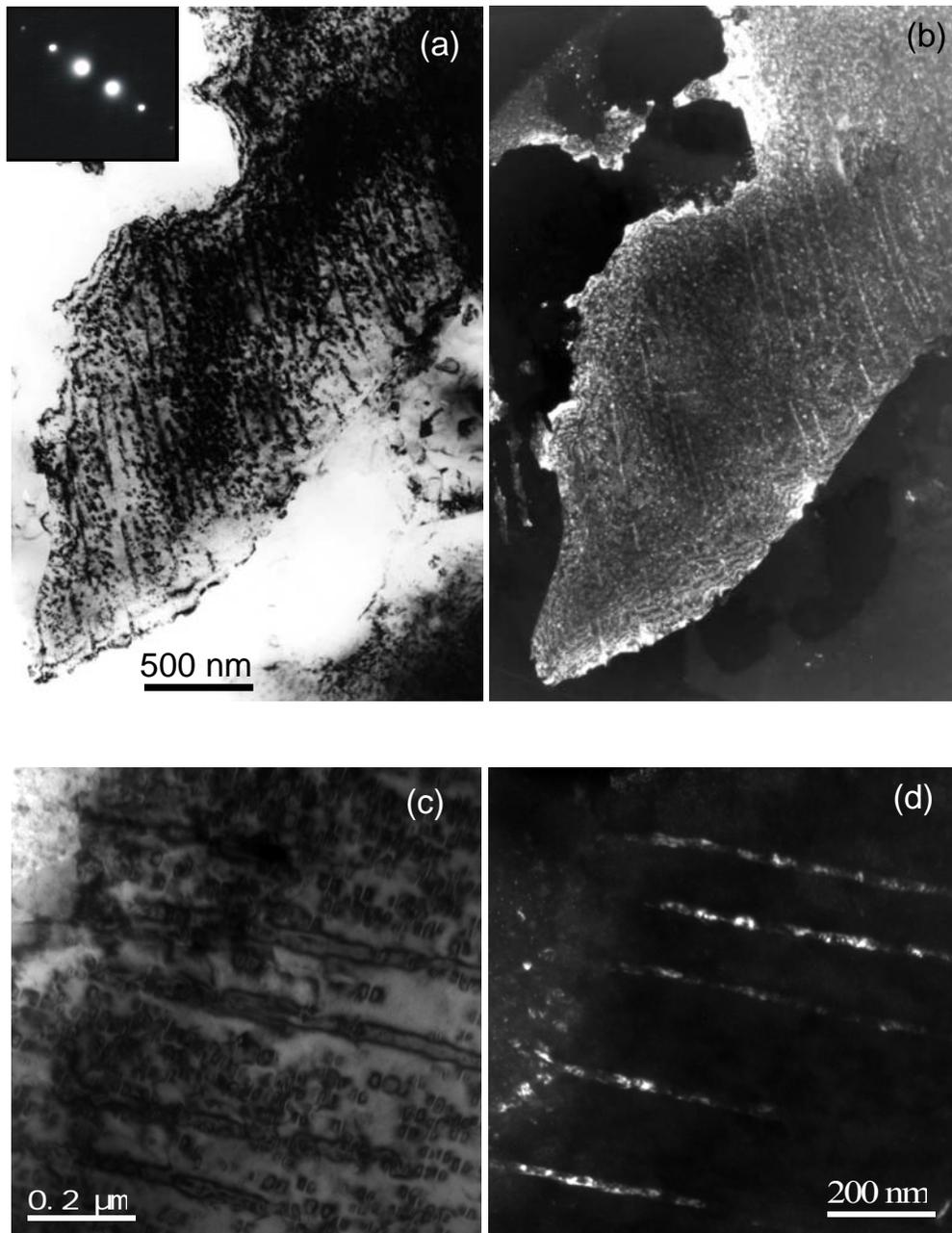


Figura 4.24 – Imagem de TEM (a) campo claro/ (b) campo escuro apresentando produto de precipitação descontínua em uma liga Cu-2,9%Co após envelhecimento a 650°C durante 5 minutos; e imagem de TEM (c) campo claro/ (d) campo escuro, com uma reflexão do precipitado, evidenciando a morfologia de precipitação descontínua.

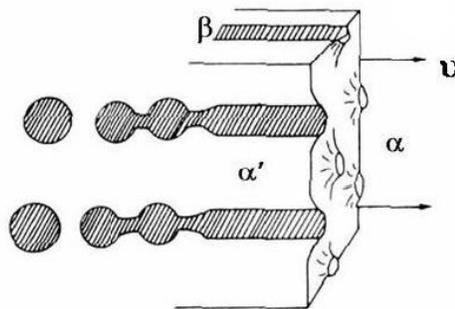
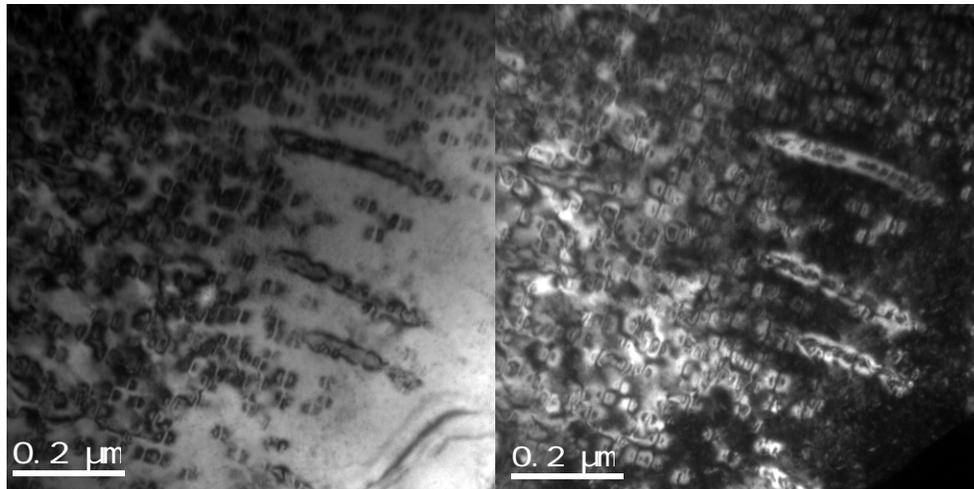


Figura 4.25 – Par de micrografias campo claro/ campo escuro apresentando o processo de esferoidização de perda de estabilidade produto de precipitação descontínua em uma liga Cu-2,9%Co envelhecida a 650°C durante 5 minutos; e (c) representação esquemática do processo de esferoidização [9].

Outros exemplos do processo de perda de estabilidade do produto de precipitação descontínua são apresentados na figura 4.26. Em ambos os casos, a alta temperatura de envelhecimento causa instabilidade da morfologia de bastonete, tornando mais favorável energeticamente sua substituição. A amostra submetida a envelhecimento a 700°C durante 30 minutos apresenta uma morfologia de partícula arredondada com uma certa orientação que corresponde a orientação da morfologia inicial. Já a amostra tratada a 650°C durante 5 minutos demonstra ainda um estágio inicial do processo de perda de estabilidade, resultando na quebra dos precipitados com morfologia de bastonetes.

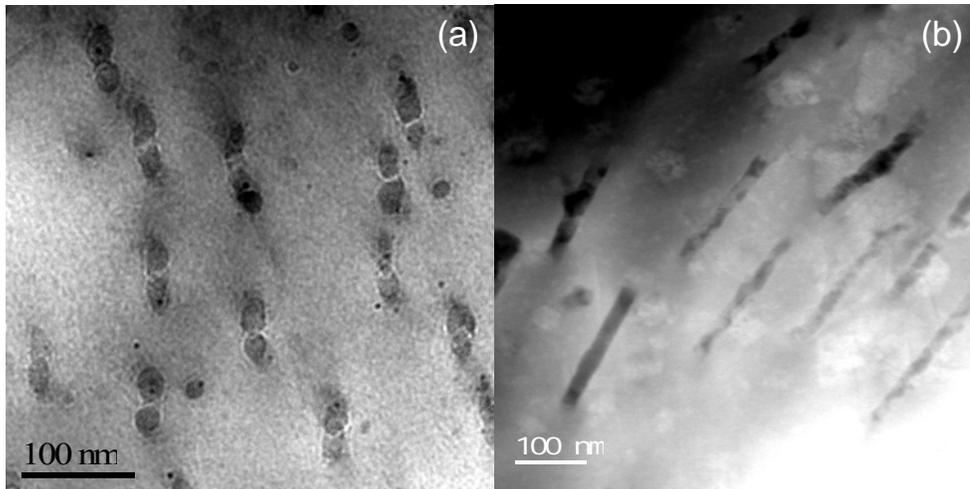


Figura 4.26 – Imagens do processo de “esferoidização” do produto de precipitação descontínua: (a) Liga Cu-3,9%Co envelhecida a 700°C durante 30 minutos; e (b) liga Cu-3,9%Co envelhecida a 650°C durante 5 minutos.

## 4.2

### Microanálise

Microanálises com alta resolução espacial através de espectroscopia EDS e EELS foram realizadas em partículas precipitadas nas ligas Cu-Co estudadas, revelando a composição das fases presentes nesse sistema. As técnicas de microscopia eletrônica analítica (AEM) utilizadas neste trabalho incluíram mapeamentos composicionais em METV e principalmente a aquisição de espectros pontuais e lineares em MET/ METV.

A análise quantitativa de partículas incoerentes utilizando EELS não foi possível devido à espessura que estes precipitados desenvolvem durante seu crescimento, na ordem de centenas de nanômetros. As amostras para análise EELS devem ser finas, na ordem de poucas dezenas de nanômetros, de forma que contribuições de espalhamento múltiplo sejam minimizadas [50]. A análise EDS foi realizada em partículas incoerentes, uma vez que esta técnica fornece uma abordagem alternativa para a análise de composição.

A figura 4.27a apresenta uma imagem em campo escuro anular da liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 5 minutos. Imagens em campo escuro anular proporcionam não apenas contraste de massa, mas também algum contraste de

difração, dependendo dos ângulos de coleta da imagem [50]. É observado que, durante os estágios iniciais do processo de envelhecimento, ocorre precipitação de pequenas partículas esféricas de Co com diâmetro de aproximadamente 10 nm.

