

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1

Funcionalização dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de parede múltipla (MWCNTs) foram inicialmente caracterizados por TEM. Análise estatística de 5 amostras (30 imagens) mostraram que eles apresentam distribuição de diâmetros entre 10 e 100 nm e comprimentos na ordem de dezenas de microns. Imagens representativas em estado como recebidos são apresentadas na figura 6.1.

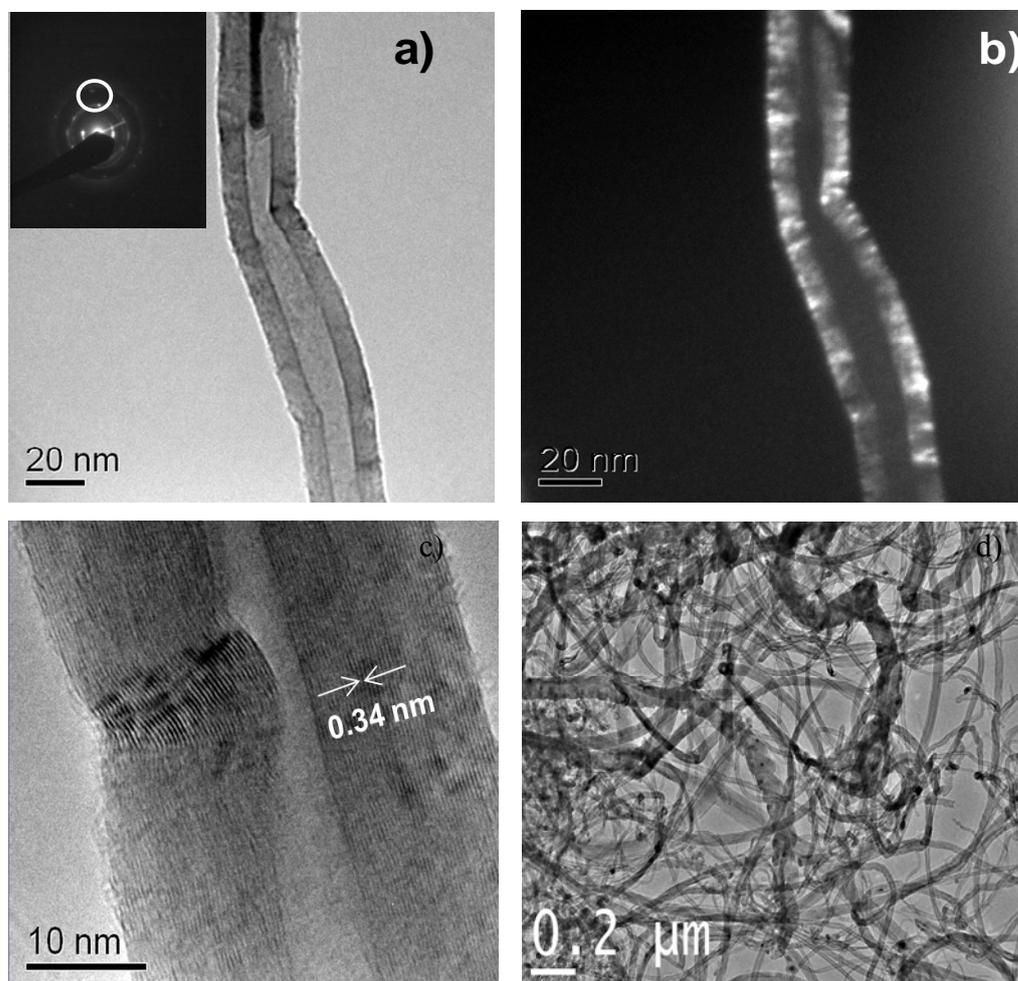


Figura 6.1. Imagens em TEM dos MWCNTs como recebidos tomadas a 200 kV. a) e b) par campo claro e campo escuro com o correspondente padrão de difração, mostrando nanopartículas de ferro localizado no interior dos tubos. c) Imagem de alta resolução mostra os planos atômicos nas paredes do nanotubo d) imagem em baixo aumento mostrando os nanotubos com diferentes diâmetros.

Na imagem 6.1 pode se observar que os nanotubos se apresentam de forma aglomerada, fechados nas pontas. Eles estão na forma purificada, e em alguns casos foi detectada a presença de partículas de ferro no seu interior. As paredes deles são uniformes e em alguns casos apresentam defeitos de curvatura inerentes à síntese. Uma vez submetidos ao processo de funcionalização pelos métodos mencionados no procedimento experimental, os nanotubos foram caracterizados por diferentes técnicas para avaliar seus efeitos.

Na figura 6.2 e 6.3 são apresentadas imagens por TEM dos nanotubos após funcionalização pelo método convencional e micro-ondas.

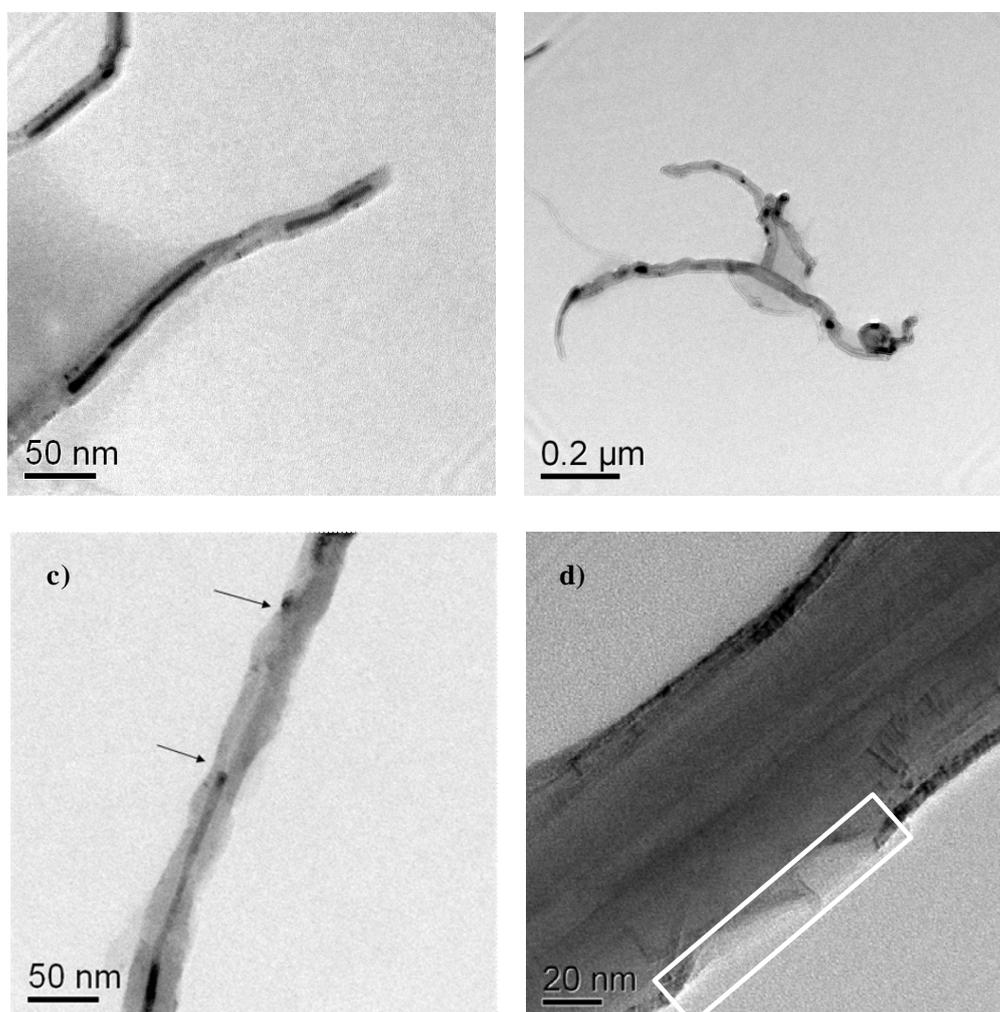


Figura 6.2 Imagens em TEM a 200 kV dos MWCNTs funcionalizados pelo método convencional. Incremento de defeitos como a) abertura de pontas; b) encurtamento e dobramento; c) e d) interrupção das paredes nos nanotubos (setas pretas em c) e caixa branca em d)) foram observados.

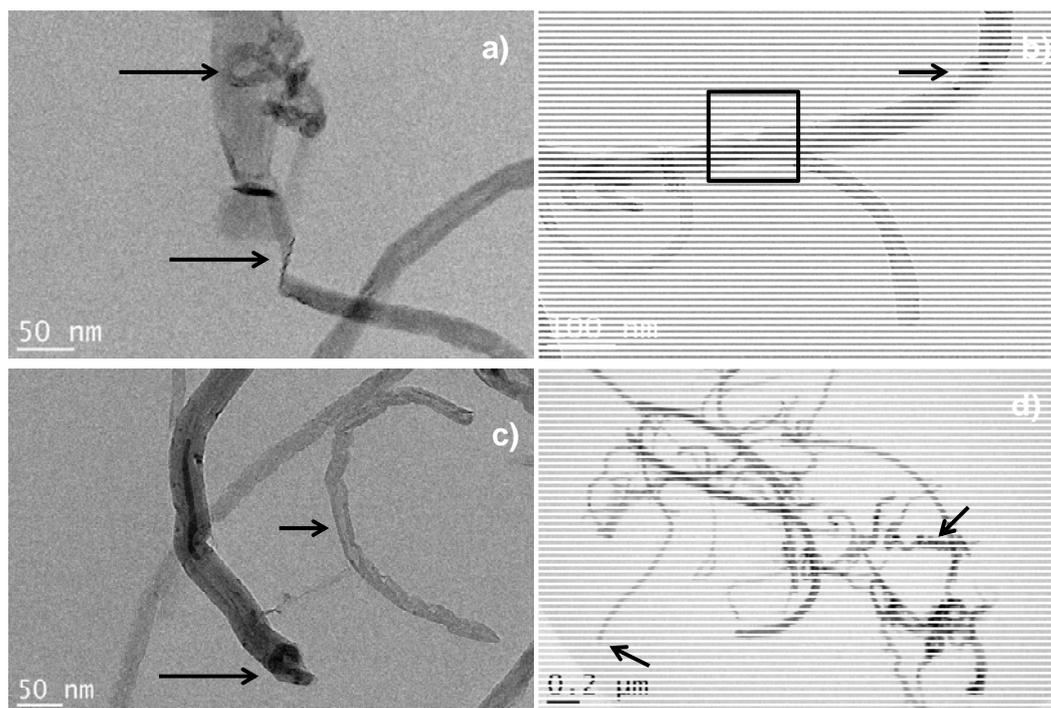


Figura 6.3 Imagens em TEM em campo claro dos MWCNTs funcionalizados por micro-ondas. a) e b) defeitos nas paredes provocando encurtamento e dobramento; c) dobramento, as setas pretas indicam começo de abertura de pontas e incremento de defeitos internos dos CNTs. d) Imagem em baixa magnificação dos CNTs enfatizando dobramento (seta preta).

Nas imagens das figuras 6.2 e 6.3 pode se observar defeitos nas paredes como consequência da oxidação com ácidos. Nos nanotubos com ataque convencional observaram-se qualitativamente maiores defeitos nas paredes quando comparado com o processo por microondas, entretanto, no processo por microondas o dobramento dos nanotubos foi maior. Embora as paredes mais externas dos nanotubos sofram uma interrupção, as camadas internas mantêm sua integridade.

Os CNT foram caracterizados inicialmente usando espectroscopia Raman antes e após a funcionalização com ácidos pelos dos métodos mencionados. Na figura 6.4 e tabela 6.1, são apresentados os espectros Raman correspondentes, as posições das bandas D, G e G' e a relação de intensidade entre as bandas D e G.

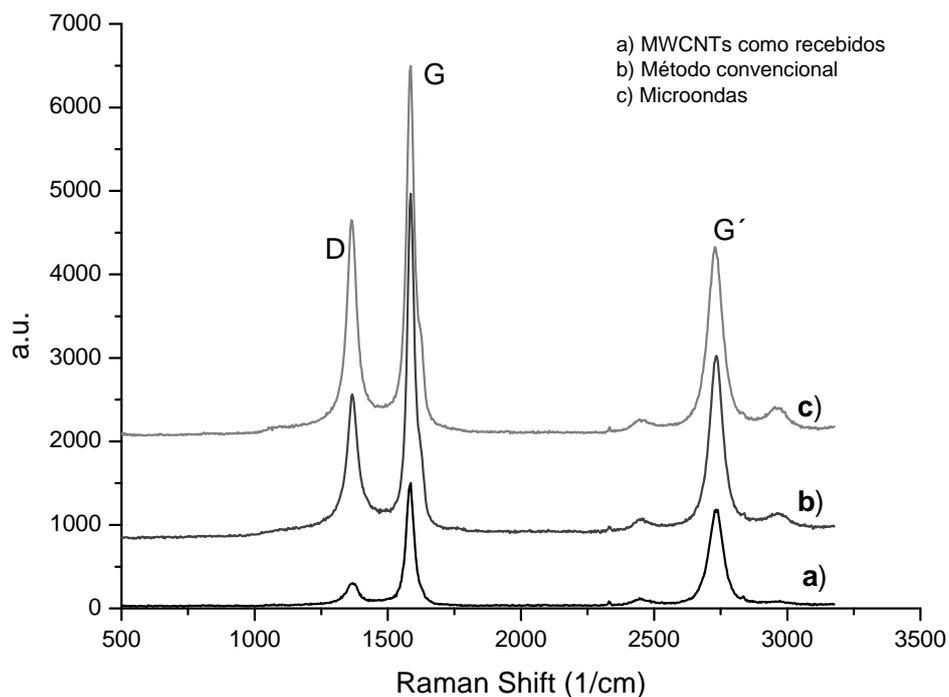


Figura 6.4 Espectros Raman comparativos dos MWCNTs como: **a)** recebidos, **b)** funcionalizados pelo método convencional (FC) e **c)** pelo método de microondas (FM).

Tabela 6.1 Intensidade, posição e área das bandas Raman D, G e G'. O cálculo da relação I_D/I_G indica o incremento de defeitos durante o processo.

		Banda D	Banda G	Banda G'	I_D/I_G
CNTs como recebidos	Intensidade	510	2562	1511	0,20
	Posição (1/cm)	1366,26	1579,48	2728,25	
	Área	3,53E+04	1,43E+05	1,53E+05	
Método Convencional	Intensidade	1727	4130	2188	0,42
	Posição (1/cm)	1366,26	1585,77	2733,82	
	Área	1,05E+05	2,09E+05	1,98E+05	
Microondas	Intensidade	2650	4497	2329	0,59
	Posição (1/cm)	1363,04	1585,77	2728,25	
	Área	1,60E+05	2,40E+05	2,38E+05	

Dos espectros da figura 6.4 e dados da tabela 6.1, observamos que após o processo de funcionalização a intensidade da banda D aumentou em ordem crescente para a funcionalização convencional (FC) e funcionalização por microondas (FM), o que indica que os defeitos nos CNT aumentaram. No entanto, a

intensidade da banda G continua sendo bem maior, o que indica que eles mantêm sua integridade cristalina.

Análise por difração de raios X foi realizada nas amostras para verificar a cristalinidade e a presença de fases nos CNTs, antes e após a funcionalização. Os resultados são visualizados na figura 6.5

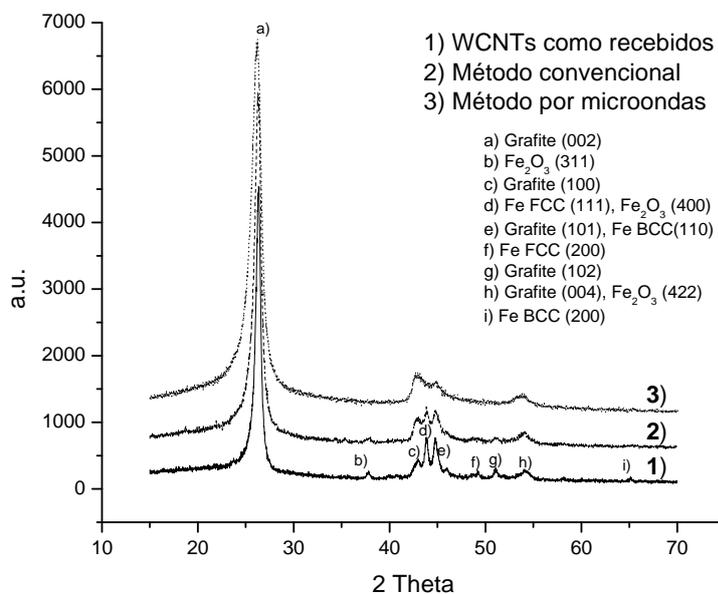


Figura 6.5. Espectros de difração de raios X dos MWNTs sem tratamento e com tratamento de funcionalização. O pico bem definido em $2\ \text{Theta} = 26,1^\circ$ corresponde ao plano (200) dos MWCNTs.