Um perfil de análise de composição EELS, executado na partícula coerente da esquerda para a direita, apresenta um aumento no conteúdo de Co e uma diminuição do sinal de Cu no precipitado comparado com a composição da matriz, figura 4.27b. Entretanto, é observado nesse perfil um efeito de “alargamento da sonda”, ou seja, o volume irradiado pelo feixe de elétrons aumenta devido ao precipitado estar imerso na matriz de Cu.

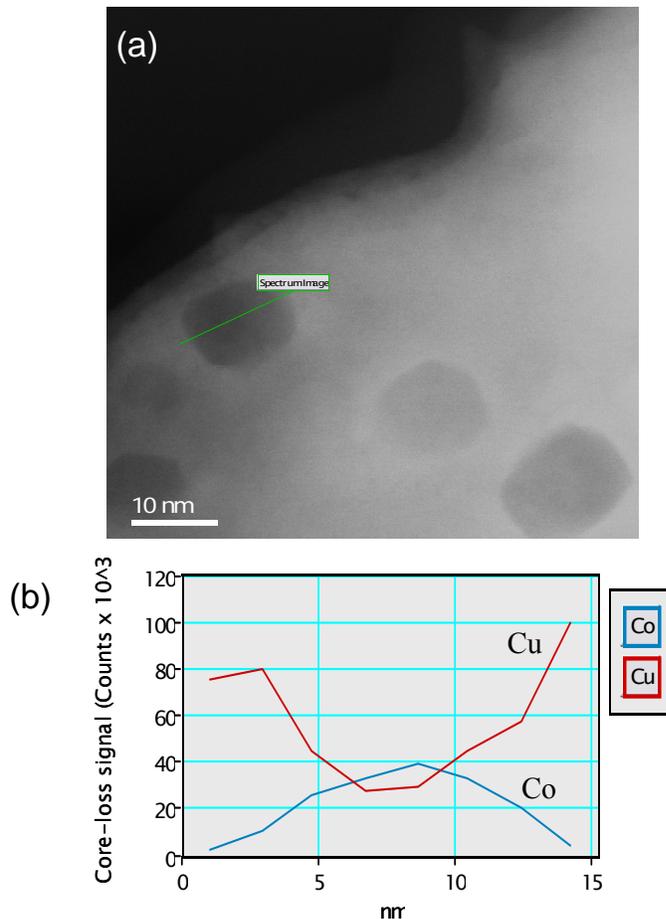


Figura 4.27 – Imagem STEM (campo escuro anular) de precipitados coerente na matriz de Cu; e (b) perfil composicional EELS ao longo da linha no precipitado estabelecendo sua composição rica em Co.

As partículas coerentes podem eventualmente, dependendo da resolução do microscópio utilizado, ser observadas em modo STEM (campo escuro anular) apresentando um contraste escuro no meio da partícula, com um contraste branco ao redor dela.

Uma micrografia com este contraste em uma liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C por 30 minutos é apresentada na figura 4.28. A correspondente análise pontual EDS, executada parando o feixe em intervalos de 6 nm ao longo do precipitado, confirma que estas partículas são ricas em Co. Este contraste também foi observado para a liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C por 10 minutos, figura 4.29. As imagens e as análises EDS foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM-200.

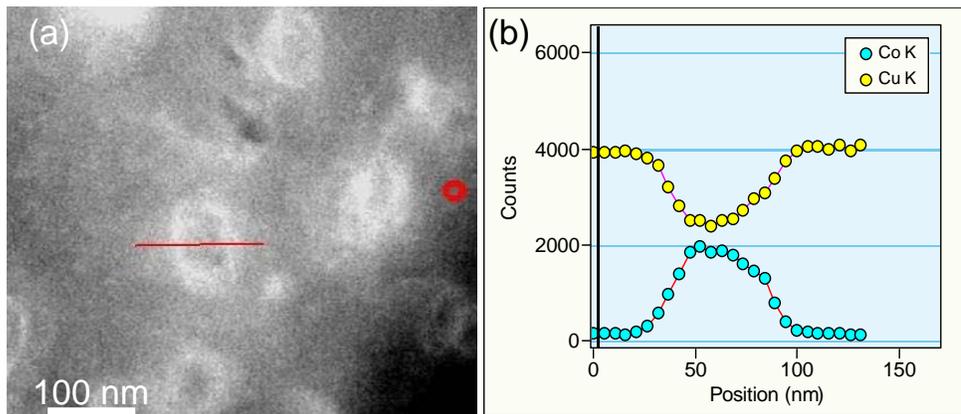


Figura 4.28 – Imagem em campo escuro anular de uma liga Cu-3,9%Co envelhecida durante 30 minutos a 500°C; e (b) perfil EDS ao longo de uma partícula (microanálise ponto a ponto).

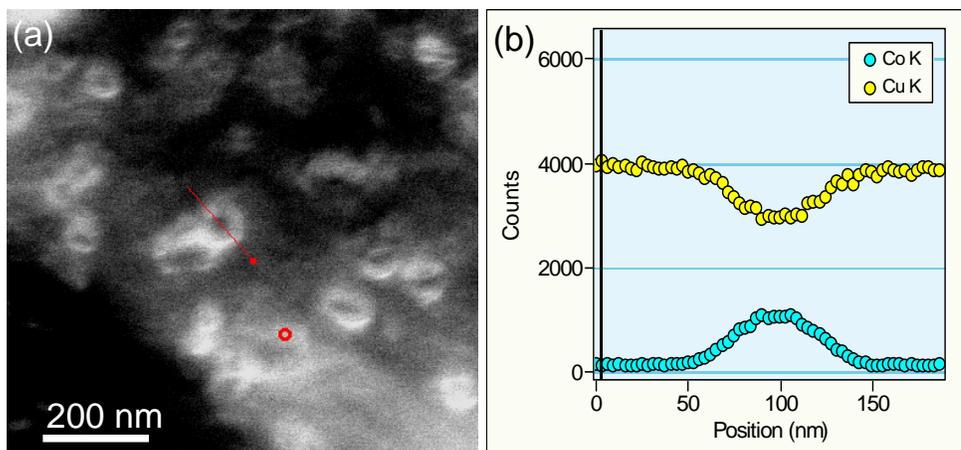


Figura 4.29 – Imagem em campo escuro anular de uma liga Cu-3,9%Co envelhecida durante 10 minutos a 500°C; e (b) perfil EDS ao longo de uma partícula.

Mapeamentos elementares de Co na microestrutura composta de partículas coerentes precipitadas de forma homogênea na matriz, para liga Cu-3,9%Co, comprovam o alto teor de cobalto dessas partículas de acordo com o diagrama de fases. Além disso, especialmente a 700°C, existe alta difusividade atuando no sistema, que, como já mencionado anteriormente acelera o crescimento dos precipitados.

Na figura 4.30, uma micrografia em campo claro e o correspondente mapeamento elemental de Co por imagem filtrada de energia, é observado bastante ruído devido a amostra ser espessa para análise EELS. Entretanto, a área fina na extremidade da amostra apresenta uma microstrutura bem desenvolvida, consistindo de partículas de Co com diâmetro de  $31 \pm 5$  nm, resultado da alta temperatura de envelhecimento de 700°C. Já um tratamento de envelhecimento a uma temperatura mais baixa, figura 4.31, precipita partículas com tamanho menor, mas semelhantes do ponto de vista morfológico.

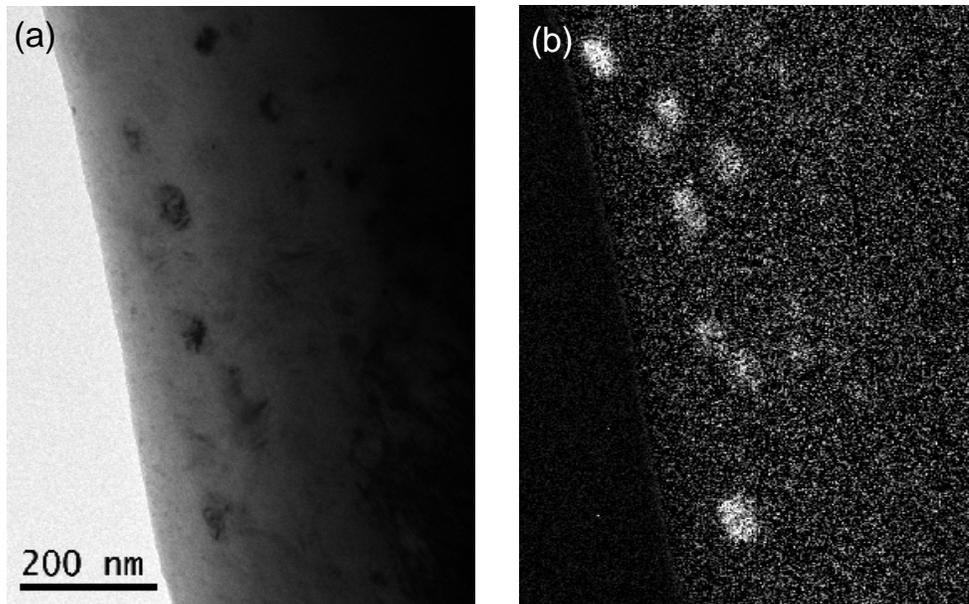


Figura 4.30 – (a) Imagem de MET em campo claro; e (b) mapeamento elemental de Co das partículas coerentes. Liga Cu-3,9%Co envelhecida a 700°C durante 30 minutos.

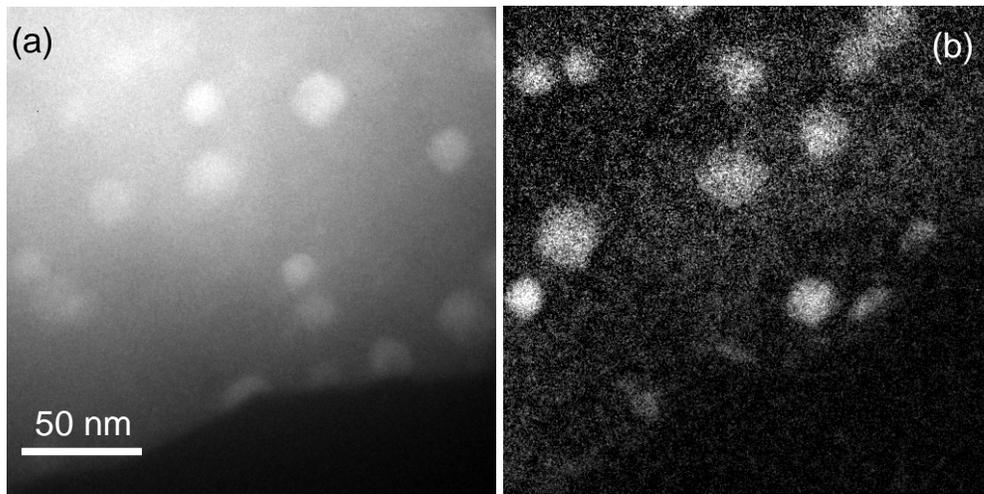


Figura 4.31 – (a) Imagem de STEM (campo escuro anular); e (b) mapeamento elemental de Co das partículas coerentes. Liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 30 minutos.

Precipitados incoerentes de equilíbrio desenvolvidos em ligas Cu-2,9%Co e Cu-3,9%Co submetidas a duplo tratamento de envelhecimento são apresentados na figura 4.32. É observada a presença de buracos que parecem ter sido deixados por partículas facetadas perdidas durante o processo eletrolítico de preparação de amostra para o MET. Isto não é um fato incomum para o Cu e suas ligas, e tem sido mencionado acontecer com precipitados de equilíbrio, bem como inclusões não-metálicas como óxidos [60].

As partículas incoerentes e facetadas, desenvolvidas durante duplo tratamento térmico, sendo, neste caso, o segundo tratamento de envelhecimento a 700°C durante 10 minutos, são ricas em Co como pode ser confirmado no espectro EDS da partícula, figura 4.32c. O sinal remanescente de Cu observado no espectro EDS do precipitado é provavelmente originado de efeitos de espalhamento do feixe de elétrons na extensão da matriz, e também, possivelmente devido a raios-x provenientes do porta-amostra.

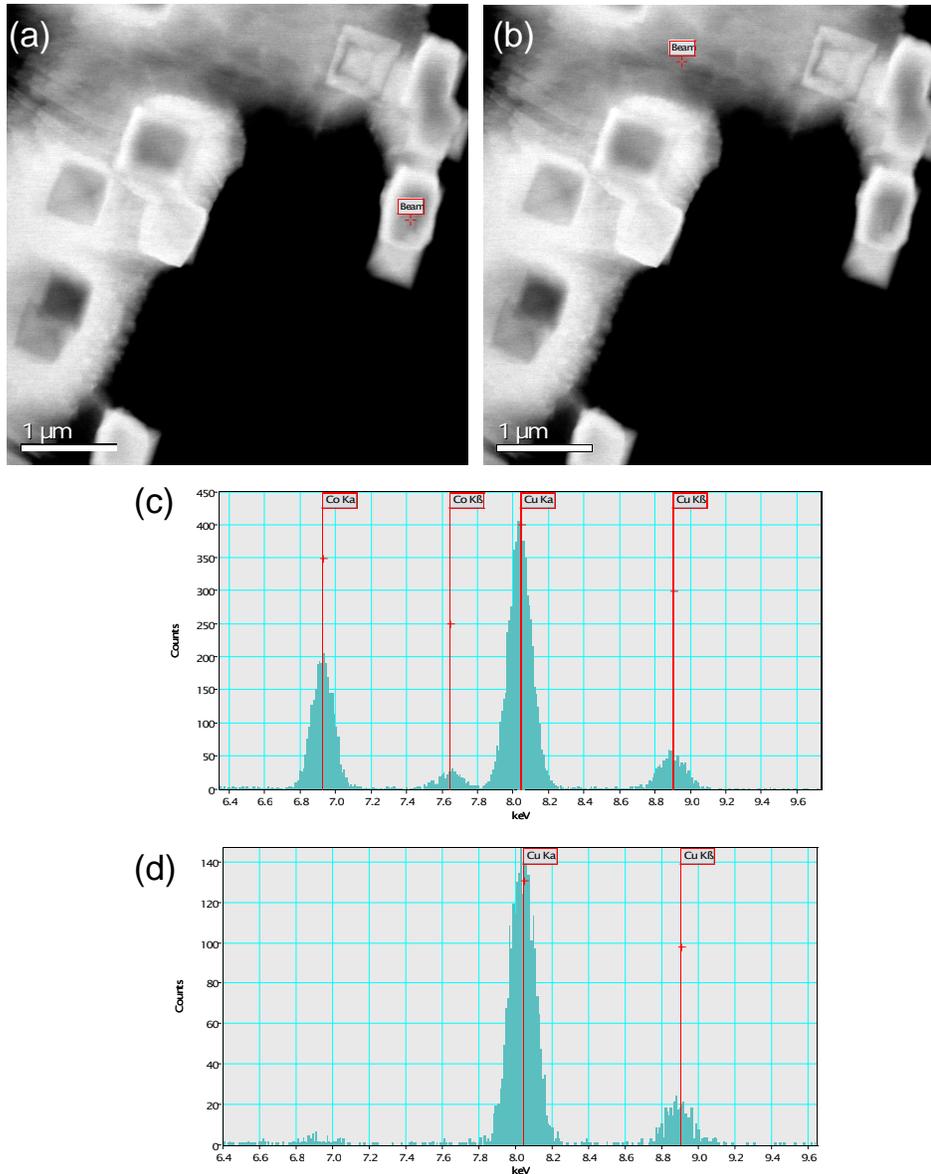


Figura 4.32 – Precipitados incoerentes na liga Cu-3,9%Co submetida a duplo envelhecimento: (a) campo escuro anular com o feixe de elétron focalizado na partícula; (b) mesma imagem, feixe de elétrons focalizado na matriz; (c) espectro EDS do precipitado; e (d) espectro EDS da matriz.

Mapas de composição foram adquiridos em partículas incoerentes precipitadas de forma homogênea e resultantes de diferentes tratamentos de envelhecimento, figuras 4.33 e 4.34. Observando a distribuição espacial dos elementos Cu, Co e O nota-se que as partículas facetadas não são puramente de Co. A presença de O é constantemente notada, independente do tamanho da partícula precipitada. Um resultado interessante, é que o oxigênio não está

limitado às partículas, mas aparece também distribuído homogeneamente na matriz, mesmo que em pequenas quantidades. O tamanho das partículas incoerentes não influencia a oxidação das mesmas. Como será visto adiante, a oxidação da liga explica a falta de resposta magnética no estudo por holografia de elétrons.

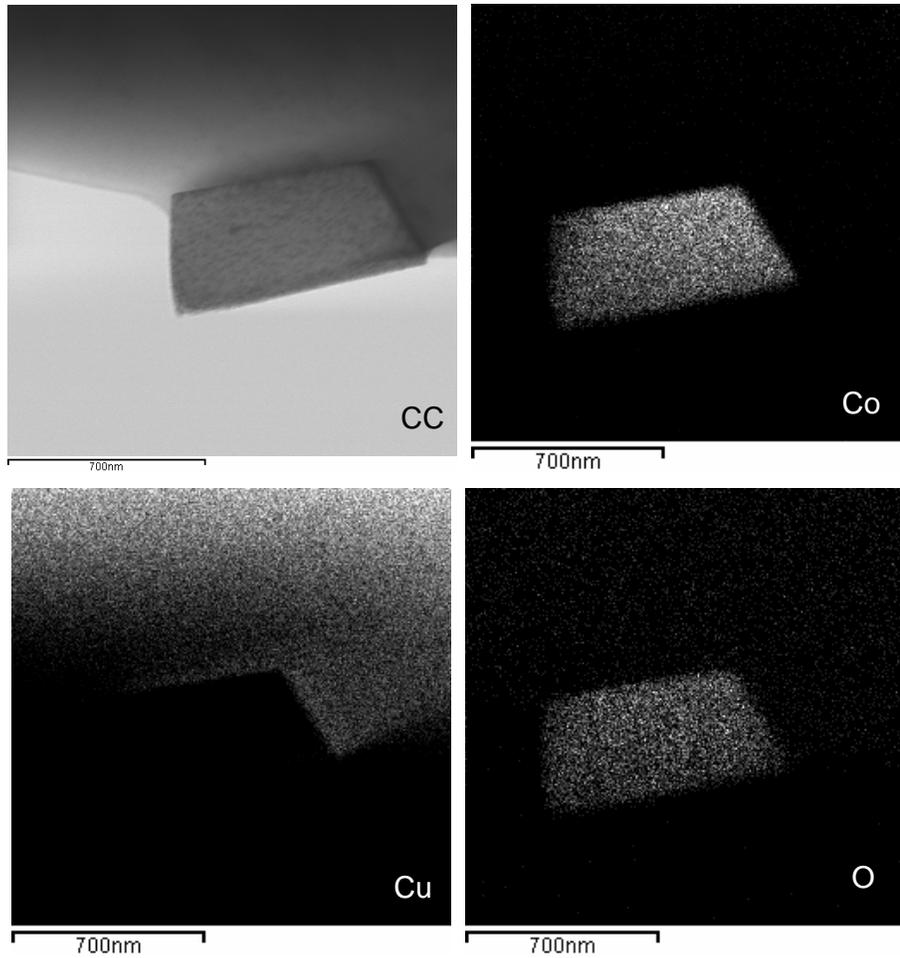


Figura 4.33 – Imagem METV campo claro e mapas de composição de uma partícula precipitada na liga Cu-2,9%Co envelhecida a 500°C durante 10 minutos. A presença de O é observada principalmente nos precipitados facetados de Co.