Os espectros da figura 6.5 foram comparados com o grafite 2H código ICSD 76767, ferro FCC código AMCSD#0010799, ferro BCC código 1100108 e Fe_2O_3 Maghemite C' código 87119 [118]. No difratograma pode se observar picos bem definidos que confirmam o caráter cristalino das amostras. Os MWCNTs apresentam um pico bem definido em $2\ \text{Theta} = 26,1^\circ$ corresponde aos planos (200). Pode se observar que foi detectada a presença de ferro metálico e óxido de ferro (Fe_2O_3) correspondente ao catalisador usado na síntese dos CNTs e possíveis impurezas respectivamente. Observa-se que com o processo de funcionalização esses picos foram diminuindo, o que indicaria que também ocorreu purificação dos CNTs.

Analisando o pico principal dos MWCNTs, correspondente aos planos (002), este fica mais largo devido a processo de funcionalização, sendo mais

apreciável no método usando micro-ondas (figura 6.6). Usando o ajuste por Rietveld com restrições somente para esse pico, como foi explicado no capítulo cinco, foi determinado o tamanho de cristalito. Nos MWCNTs como recebidos, o tamanho de cristalito foi de 20 nm, enquanto para os MWCNTs tratados por FC e FM foi de 15 e 12 nm respectivamente. Essa diminuição no tamanho do cristalito não indicaria o tamanho real dos MWCNTs, pois como foi observado na caracterização por TEM, eles apresentam dispersão de diâmetros entre 10 e 100 nm. O incremento na largura dos picos poderia ser devido a encurtamento dos MWCNTs, assim como, o aumento de área superficial devido à sua separação. Isso quer dizer que estariam menos aglomerados corroborando o observado na caracterização por TEM.

Ainda que o pico seja bem definido o aumento da largura indicaria também uma possível diminuição na cristalinidade, uma vez que picos largos são visualizados, por exemplo, em estruturas amorfas. Essa redução de cristalinidade em materiais de carbono fará com que os picos principais de difração de raios X C(002) se desloquem para ângulos de difração menores, como foi publicado por S. Khabazian e S. Sanjabi [44].

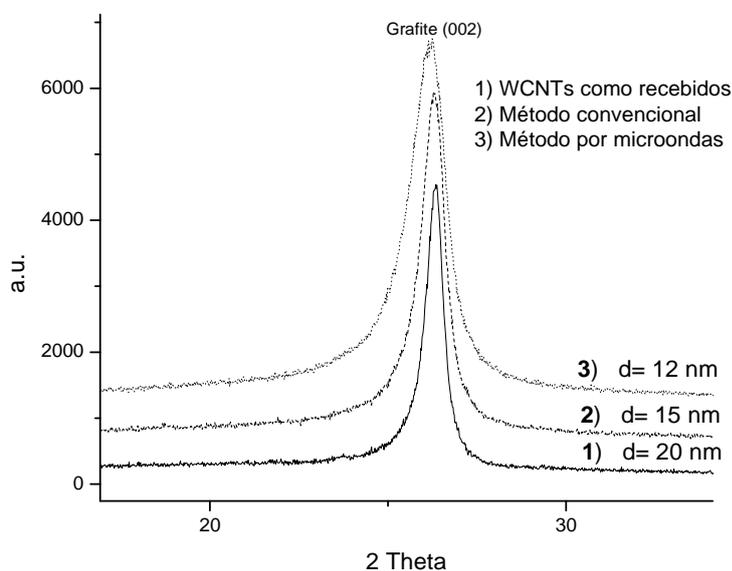


Figura 6.6. Incremento na largura do pico principal de difração para os MWCNTs antes e após funcionalização.

Devido a esse aumento de defeitos avaliado por TEM, espectroscopia Raman e DRX, foi realizada uma análise de área superficial BET para determinação do efeito do tratamento com ácidos na área superficial. O volume e distribuição de poros na superfície podem ser determinados por isotermas de adsorção, geralmente usando nitrogênio como gás a ser adsorvido. Se a quantidade de gás adsorvido na superfície externa é pequena comparada com a quantidade de gás adsorvido nos poros, o volume total de poros é o volume condensado adsorvido na pressão de saturação. Os resultados das isotermas são apresentados na figura 6.7 e de distribuição de poros na figura 6.8.

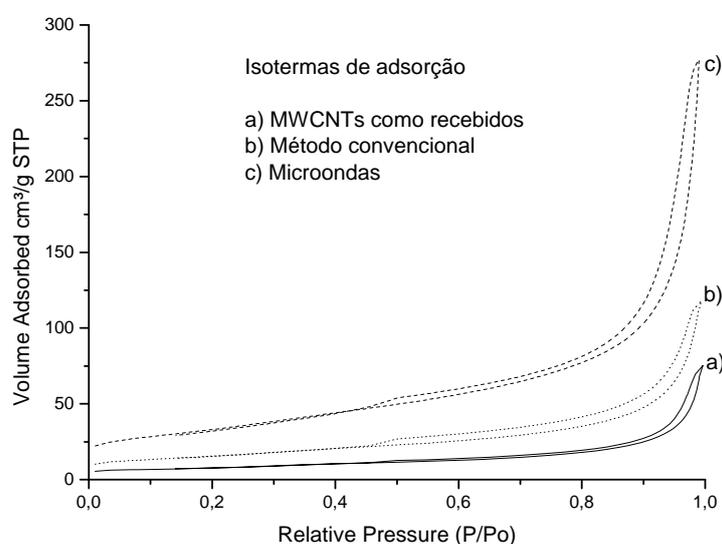


Figura 6.7. Isotermas de adsorção no ensaio BET.

Na figura 6.7 pode se observar as isotermas de adsorção para os MWCNTs como recebidos e tratados por FC e FM. As isotermas apresentaram forma e características comparáveis com isoterma Tipo 4 [119] ou IUPAC tipo H1 [120]. A curva de desorção da isoterma segue um caminho diferente da curva de adsorção, as quais se unem a uma pressão relativa perto de 0,4. Essa histerese é atribuída ao fato das moléculas que adsorvem não desorvem tão rápido quanto deveriam, devido ao baixo vapor em cavidades côncavas onde é formado líquido condensado nos poros. Esse tipo de isoterma inclui também capilaridades tubulares abertas nas bordas, cavidades capilares tubulares com partes ligeiramente largas e poros sem canais de interconexão. Geralmente é encontrado em adsorventes mesoporosos como é apresentado nas curvas da figura 6.8.

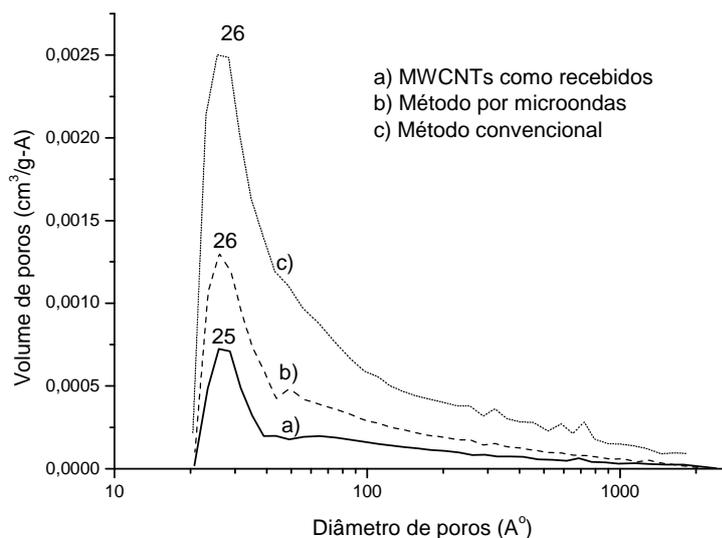


Figura 6.8. Distribuição de poros ensaio BET.

A distribuição de poros da figura 6.8 é característica de mesoporos (poros estão na faixa de 20-500 Å). O diâmetro predominante de mesoporos foi de 26 Å para as amostras FC e FM. No entanto o volume de poros foi significativamente maior para a FC e FM respectivamente. Na tabela 6.2 é apresentado o resumo dos resultados obtidos pela análise BET.

Tabela 6.2 Resultados da análise de área superficial por BET dos MWCNTs.

	Como recebidos	Microondas	Ácidos
Área BET (m ² /g)	26,82	117,97	55,04
Área de microporos (m ² /g)	5,79	10,26	6,05
Adsorção BJH Volume de poros cm ³ /g	0,11	0,43	0,18
Diâmetro predominante de poros (Å)	25	26	26

Da tabela 6.2 pode-se observar que a área BET aumentou para os nanotubos pela FC e FM sendo maior para esses últimos. Os MWCNTs obtidos pelos processos por FC e FM tiveram um incremento na área superficial de 52 % e 77% respectivamente, comparados com os nanotubos como recebidos. No entanto, os valores de área superficial são menores que os reportados na literatura, por exemplo, de 62 m²/g [84], 122 m²/g [81], 297 m²/g [80]. Ainda que o volume de

poros tenha apresentado resultados similares, o tipo de processo de síntese dos CNTs influencia diretamente os resultados de área superficial.