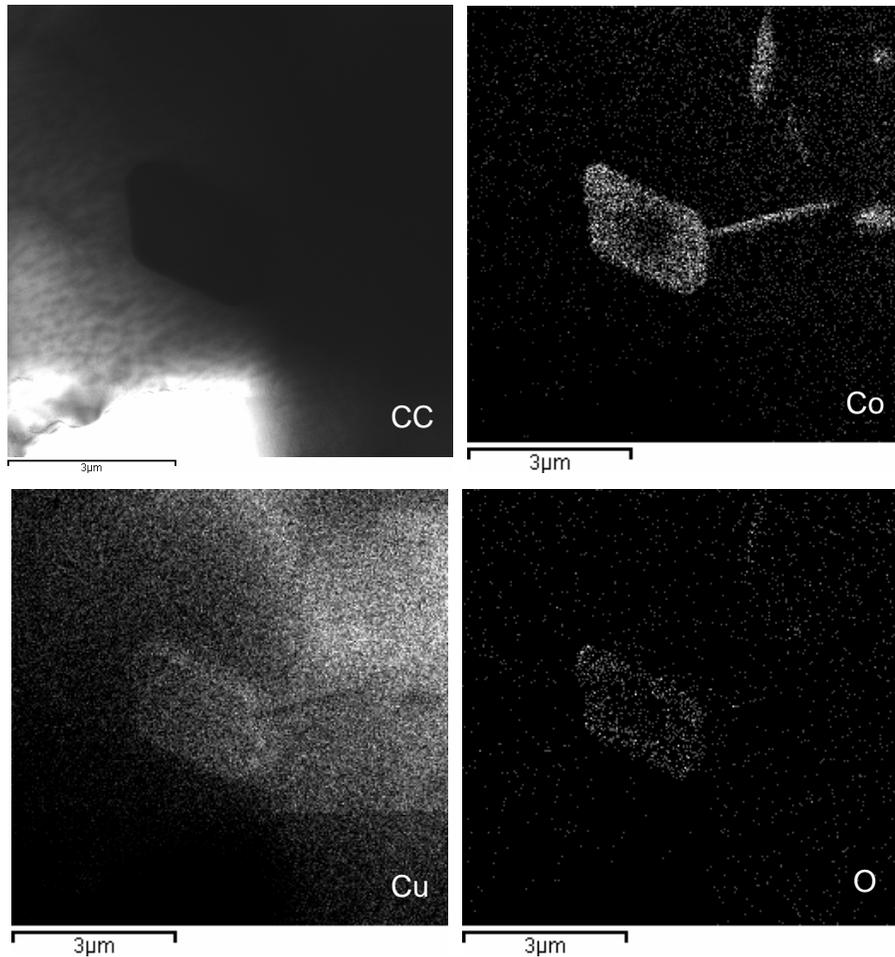


Figura 4.34 – Imagem METV campo claro e mapas de composição de uma partícula precipitada liga Cu-2,9%Co envelhecida a 500°C durante 30 minutos.

A imagem de MET em campo claro, figura 4.35, apresenta um produto de precipitação descontínua para uma liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 5 minutos e preparada para exame no MET pelo método FIB. Os precipitados com morfologia de bastonetes ou partículas esféricas exibem-se orientados perpendicularmente ao contorno de grão. Eventualmente, a ausência de partículas esféricas nas colunas bem como a ausência de alguns bastonetes é notada, indicando um processo de esferoidização interrompido. O mapeamento elemental EELS do produto de precipitação descontínua confirma a composição química rica em cobalto dos mesmos, embora ainda exista muito ruído nessa imagem, dificultando a análise.

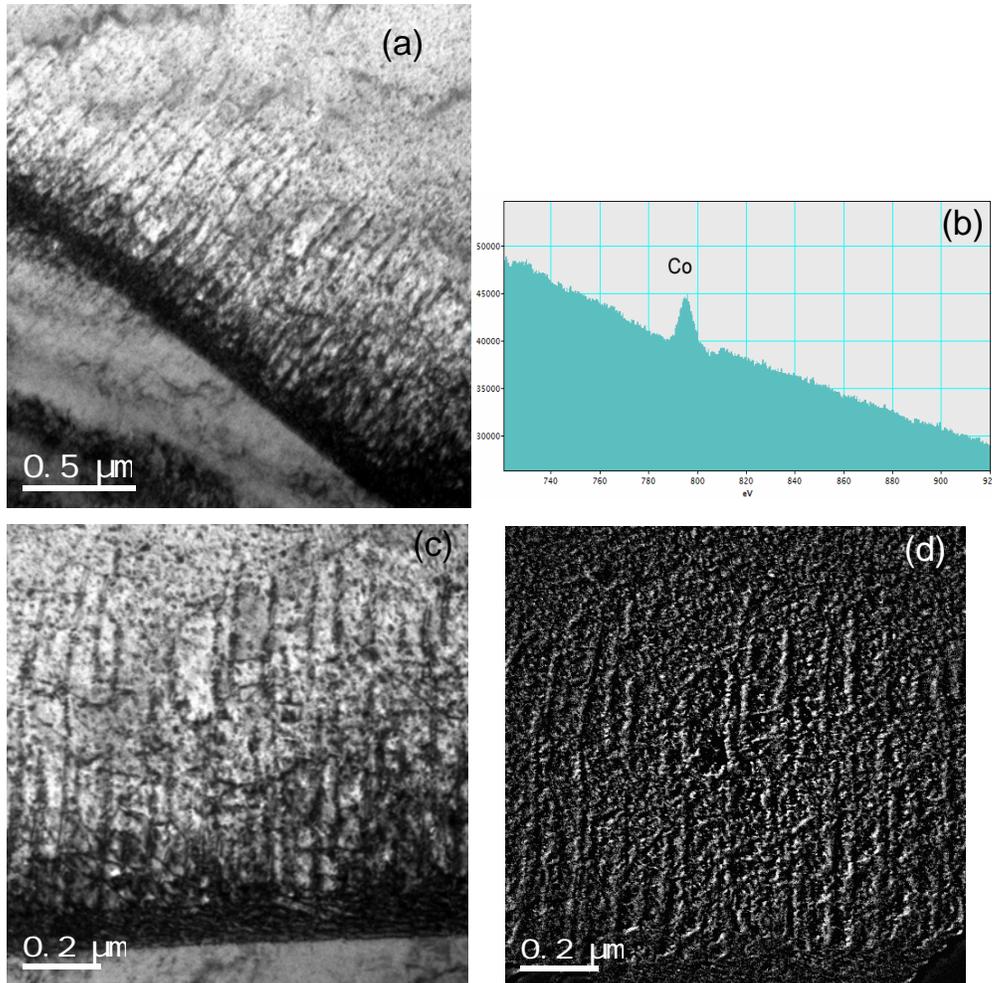


Figura 4.35 – Microestrutura da precipitação descontínua na liga Cu-3,9%Co envelhecida a 500°C durante 5 minutos e preparada por FIB: (a) imagem MET em campo claro, baixo aumento; (b) espectro EELS apresentando pico característico de Co; (c) detalhe da precipitação descontínua; e (d) mapeamento elementar de Co.

O aspecto de instabilidade morfológica do produto de precipitação descontínua nas ligas Cu-Co estudadas, já explicada anteriormente, pode ser ilustrado através de mapeamento elementar em uma amostra da liga Cu-3,9%Co envelhecida a 700°C durante 10 minutos. Nesta micrografia em campo claro, figura 4.36a, partículas originalmente precipitadas com morfologia de bastonete e orientadas perpendicularmente ao contorno de grão já apresentam um processo de quebra dos bastonetes. É interessante notar que algumas partículas de Co observadas na imagem de mapeamento elementar não são bem visualizadas na imagem em campo claro. Isto ocorre devido a esses precipitados não estarem em uma condição de difração adequada.

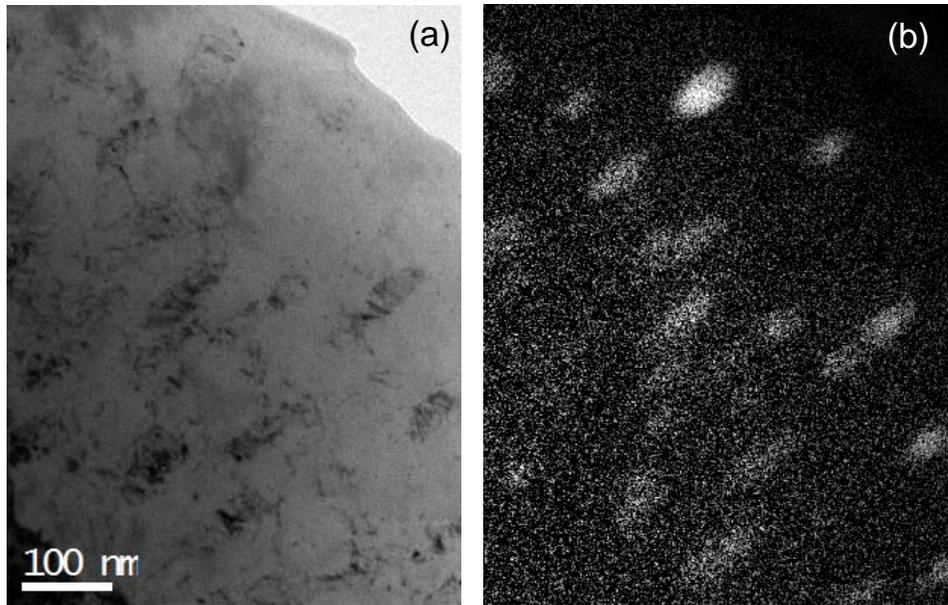


Figura 4.36 – (a) Imagem em campo claro da liga Cu-3,9%Co envelhecida a 700°C durante 10 minutos; e (b) mapeamento elementar para o produto de precipitação descontínua apresentando o processo de quebra dos bastonetes.

### 4.3 Aspectos termodinâmicos e cinéticos da precipitação descontínua

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.

De posse dos valores da velocidade de crescimento e do espaçamento entre os bastonetes, além de dados da literatura, é possível calcular a difusividade  $\delta D_b$  através de modelos cinéticos. Entretanto, a maioria dos modelos de difusividade conhecidos tratam do produto da precipitação descontínua formado por partículas lamelares, ao invés da morfologia de bastonete observada nas ligas diluídas Cu-Co [7-8].

A tabela 2 sumariza as informações quantitativas obtidas e calculadas a partir das micrografias da liga Cu-3,9%Co submetida a tratamentos de envelhecimento. Os valores de difusividade intergranular foram calculados utilizando os modelos de Turnbull, Aaronson & Liu e Petermann & Hornbogen, que indicaram resultados bastante semelhantes. Uma comparação dos valores calculados para difusividade pelo contorno de grão com os valores de difusão volumétrica encontrados na literatura confirma que a difusão intergranular é pelo menos duas ordens de grandeza mais rápida do que a difusão volumétrica. Por exemplo, de acordo com o trabalho de Mackliet [61], a difusão volumétrica é da ordem de  $1,7 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  a uma temperatura de aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ . O valor calculado para difusão pelo contorno de grão a  $700^\circ\text{C}$  usando a equação de Turnbull é  $9,8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Não existem disponíveis na literatura medidas experimentais de difusão pelo contorno de grão para átomos de Co em Cu. Todavia, Perovic e Purdy resolveram a equação de difusão para as temperaturas por eles estudadas no escopo de precipitação descontínua com morfologia de bastonetes, apresentada na equação 2-18, e chegaram à valores para difusão intergranular. A  $700^\circ\text{C}$ , este valor é de  $8,1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  [9]. Os valores de difusão intergranular estimados por Perovic e

Purdy são três ordens de grandeza maiores do que os resultados obtidos para a liga Cu-3,9%Co aqui estudada. A diferença pode ser atribuída ao fato de que equações que consideram a morfologia lamelar não podem ser diretamente aplicadas para o estudo da precipitação descontínua em ligas Cu-Co com simetria cilíndrica como é o caso da morfologia de bastonetes. Além disso, o tamanho do grão tem um importante papel na difusão intergranular. As ligas de Cu-Co estudadas apresentam um tamanho de grão relativamente grande, da ordem de 150  $\mu\text{m}$ , especialmente quando comparada com um tamanho de grão de 60  $\mu\text{m}$  da liga estudada por Perovic e Purdy, o que minimiza o efeito da difusão intergranular.

A solução de Perovic e Purdy não foi testada no presente estudo devido à falta de elementos que permitam uma compreensão do procedimento experimental, que assume valores de energia de ativação de difusão volumétrica obtidos na literatura e utiliza a metade destes valores como parâmetro de energia de ativação adequado para a difusão intergranular.

Tabela 4.2 – Valores calculados de S (espaçamento entre bastonetes),  $v$  (velocidade de crescimento),  $d$  (deslocamento do contorno de grão) e  $D_b$  (difusividade intergranular).

T (°C)	S (nm)	$v$ ( $\text{cm s}^{-1}$ )	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\delta D_b$ : Turnbull ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$\delta D_b$ : A. & Liu ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$\delta D_b$ : P. & H ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
500	50	$1 \times 10^{-6}$	3,0	$5 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-10}$	$3,7 \times 10^{-10}$
600	71	$3,8 \times 10^{-7}$	1,9	$6,4 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^{-10}$	$4,7 \times 10^{-10}$
700	82	$6 \times 10^{-7}$	2,5	$9,8 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-10}$	$7,3 \times 10^{-10}$

#### 4.4 Holografia de Elétrons

Campos eletromagnéticos na escala nanométrica são essenciais para o funcionamento de muitos dispositivos e materiais nanoestruturados. A teoria e o modelamento podem ser utilizados para estimar estes campos, entretanto medidas diretas são preferíveis em materiais que apresentam pequenas dimensões, especialmente para compreender e controlar o efeito de não homogeneidade local nas propriedades magnéticas [53].

Informações quantitativas de potenciais magnéticos em estruturas de Co têm sido geradas a partir de hologramas obtidos por microscopia eletrônica de transmissão por alguns pesquisadores [45, 62-63], explicando o comportamento magnético de Co na escala nanométrica. A holografia de elétrons proporciona acesso a fase e amplitude da onda de elétron espalhada pela amostra, permitindo visualização e quantificação direta de campos magnéticos a a partir da informação armazenada no deslocamento lateral de franjas de interferências presentes nos hologramas.

A figura 4.37a apresenta a imagem do holograma experimental de uma partícula precipitada na amostra Cu-2,9%Co envelhecida por 10 minutos a 500°C. Este precipitado apresenta contraste de deformação e está alongado em uma direção preferencial. Interferência ao redor da partícula é observada na imagem do holograma, uma vez que as franjas em torno do precipitado alteram sua trajetória linear. A imagem da fase reconstruída a partir dos hologramas obtidos (experimental e o de referência) e posterior processamento de imagem utilizando o programa de imagens da Gatan *Digital Micrograph* é apresentada, figura 4.37b. Apesar de ser notada a presença de uma interferência magnética ao redor do precipitado, nenhum resultado conclusivo pode ser traçado a respeito do sentido da magnetização desta partícula. Este fato ocorre principalmente devido incorporação de oxigênio nas ligas Cu-Co, sobretudo nos precipitados, confirmado por análise EDS.

Outras microestruturas observadas numa amostra envelhecida 500°C durante 10 minutos são apresentadas nas figuras 4.38 e 4.39. Mais uma vez, a informação da fase recuperada não é suficiente para indicar um sentido de magnetização das partículas precipitadas.

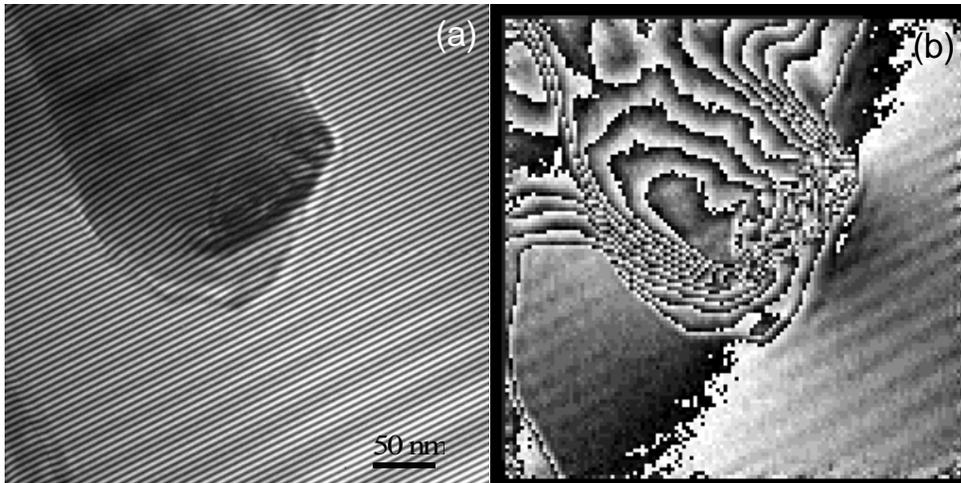


Figura 4.37 – (a) Holograma experimental de uma partícula de Co apresentando contraste de deformação. Amostra envelhecida a 500°C durante 10 minutos; e (b) informação da fase recuperada usando o método de transformada de Fourier.

A imagem holográfica, figura 4.38a, apresenta duas partículas próximas da borda em destaque. Entretanto, quando a informação da fase é recuperada após processamento da imagem, figura 4.38b, elas aparecem com tamanho menor do que na imagem original. Não se sabe exatamente o motivo desta diminuição de tamanho, mas este fato pode estar associado com a espessura da amostra. Uma das limitações da técnica que é regiões de análise precisam ter uma espessura de poucos nanômetros e estar próximas a borda da amostra [53].

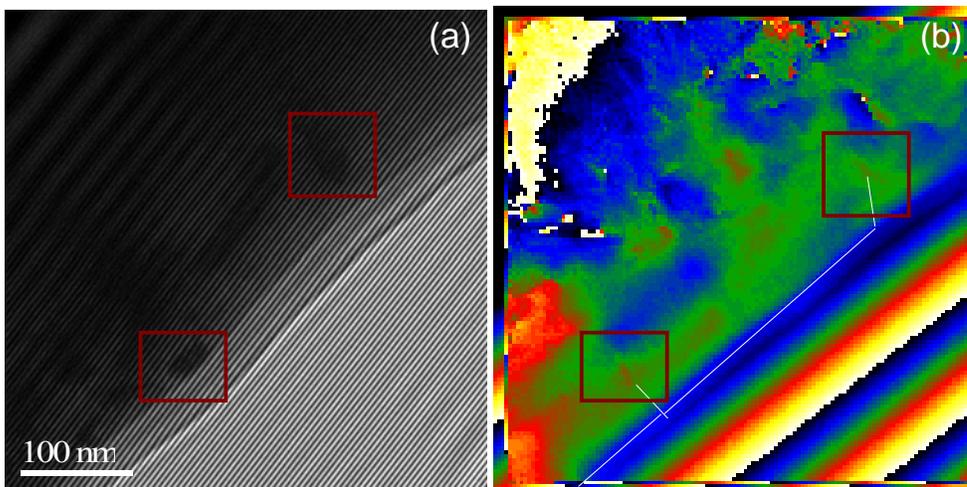


Figura 4.38 – (a) Holograma experimental de partículas de Co na matriz de Cu. Amostra envelhecida a 500°C durante 10 minutos; e (b) informação da fase recuperada pelo método de Fourier usando o sistema de cores para representação.

Os resultados obtidos por holografia de elétrons se mostraram ineficientes para um estudo do comportamento magnético, devido à incorporação de oxigênio pelos cristais de Co. Outro fato limitante da técnica é a necessidade de que a onda de referência (vácuo) se sobreponha sobre a região de interesse. Isto resulta em prática, como já mencionado, que apenas partículas próximas da borda possam ser investigadas, limitando o número de regiões de análise. Além disso, partículas incoerentes formadas nesse sistema são muito espessas, o que as tornam inapropriadas para o estudo por holografia de elétrons.