Com o processo de funcionalização covalente são criados grupos funcionais na sua superfície. Para identificação qualitativa desses grupos, os nanotubos foram caracterizados por espectroscopia por infravermelho. Os resultados são apresentados na figura 6.9.

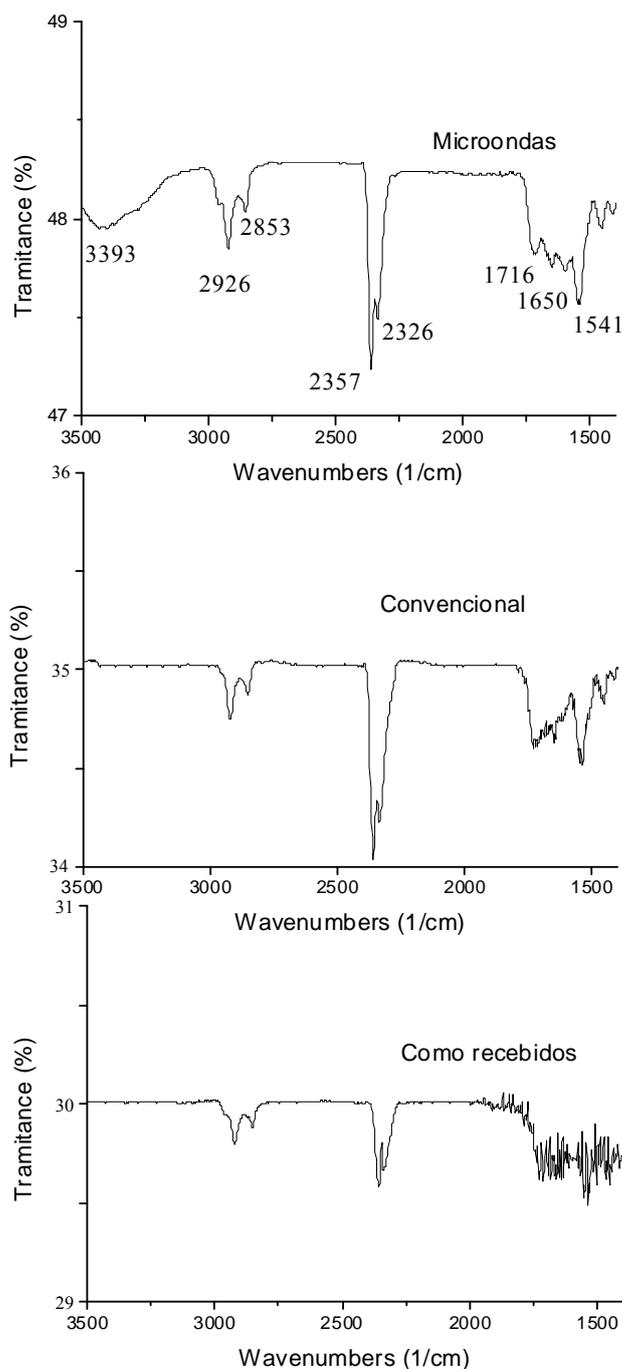


Figura 6.9 Espectros por FTIR dos MWCNTs como recebidos e funcionalizados pelo método convencional (FC) e micro-ondas (FM).

A figura 6.9 representa o espectro FTIR dos CNTs em estado inicial e após funcionalização. Os CNTs como recebidos apresentam um pico pequeno perto da região 1450- 1600 cm^{-1} , o qual pode ser devido aos grupos aromáticos –CC (modo *stretch* de anions carboxilatos). Além disso, pode se observar que na oxidação esses picos aumentam para a FC e FM respectivamente. Os picos 1700- 1740 cm^{-1} correspondem a grupos carbonílicos (-C=O *stretch* do grupo carboxílico –COOH) onde se visualiza com maior ênfase o incremento na intensidade para os CNTs FC e FM comparados com os CNTs como recebidos. Os picos perto de 2400 cm^{-1} correspondem a ácidos carboxílicos (-OH *stretch* da ligação forte do hidrogênio-COOH), e os picos na região 2800- 3100 cm^{-1} são devidos a grupos –CH [82, 117]. Finalmente os picos entre 3200-3400 cm^{-1} correspondem a grupos hidroxílicos os quais somente foram identificados na amostra FM [82].

Os MWCNTs foram caracterizados por XPS para determinar quantitativamente a extensão da oxidação, o que indicaria o grau de funcionalização (figuras 6.10, 6.11 e 6.12). Da figura 6.10 (a) o espectro (1) mostra os sinais do carbono (fotoelétron 1s e picos Auger KVV) e do oxigênio (fotoelétron O 1s o qual apresenta um pico fraco identificado pela seta) para os MWCNTs como recebidos. A ampliação desse pico O 1s é apresentada no quadro (b). A presença do sinal fraco do O 1s revelaria uma pequena quantidade de oxigênio remanente na superfície dos MWCNTs depois do processo de purificação. O espectro (2) correspondente aos nanotubos funcionalizados pelo método convencional é similar ao espectro (1), apresentando um pico mais forte O 1s além de revelar um pico fraco correspondente ao fotoelétron N 1s o qual é indicado pela seta na figura (2). Uma ampliação dessa zona espectral N 1s é apresentada no quadro (c). Essa pequena contaminação com nitrogênio poderia ser causada pela solução ácida (HNO_3) durante a funcionalização. Finalmente, o espectro da amostra funcionalizada por micro-ondas (espectro 3) mostra os sinais correspondentes aos picos bem definidos do O e C além de apresentar um pico bem definido do Na (fotoelétron e sinal Auger KLL foram identificadas). Isso revelaria que durante a neutralização da solução ácida com NaOH o sódio permanece e é incorporado nos MWCNTs após o processo de lavagem.

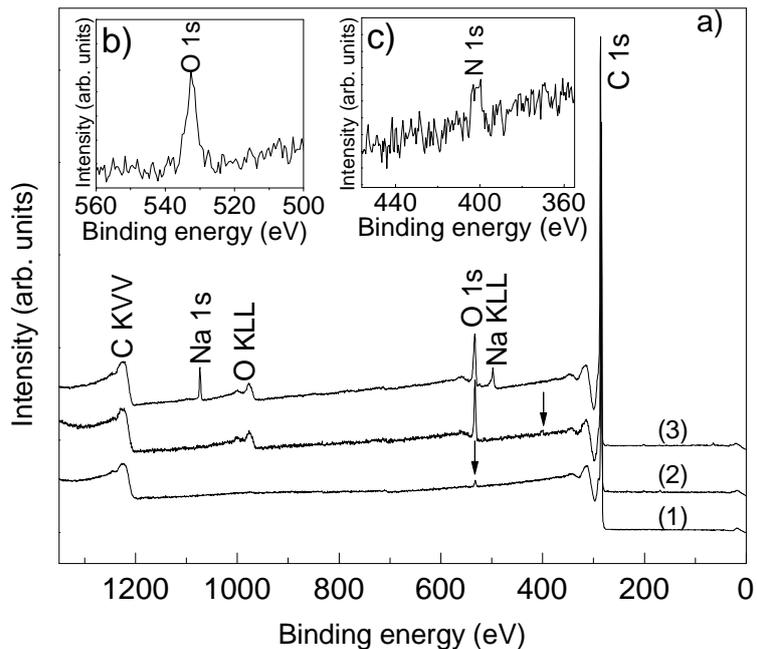


Figura 6.10. (a) XPS *survey spectra* de: (1) MWCNTs como recebidos, (2) MWCNTs tratados pela FC, (3) MWCNTs tratados pela FM. Os quadros inseridos: b) é a faixa limitada da zona espectral O1s indicada pela zeta no espectro (1) e c) apresenta a zona espectral N1s indicada pela seta no espectro (2).

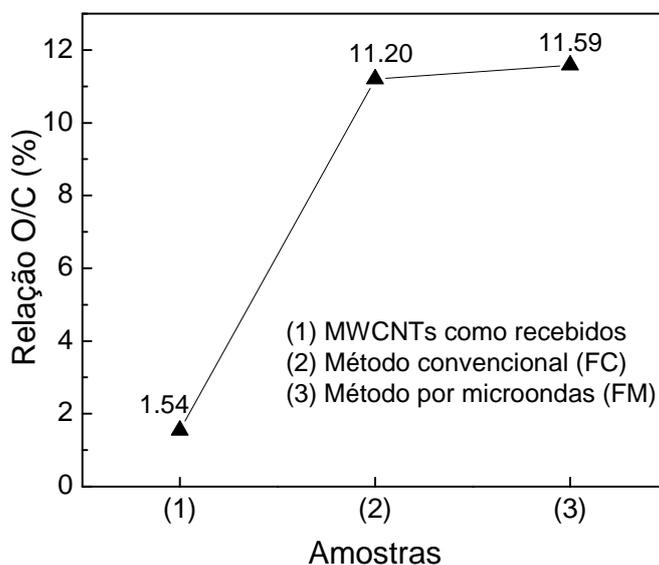


Figura 6.11. Relação O/C em percentagem de cada amostra

A figura 6.11 mostra relação O/C em percentagem de cada amostra. Esta relação foi calculada usando os valores das áreas dos picos obtidas por ajuste com Gaussianas dos sinais dos fotoelétrons O 1s e C 1s adquiridos em cada amostra. A amostra (1) mostrou uma percentagem de 1,54 enquanto, altos valores de 11,20 e 11,59 % foram obtidos para os CNTs funcionalizados pelo método convencional e

micro-ondas respectivamente. A figura 6.11 também revela que apesar de os CNTs funcionalizados apresentarem uma maior quantidade de oxigênio contida nos grupos funcionais criados, os métodos FC e FM apresentam resultados similares ao final do tratamento. Os valores calculados são superiores aos reportados por Yu-Chun Chiang et al [30] e Blanchard NP et al. [121] onde obtiveram uma relação O/C de 10,69% e 10,2% respectivamente quando os CNTs foram tratados por 7 dias por funcionalização convencional com ácidos [30]. Isso indicaria que períodos longos de tratamento não teriam uma vantagem enquanto à extensão de oxidação na superfície dos nanotubos e sim poderia prejudica-los aumentando defeitos nas paredes deles.

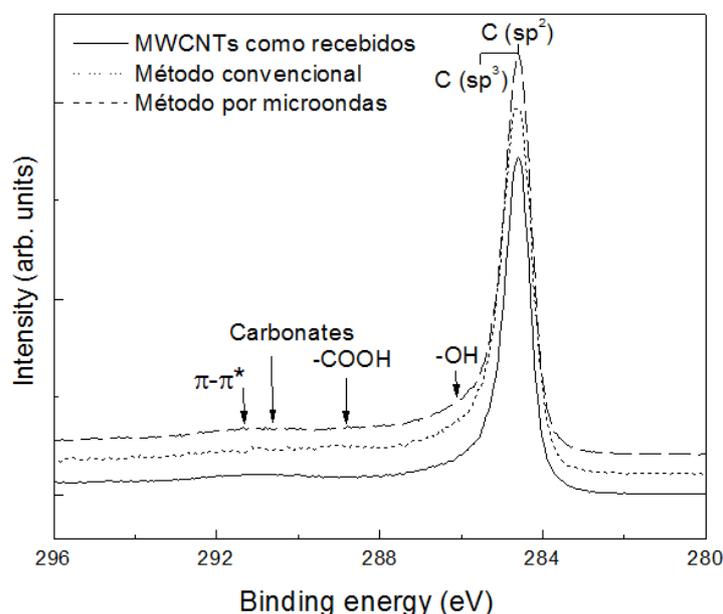


Figura 6.12. Espectro de alta resolução C1s adquirido de cada amostra mostrando os resultados de ajuste.

A figura 6.12 mostra um espectro de alta resolução C1s adquirido de cada amostra. O pico forte corresponde aos átomos de carbono em configurações sp^2 e sp^3 (estruturas poliaromáticas com B.E.=284.6 eV e estruturas alifáticas com B.E.=285.5 eV respectivamente). Depois do processo de funcionalização, o pico forte começa a ser mais assimétrico e largo devido a formação de grupos hidroxílicos (-OH) detectados a 286.1 eV, grupos carboxílicos (-COOH) a 288.9 eV e carbonatos (290.7 eV). Um pico fraco detectado perto de 291.5 eV corresponde a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (pico satélite). Picos atribuídos a átomos de carbono C=O não foram detectados nos CNTs funcionalizados.

Um aspecto fundamental a ser avaliado é a estabilidade térmica dos CNTs. Já que ela afetará diretamente nas variáveis da síntese química do nanocompósito e especialmente no processamento dele em altas temperaturas. Com esta finalidade, os CNTs foram avaliados por TGA e DSC, os resultados são apresentados nas figuras 6.13, 6.14.

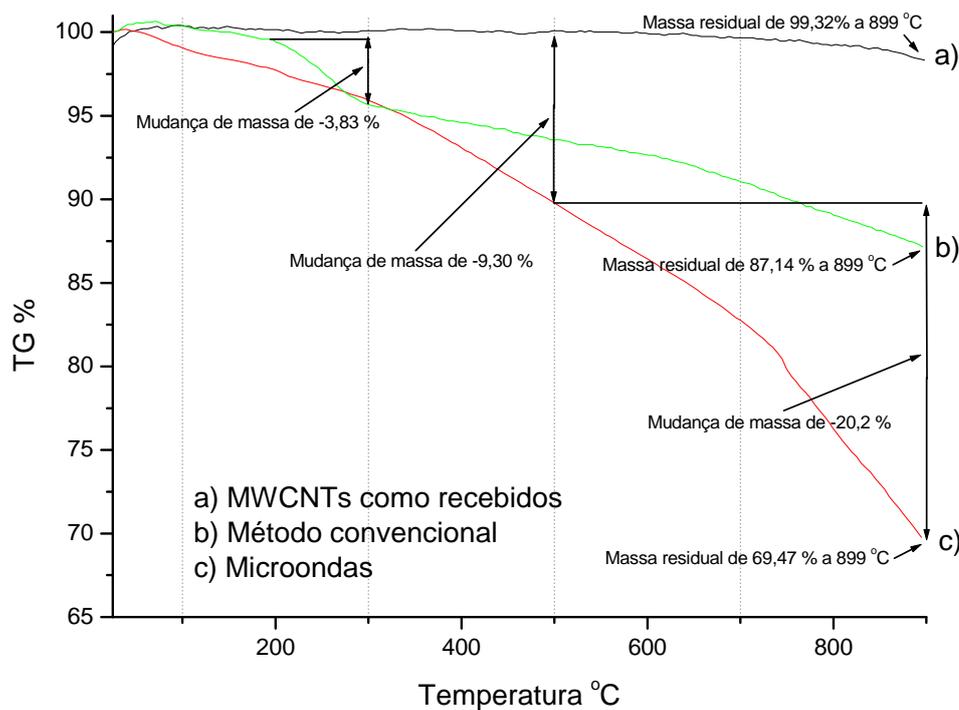


Figura 6.13. Curvas TG vs Temperatura para os MWCNTs como recebidos e depois de funcionalizados.

Nos resultados do TGA, observa-se claramente que os nanotubos como recebidos praticamente permanecem estáveis em condições de atmosfera inerte a alta temperatura. Ao serem funcionalizados, sua estabilidade térmica diminui a medida que aumenta a temperatura, sendo mais notório para os MWCNTs tratados pela FM. Para este tratamento, a perda de massa a 899 °C foi de 30,53 %, enquanto a mudança nos MWCNTs tratados por MC, a mudança foi de 12,86 % na mesma temperatura. A perda de massa na faixa de 200-400 °C se deve a decomposição dos grupos funcionais ácidos [49,80], a temperaturas da ordem de 400 – 500 °C as estruturas amorfas de carbono reagem, já a temperaturas maiores a 600 °C as estruturas bem grafitizadas começam a se oxidar como comprovado pelas análises por DSC, na figura 6.14. Essa perda de massa a altas temperaturas

(>600 °C) depende também do tipo de nanotubo. Resultados similares foram encontrados por Dunieskys González [20].

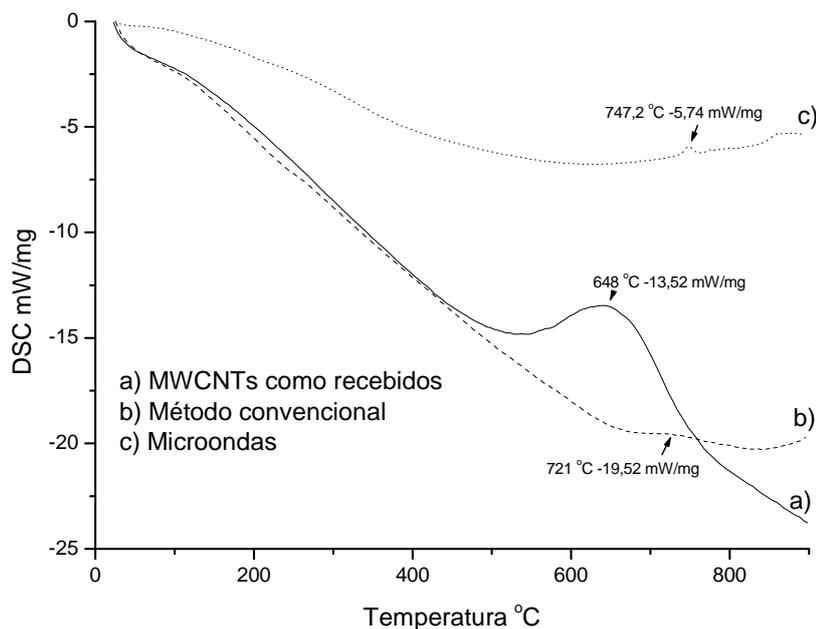


Figura 6.14 Curvas DSC para os MWCNTs como recebidos e depois de funcionalizados.