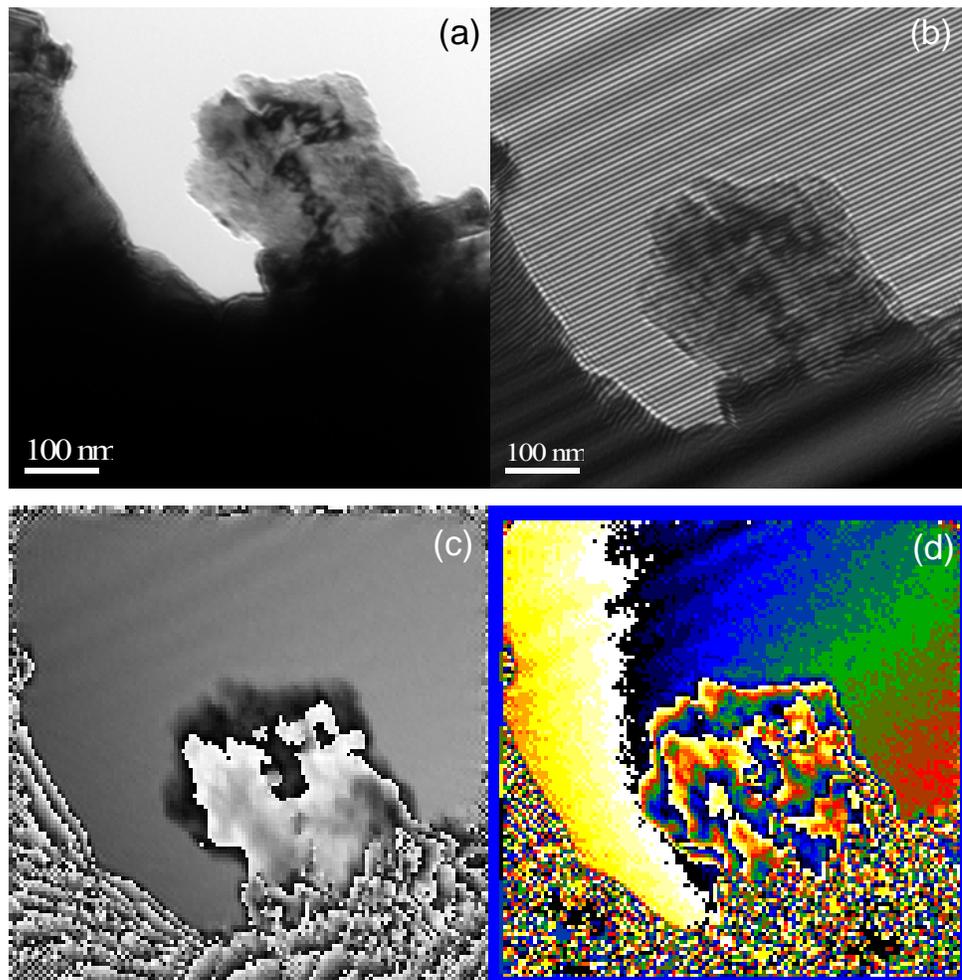


Figura 4.39 – (a) Imagem em campo claro; (b) holograma experimental de uma partícula de Co na amostra envelhecida a 500°C durante 10 minutos; (c) informação da fase recuperada usando o método de transformada de Fourier e (d) representação da imagem anterior com cores.

## 4.5

### Propriedades Magnéticas

A microestrutura e as propriedades magnéticas em ligas heterogêneas Cu-Co estão relacionadas por parâmetros como tamanho, morfologia e distribuição das partículas precipitadas [64]. O sistema de ligas heterogêneas Cu-Co apresenta altos valores de resistência magnética gigante [65] e vários trabalhos tem sido reportados na literatura em relação ao estudo das propriedades magnéticas neste sistema de ligas [66,68].

Curvas de histeresis das ligas Cu-1%Co, Cu-1,7%Co e Cu-2,9%Co submetidas a tratamento de envelhecimento a 500°C durante 10 minutos indicam que a temperatura ambiente (300K), as partículas de Co não estão ordenadas, apresentando um estado superparamagnético. Todavia, ao serem resfriadas, as partículas apresentam um comportamento ferromagnético resultado da ordenação dos precipitados, representado graficamente pela histeresis nas curvas de magnetização a 5K, figura 4.40. Medidas de SQUID revelam, portanto que há uma transição de um estado superparamagnético (fracamente atraída por um magneto) para um estado ferromagnético (fortemente atraído por um magneto) nas ligas estudadas.

Apenas na liga Cu-1%Co não foi observada uma resposta magnética expressiva devido provavelmente a pouca densidade de partículas precipitadas para esta composição. Esta observação está de acordo com estudos que indicam que ligas diluídas de Cu-Co com pequena concentração de soluto não apresentam resposta magnética [17]. Entretanto, ainda é possível notar na curva de histeresis da liga Cu-1%Co um certo deslocamento a 5K que indica a transição para um estado ferromagnético, provavelmente neste caso resultado da precipitação de partículas com tamanho maior.

A transição de fase de um estado superparamagnético para um estado ferromagnético nas ligas de Cu-Co estudadas está relacionada à quantidade de partículas precipitadas e a distância entre elas. Nas ligas Cu-1,7%Co e Cu-2,9%Co esta transição é bem marcada, ocorrendo a temperaturas de aproximadamente 100K e 180K respectivamente, figura 4.41. O aumento da temperatura de transição resulta do menor espaçamento e conseqüentemente maior ordenação entre as partículas precipitadas.

O estado de magnetização destas ligas pode ser interpretado como uma mistura de componentes ferromagnéticos e superparamagnéticos, resultado da não-uniformidade do tamanho das partículas precipitadas nas ligas estudadas [67]. As medidas de SQUID indicam que o estado superparamagnético é dominante a 300K, enquanto que o comportamento ferromagnético predomina a baixas temperaturas.

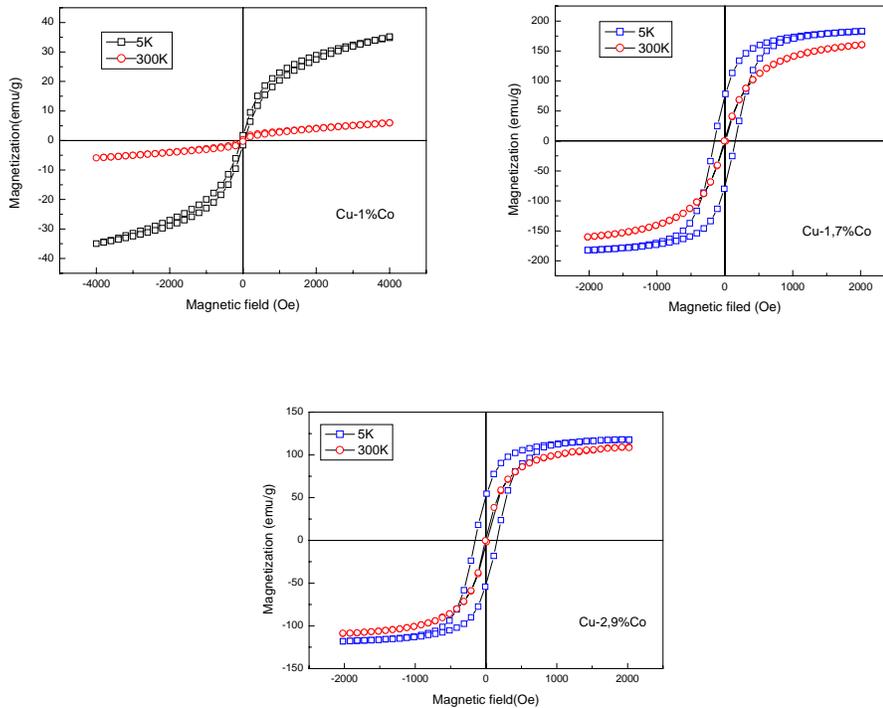


Figura 4.40 – Magnetização x campo externo a temperatura ambiente (300K) e resfriada (5K) das ligas Cu-1%Co; Cu-1,7%Co e Cu-2,9%Co.

Como os átomos ferromagnéticos adjacentes se alinham mutuamente, de forma a terem suas orientações numa mesma direção, um cristal ou grão contém domínios magnéticos. A geração de domínios magnéticos da ordem de 100 nm foi observada em MET para a liga Cu-2,9%Co envelhecida a 650°C durante 30 minutos, figura 4.42. Não é de conhecimento na literatura a presença de domínios nessa magnitude para as ligas diluídas de Cu-Co. Esta observação incentiva estudos mais detalhados por MET a respeito das propriedades magnéticas na escala nanométrica.

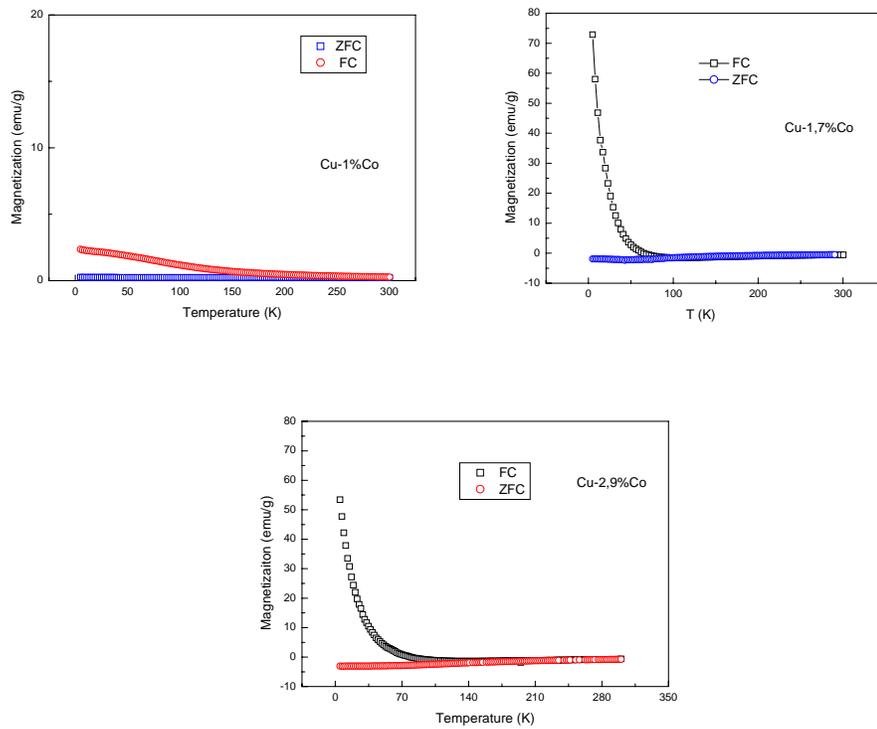


Figura 4.41 – Curvas de magnetização x temperatura (K) para campo magnético aplicado de 2000Oe (FC) e sem a aplicação de um campo magnético (ZFC) para as ligas Cu-1%Co; Cu-1,7%Co e Cu-2,9%Co.