Nas curvas da figura 6.14 observa-se alguns picos característicos na faixa de 645-750 °C para os nanotubos analisados. Os picos correspondem a reação exotérmica da oxidação do carbono (reação de Bourdoix) na qual aproximadamente a temperatura de 700 °C ocorre o equilíbrio $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) = \text{CO}(\text{g})$. Os picos a 721 °C e 747 °C para os MWCNTs tratados pela FC e FM respectivamente, comparados com o pico a 648 °C para os MWCNTs como recebidos, se atribuiria a menor presença de carbono amorfo devido ao fato que simultaneamente na funcionalização também ocorre purificação. As nanopartículas de ferro no interior dos tubos tem um efeito mínimo. Ainda que pudesse acontecer algum tipo de reação local no interior do CNT, não foi detectado pelas técnicas de caracterização usadas.

As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera inerte Ar/N₂. Quando o tipo de atmosfera muda para ar seco, por exemplo, a estabilidade dos nanotubos se torna ainda menor onde a temperaturas da ordem de 500- 600 °C começam a perder massa consideravelmente [20,49,80].

6.2

Dispersão dos MWCNTs

Como foi mencionado no capítulo dois, com a funcionalização dos CNTs não só vão se criar grupos funcionais que permitem a incorporação de nanopartículas metálicas, como também vai melhorar sua molhabilidade em soluções aquosas, facilitando sua dispersão. Com a formação de grupos funcionais, a superfície dos nanotubos fica carregada eletricamente. O potencial Z é o parâmetro físico que pode ser usado para quantificar o potencial elétrico da superfície de uma partícula sólida. Inicialmente os MWCNTs foram caracterizados usando potencial Z, cujos resultados são apresentados na figura 6.15.

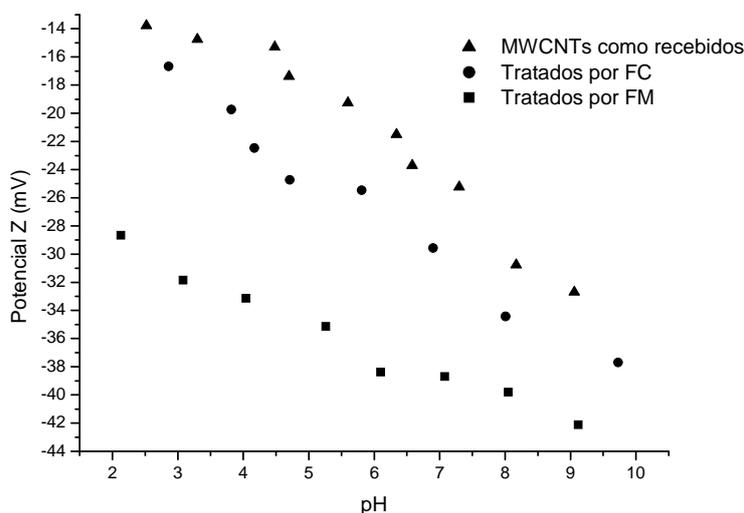


Figura 6.15. Potencial Z vs pH para os MWCNTs como recebidos e depois de funcionalizados.

Da figura 6.15 pode se ressaltar que para todos os MWCNTs analisados o potencial Z é negativo em pH bastante ácidos. À medida que o pH tende a valores neutros (6-7), o potencial Z é ainda mais negativo, enquanto a medida que o pH aumenta para valores básicos o potencial Z incrementa. Os nanotubos após funcionalização apresentaram potenciais Z mais negativos comparados com os MWCNTs como recebidos, o que sugeriria que os grupos funcionais criados na superfície exerceriam forças eletrostáticas repulsivas entre os nanotubos, ajudando na desaglomeração e deste modo melhorando sua dispersão. Ao deixar a superfície dos MWCNTs carregada negativamente, a atração de íons positivos de

cobre aumentaria durante a síntese, favorecendo assim o processo de adsorção. Os átomos de oxigênio nos grupos funcionais doam um par de elétrons aos íons metálicos, incrementando a capacidade de troca catiônica, o que permite que os metais possam decorar os nanotubos. Os valores do potencial Z obtidos são comparáveis com os apresentados por Chungsyung Lu et al [80].

Os MWCNTs foram dispersos em água e em THF (C_4H_8O) utilizando ultrassom de ponta como foi mencionado no capítulo cinco. A dispersão dos MWCNTs foi avaliada visualmente (figura 6.16).



Figura 6.16. Dispersão dos MWCNTs tratados pro FC e FM em água e THF. a) após aplicação de ultrassom, b) após três dias.

Na figura 6.16a se observa que os nanotubos foram bem dispersos nas respectivas soluções (cor escura uniforme). Após três dias de repouso os nanotubos FC começam a decantar em solução aquosa, o que indicaria uma possível reaglomeração (figura 6.16 b).

O uso de THF como solução dispersante é devido principalmente aos nanotubos de carbono apresentarem melhor dispersão em soluções orgânicas. Inicialmente foram feitos ensaios utilizando etanol, mas este foi descartado pois não solubiliza o nitrato de cobre. O THF apresenta baixa temperatura de volatilização, menor tensão superficial e estabilidade química com pH altamente ácido (tabela 6.3). Isso é uma vantagem em comparação, por exemplo, com água, já que ela poderia ser adsorvida na superfície dos CNTs ou se decompor em íons H^+ e OH^- , o que dificultaria de alguma forma a decoração deles pelas nanopartículas. Resultados similares foram publicados por Chao-Yin Kuo [42].

Tabela 6.3. Propriedades físicas da água e THF [78].

Solvente	γ (mN.m ⁻¹) a 298 K	Solubilidade em Água	Ponto de ebulição (K)	Solubilidade do nitrato de Cu g/ml a 298K
Água	71,99	-	373	1,378
THF	26,4	Solúvel	339	-

Não existe na literatura o valor de solubilidade de nitrato de cobre em THF, por este motivo foram feitos experimentos adicionando THF até dissolver completamente 1mg de nitrato de cobre. O valor encontrado foi de 0,45 g Nitrato/ 1 ml de THF.

Após a mistura com o nitrato de cobre em presença de THF, os nanotubos ficam separados, formando duas fases na solução. Ao aplicar ultrassom, eles ficam dispersos e a solução se torna homogênea (figura 6.17 a), podendo se manter nessa condição até por três dias.

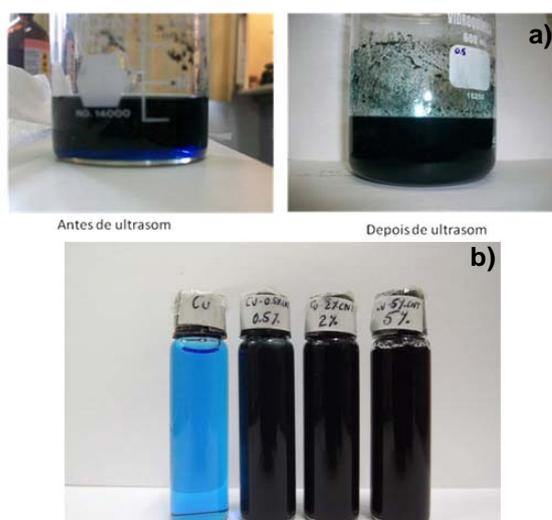


Figura 6.17 (a) Mistura dos nanotubos com o nitrato de cobre e THF antes e depois de aplicar ultrassom. Figura 6.17 (b) nitrato de cobre em solução THF misturado com as diferentes frações em massa dos MWCNTs tratados pela FC.

Durante o processo de dispersão observou-se (figura 6.17a) que uma vez terminado a aplicação de ultrassom, a solução permanece homogênea (cor escura), comparada com a solução inicial. Zhenyu Sun et al. [122] descreveram que o êxito da dispersão usando ultrassom de ponta é devido à criação de microbolhas que fazem com que elas se situem sobre a superfície das partículas e se quebrem violentamente, assegurando a separação. As condições utilizadas não afetaram os

CNT (figura 6.18) causando danos estruturais, como foi descrito por Zaragoza et al [48].

Como pode ser observado ao longo da caracterização dos MWCNTs (seção 6.1), o processo de funcionalização é bastante importante uma vez que ele modifica algumas propriedades e características dos nanotubos em geral. Os nanotubos como produzidos apresentaram paredes uniformes com alguns defeitos de curvatura inerentes a síntese deles, formando grandes emaranhados devido a sua alta razão de aspecto e forças de Van der Waals. Após a funcionalização covalente, observou-se aumento de defeitos como descontinuidade nas paredes, formação de poros, encurtamento, dobramento e abertura de pontas entre outros, como também foi descrito por G. Maurin et al. [35]. Esse aumento de defeitos foi diretamente evidenciado nos resultados da caracterização por espectroscopia Raman, DRX e BET sendo maiores para os MWCNTs funcionalizados pelo processo de micro-ondas, seguido pelos nanotubos funcionalizados pelo método convencional.

Apesar deste aumento de defeitos, os MWCNTs em geral mantêm sua cristalinidade devido ao fato de serem formados por nanotubos dispostos em forma concêntrica, sendo afetadas as camadas mais externas durante o processo oxidativo. A formação de defeitos está estreitamente relacionada com a incorporação de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos. Para os dois métodos (FC e FM) avaliados por FTIR, os grupos funcionais carboxílicos foram os predominantes na superfície dos nanotubos, sendo mais evidenciado para os nanotubos funcionalizados por micro-ondas. No entanto ao medir o nível de oxidação a través do XPS os resultados são similares entre os dois processos.

As análises por FTIR e XPS indicariam que os nanotubos funcionalizados por micro-ondas apresentariam uma maior facilidade para ser incorporados e dispersos em soluções líquidas. Os resultados do potencial Z indicam que sua carga superficial foi mais negativa ao longo da faixa de pH avaliada comparados com os nanotubos FC e como recebidos. Isso sugeriria que os nanotubos pela FM apresentarão maior decoração com nanopartículas metálicas devido a sua maior potencial negativo atraindo os íons positivos do cobre.

A avaliação visual dos nanotubos dispersos em THF e água confirmam dita estabilidade ao longo de poucos dias especialmente para o THF. Após três dias os

nanotubos funcionalizados convencionalmente começam a decantar em água o que originaria novamente uma re-aglomeração de CNTs. Isso poderia ser explicado devido ao fato que os nanotubos funcionalizados por micro-ondas apresentaram grupos hidroxílicos enquanto o funcionalizado convencionalmente foi detectado somente grupos carboxílicos. A dispersão e estabilidade em soluções aquosas são atribuídas a grupos hidroxílicos, enquanto a decoração com nanopartículas metálicas é atribuída a grupos carboxílicos [30]. Esta estabilidade sugeriria que o tempo de contato entre a solução contendo os íons de cobre e os nanotubos deveria ser menor que dois dias, para realizar a etapa de dissociação do nitrato de cobre.

Visando a etapa de sinterização onde são aplicadas altas temperaturas (>600 °C), os nanotubos funcionalizados por micro-ondas teriam um grande inconveniente já que eles são menos estáveis termicamente implicando em uma possível reação durante a produção do nanocompósito. Devido aos fatos mencionados anteriormente foi concluído que os nanotubos funcionalizados por micro-ondas não seriam adequados para incorporação na matriz do cobre pelos métodos de processamento a serem empregados, ainda que eles apresentem melhores características, de acordo com a síntese química proposta nesse trabalho. Eles seriam mais adequados para processos de conformação a frio com posterior aplicação de baixas temperaturas de recozimento ou em matrizes como alumínio, onde a temperatura de sinterização é inferior à temperatura de reação dos MWCNTs, ou para matrizes poliméricas. Embora os nanotubos funcionalizados convencionalmente também reajam, existe uma maior probabilidade de permanecerem estáveis termicamente quando é aplicada uma maior temperatura de trabalho. Portanto, nas etapas subsequentes da produção de pastilhas foram usados somente nanotubos funcionalizados pelo método convencional.

6.3

Síntese dos Nanocompósitos Cu- MWCNTs em Pó

Os MWCNTs dispersos nas soluções, estas foram mantidos em repouso por dois dias, permitindo um tempo longo de contato entre os MWCNTs e a solução contendo íons de Cu. Após este período a solução foi aquecida a 250 °C por 2 horas, obtendo-se o coproduto CuO-MWCNT, posteriormente reduzido em

atmosfera de hidrogênio a 350 °C por 30 min. O nanocompósito em pó foi então caracterizado por TEM.

6.3.1 Nanocompósito usando H₂O

O pó obtido foi sistematicamente caracterizado por TEM em modo paralelo. A figura 6.18 apresenta imagens dos MWCNTs decorados por nanopartículas de cobre.

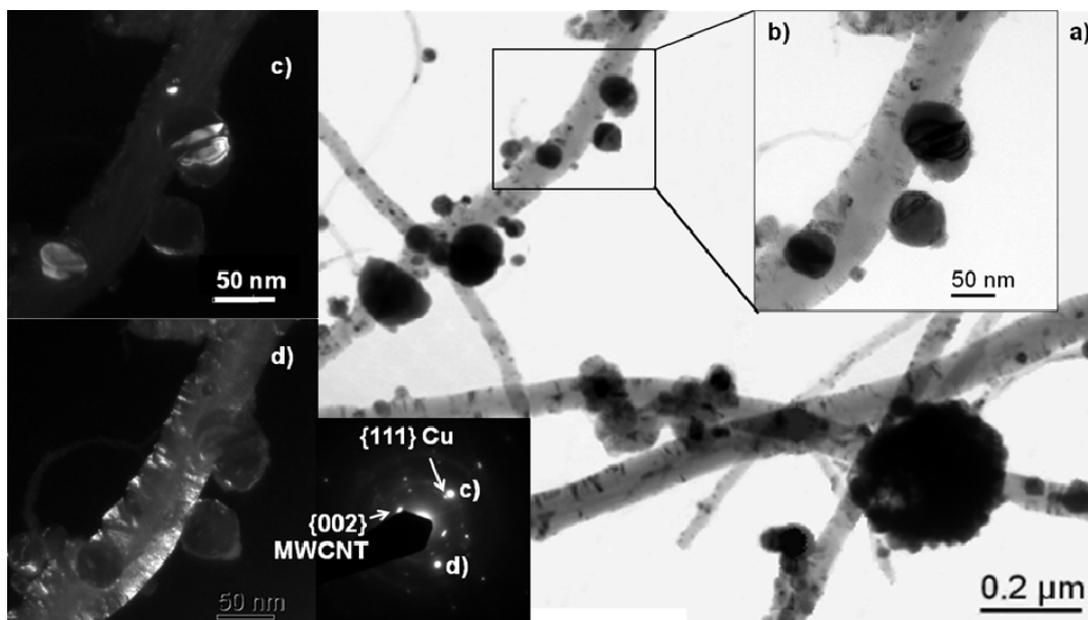


Figura 6.18. Nanocompósito Cu- MWCNT em pó. Nanotubos de carbono são decorados por nanopartículas de cobre na ordem de 5- 50 nm de diâmetro. a) Vista geral dos nanotubos decorados. b), c) e d) Imagens em campo claro e campo escuro centrado, utilizando os correspondentes vetores difratores indicados no padrão de difração. Observa-se a formação de maclas de recozimento nas nanopartículas de cobre (figura c).

Na figura 6.18 pode se visualizar nanotubos decorados com nanopartículas de morfologia esférica, da ordem de 5 a 50 nm de diâmetro. No entanto, pode se visualizar um início de aglomeração de nanopartículas, possivelmente coalescendo para formar partículas maiores. Pode-se ver também que a decoração não é uniforme ao longo do comprimento dos tubos. Observa-se através das imagens que as nanopartículas de tamanho menor (5-30 nm) formam um ângulo de contato menor que 90°. Por outro lado, as nanopartículas maiores de 50 nm

aparentemente formam um ângulo maior, o que indicaria que durante a síntese alguma região da parede do nanotubo foi molhada pelo cobre. Na figura 6.19 é apresentada uma imagem em alta resolução da interface formada entre uma nanopartícula de cobre com a parede do nanotubo, com sua respectiva análise por EDS.

Do EDS foi confirmada a presença do cobre e carbono. Os picos de ferro e oxigênio vem do nanotubo, lembrando que alguns deles contem nanopartículas de ferro alocadas no seu interior. O pico de Ni vem do tipo de grade usada para a análise por TEM.