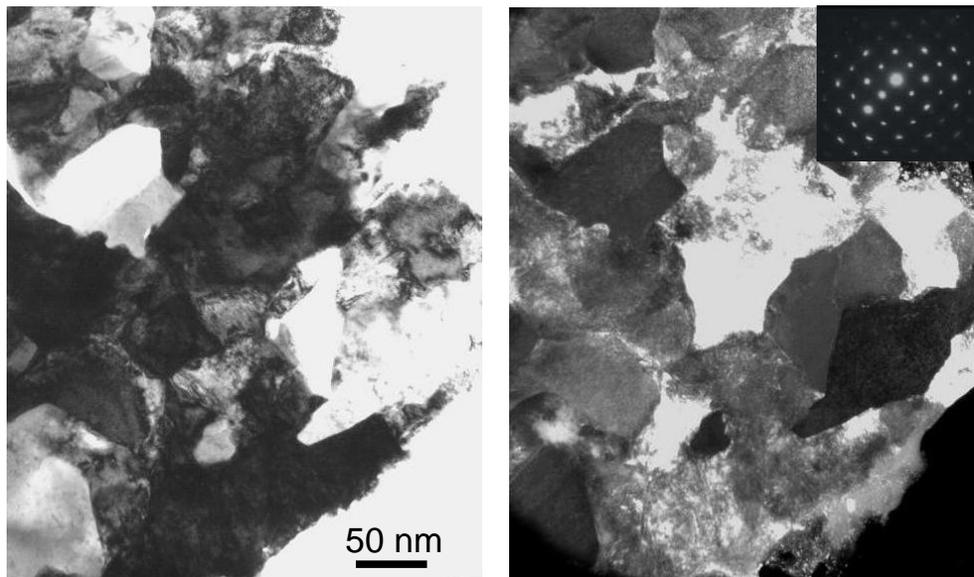


Figura 4.42 – Par de imagens campo claro/ campo escuro em MET apresentando domínios em uma liga Cu-2,9%Co. Figura de difração de área selecionada inserida.

## 4.6

### Caracterização da liga Cu-Co produzido por rota química

A síntese de uma liga nanoestruturada torna-se interessante no escopo deste trabalho devido à possibilidade de produzir estruturas livres de defeitos com grãos na escala nanométrica. Foi produzida via rota química e caracterizada por MET/METV uma liga Cu-2%Co com pequeno tamanho de grão, maximizando a área de contorno de grão e criando assim maior possibilidade de geração produto de precipitação, sobretudo descontínua.

As amostras em pó foram depositadas em grades de carbono para a análise no MET. As observações indicam um tamanho de partícula pequeno, embora na maioria dos casos essas partículas estejam umas sobre as outras, tornando difícil a análise individual dos cristais, figura 4.43. Na imagem de MET em campo escuro pode-se observar melhor o tamanho que as partículas desenvolveram. A figura de difração confirma a natureza policristalina do material produzido. Uma área onde houve menor aglomeração das partículas é apresentada na figura 4.44. Nesse par de micrografias campo claro/campo escuro pode-se observar a nanoestrutura desenvolvida com maior detalhe, com destaque para a presença de franjas de Moiré na nanoestrutura formada.

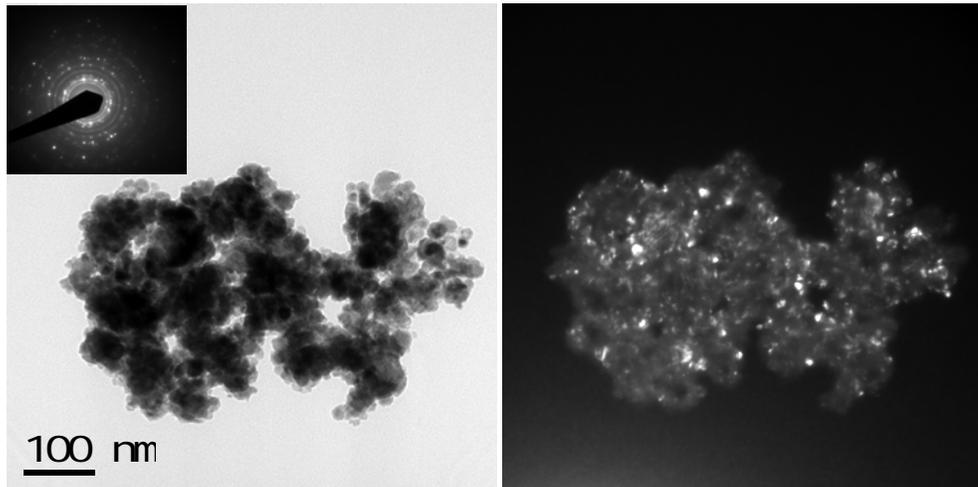


Figura 4.43 – Par de micrografias campo claro/ campo escuro em MET da microestrutura formada após síntese da liga Cu-2%Co apresentando aglomeração de pequenas partículas e correspondente figura de difração.

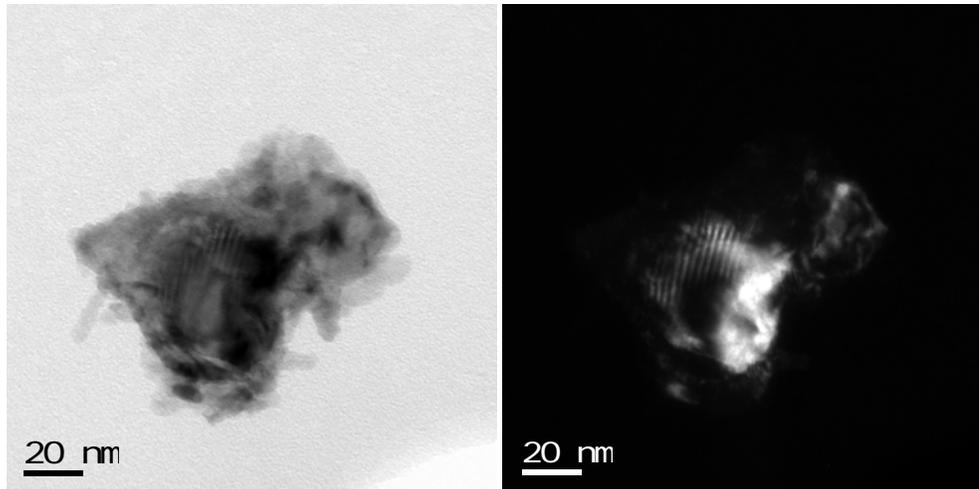


Figura 4.44 – Par de micrografias campo claro/ campo escuro em MET de algumas partículas onde é possível observar a nanoestrutura formada com franjas de Moiré.

Após a compactação do pó e tratamento térmico de homogeneização a 1000°C durante 30 minutos é observada a formação de cristais Cu-Co na escala nanométrica com formatos bem definido e tamanhos entre 20 e 50 nm, figura 4.45. Um tratamento de solubilização a 1000°C e posterior envelhecimento a 500°C durante 10 minutos produz cristais ainda maiores, apresentado inclusive franjas de espessura, figura 4.46.

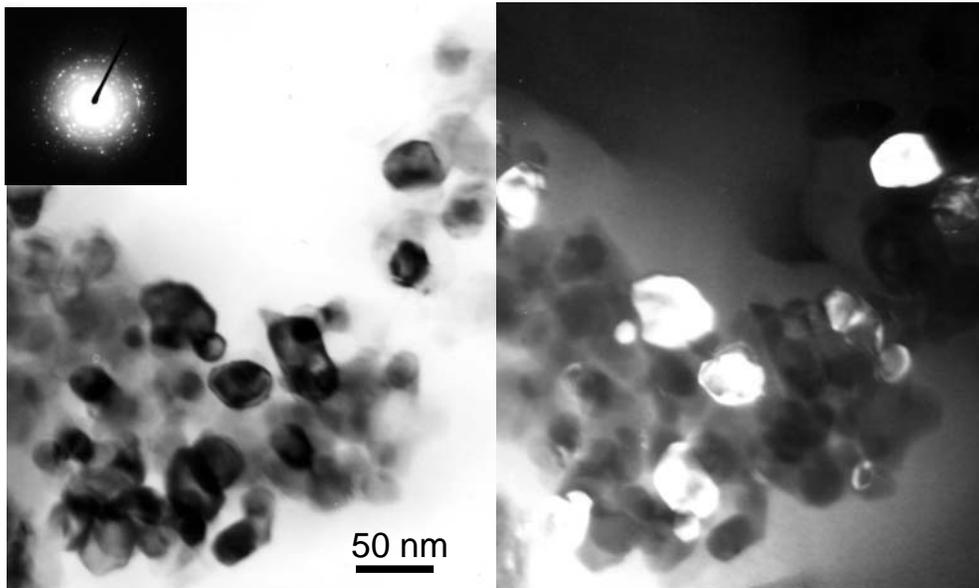


Figura 4.45 – Par de micrografias campo claro/ campo escuro da amostra solubilizada onde é observada a formação de pequenos cristais e correspondente figura de difração.

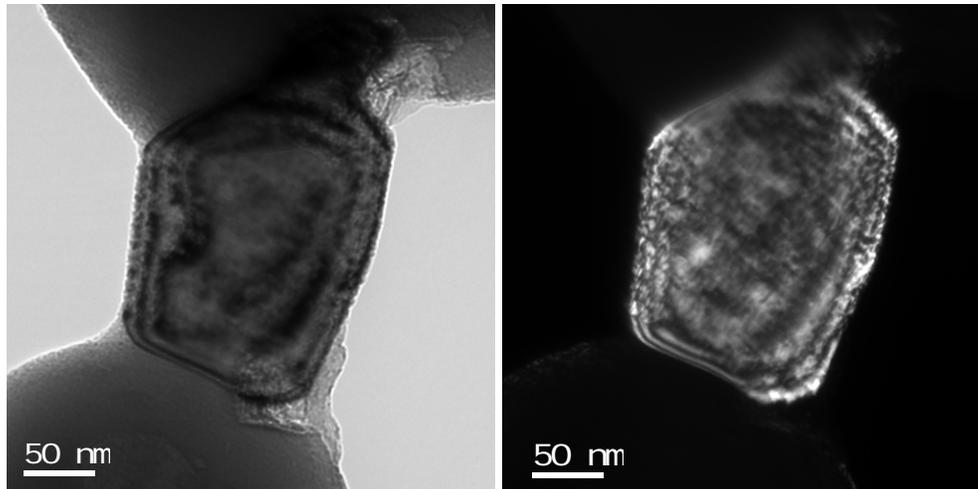


Figura 4.46 – Par de micrografias campo claro/ campo escuro apresentando o desenvolvimento de cristais de Cu-Co com interfaces bem definidas.

O tratamento de envelhecimento a 500°C durante 30 minutos resulta numa microestrutura formada por cristais já crescidos, com tamanhos de poucas centenas de nanômetros. A precipitação homogênea de pequenas partículas coerentes na matriz, bem como a presença de interfaces é observada, figura 4.47.

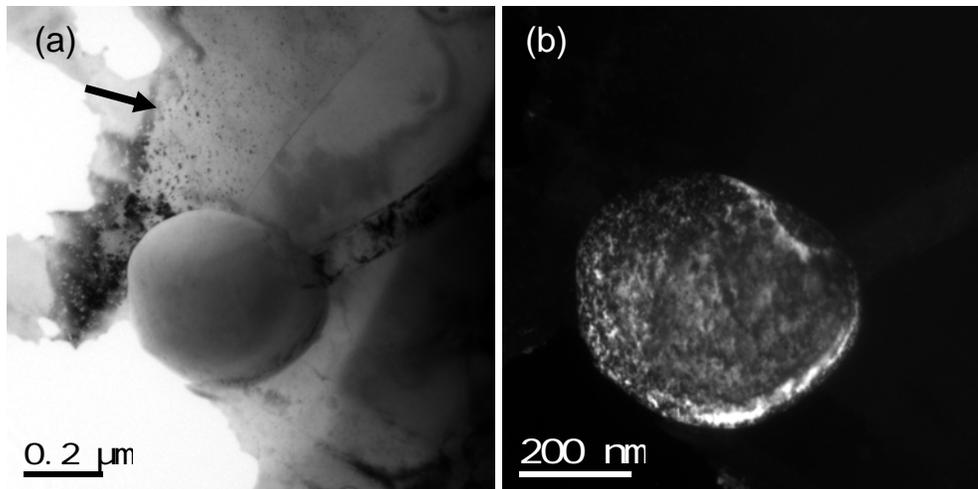


Figura 4.47 – (a) Micrografia em campo claro da amostra envelhecida apresentando precipitação homogênea (indicado pela seta); e (b) imagem em campo escuro evidenciando a estrutura de partícula arredondada.

Mapeamentos composicionais EDS foram realizados na liga nanoestruturada Cu-2%Co envelhecida a 500°C durante 30 minutos. Os resultados indicam que, como observado para a liga produzida por métodos convencionais, ocorre incorporação de oxigênio pela matriz e principalmente pelas partículas de

Co, figura 4.48. Análise EDS na interface precipitado/matriz confirmam a presença de oxigênio, sobretudo nas partículas de Co.

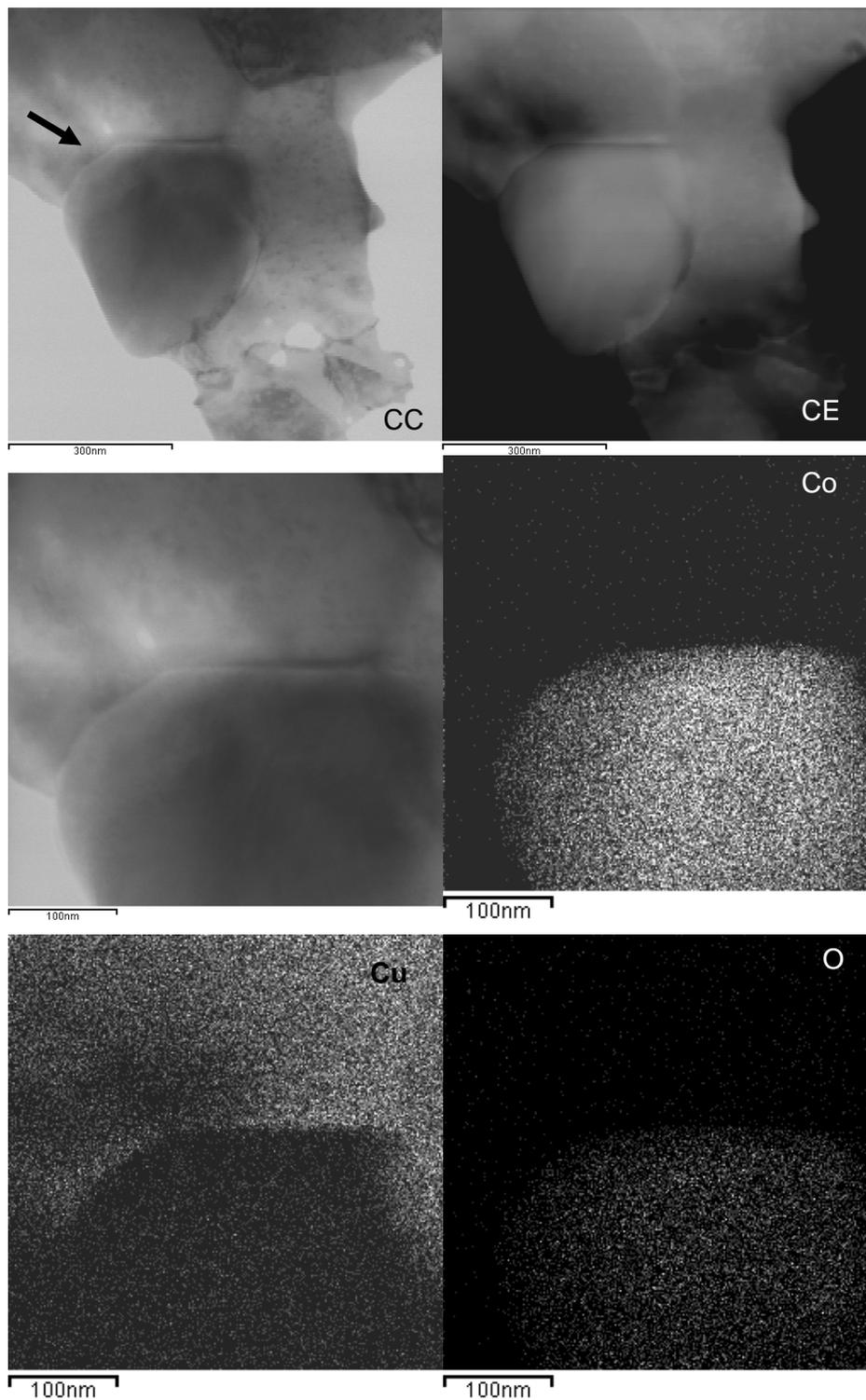
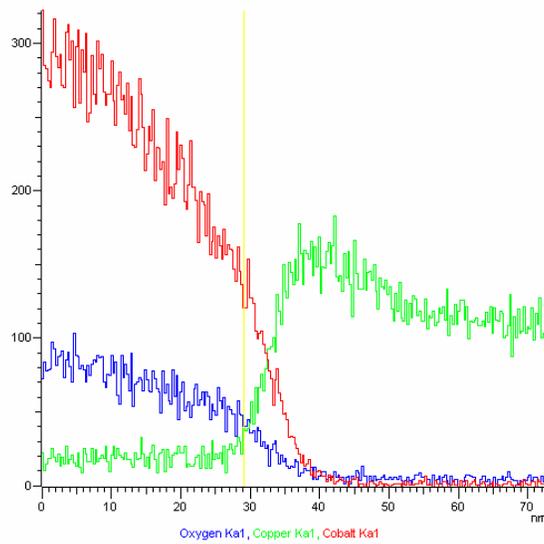
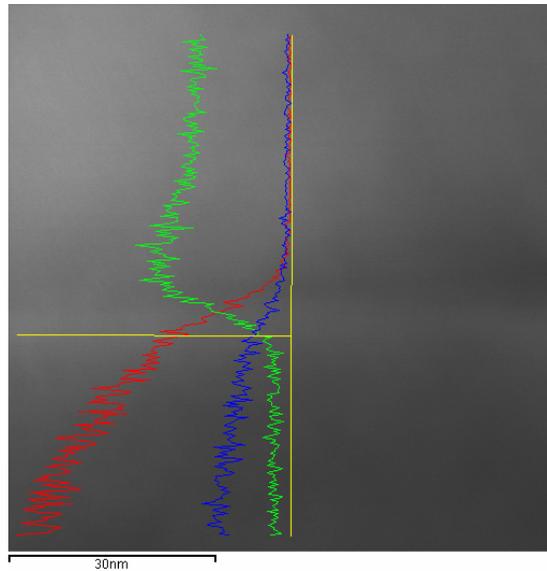


Figura 4.48 – Imagem METV campo claro/ campo escuro e mapas de composição da interface na liga nanoestruturada Cu-2%Co envelhecida a 500°C durante 30 minutos.



PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312488/CA

Figura 4.49 – Análise EDS na interface precipitado/matriz (figura 4.48), confirmando a presença de O, preferencialmente nas partículas de Co.