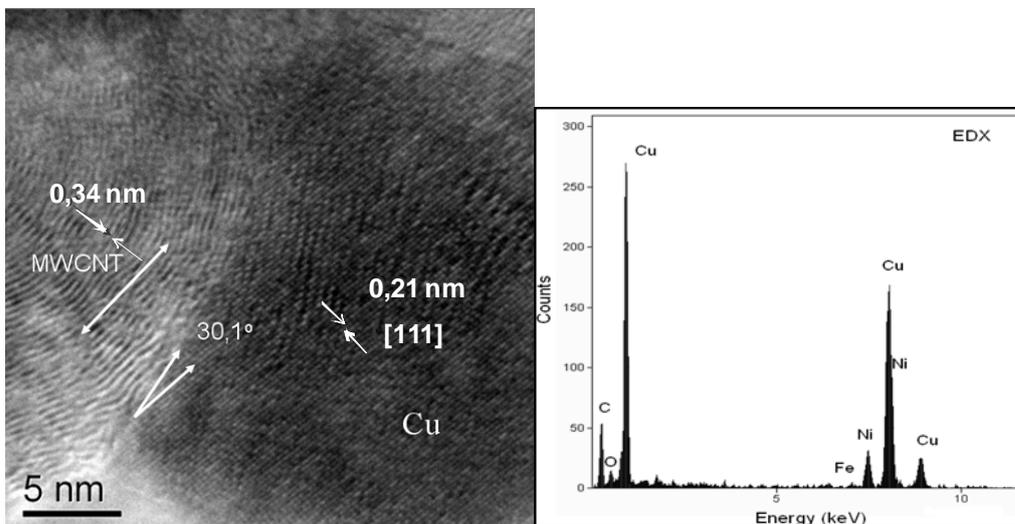


Figura 6.19. Na imagem da esquerda: interface Cu-MWCNT. Ângulo de contato é menor a 90° o que indica que o cobre molhou o CNT nessa região. Na imagem da direita EDS correspondente.

A imagem de alta resolução na figura 6.19 mostra que o processo de nucleação e crescimento se deu preferencialmente nos planos compactos $\{111\}$ correspondentes a estrutura cúbica de face centrada.

No entanto foi detectado, como vai ser explicado nas seguintes seções, que os nanotubos uma vez incorporados na matriz de cobre e submetidos a processo de consolidação e sinterização ficam completamente decorados como pode se observar na figura 6.20.

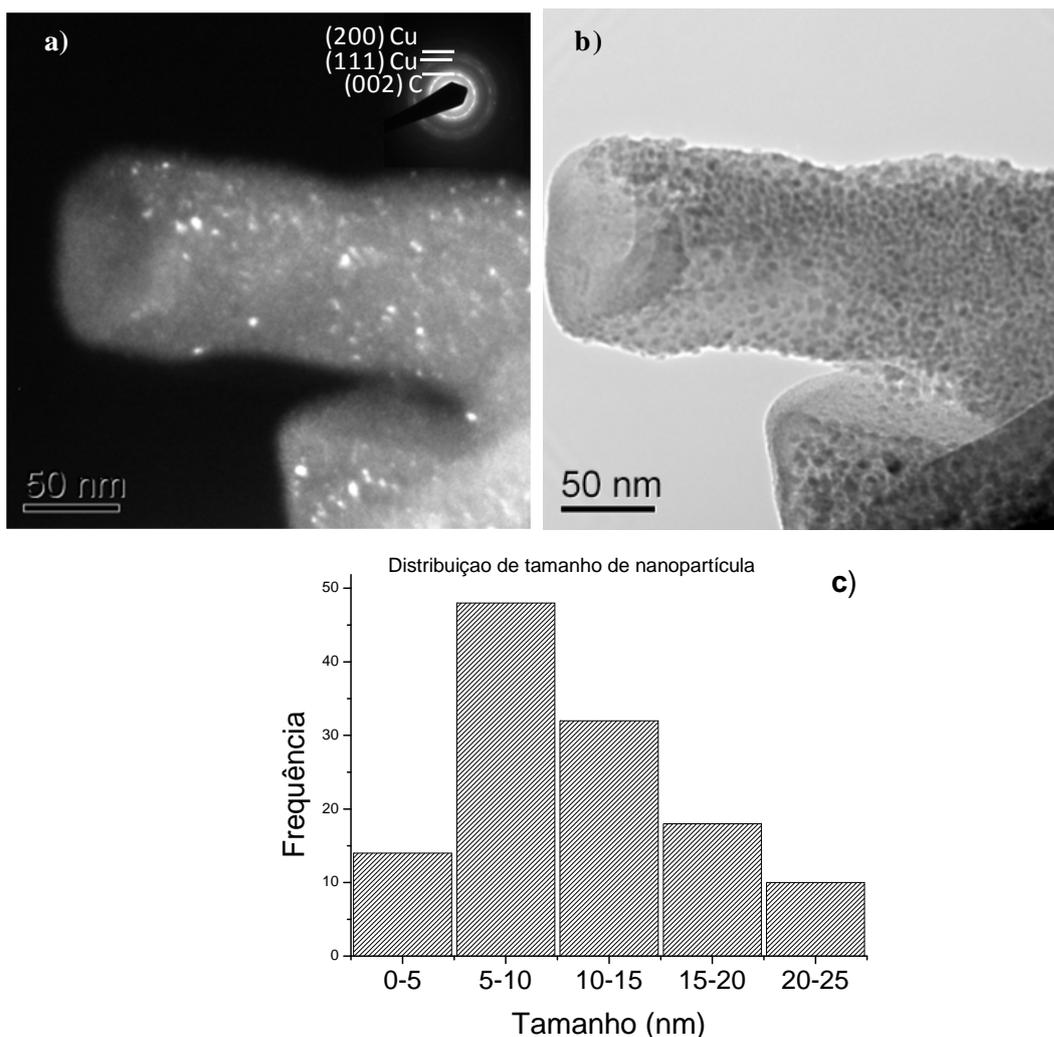


Figura 6.20 Decoração de um MWCNT por nanopartículas de cobre. Imagens em campo escuro a) com o respectivo padrão de difração e campo claro b). A distribuição de tamanho de nanopartícula é apresentada no histograma em c).

A figura 6.20 mostra um nanotubo completamente decorado com nanopartículas de cobre na faixa de 3 a 25 nm com maior frequência em 10 nm. O padrão de difração na imagem 6.20 a) apresenta forma de anéis, indicando que as nanopartículas de cobre são bem pequenas e apresentam caráter cristalino. A decoração indicaria que os sítios ativos na superfície dos CNTs melhoraram a interação com as nanopartículas de cobre. É claro que o processo de nucleação das nanopartículas é essencialmente heterogêneo. Estudos similares feitos por B. J. Kim et al. [123] confirmam os resultados obtidos.

A amostra em pó foi caracterizada por espectroscopia Raman para verificar se alguma mudança estrutural ou incremento de defeitos ocorreu durante a síntese. Os resultados estão apresentados na figura 6.21

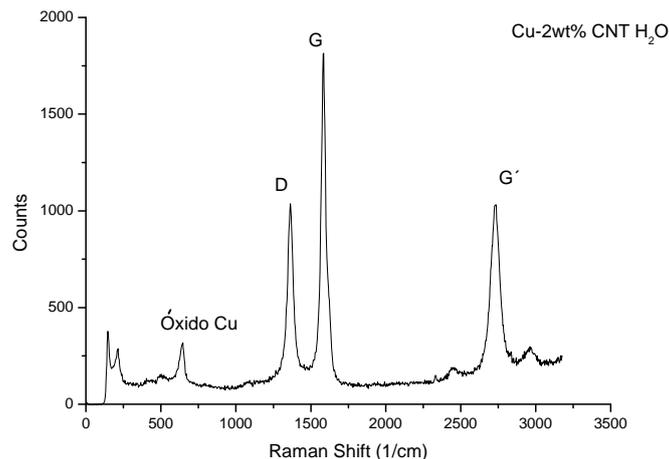


Figura 6.21. Espectro Raman da amostra Cu- 2 wt% MWCNT em pó.

O espectro Raman da figura 6.21 mostra as bandas características dos MWCNTs D (1366 cm^{-1}), G (1579 cm^{-1}) e G' (2728 cm^{-1}). Não foi observado deslocamento dos picos G ou G', indicando que os CNTs não sofreram nenhuma mudança estrutural durante a síntese. Além disso, a banda D incrementou sua intensidade e a razão I_D/I_G incrementou de 0,42 para 0,54.

Nas condições de dissociação (250°C) e de redução (350°C) utilizadas, os defeitos poderiam ter aumentado, pois os sítios ativos seriam mais reativos com o hidrogênio. Na figura 6.21 aparece um pico a 640 cm^{-1} que corresponde ao modo ativo do óxido de cobre.

6.3.2 Nanocompósito usando THF

Na figura 6.22 pode-se observar que os CNT foram decorados com nanopartículas de cobre na ordem de 10 a 50 nm. No entanto, há aglomeração do cobre, podendo formar partículas na ordem de 500 nm a 1 μm de diâmetro. Observa-se também que as nanopartículas de cobre tendem a ter morfologia facetada, o que indica que estariam próximas a atingir o equilíbrio termodinâmico (Gibbs-Wulff).

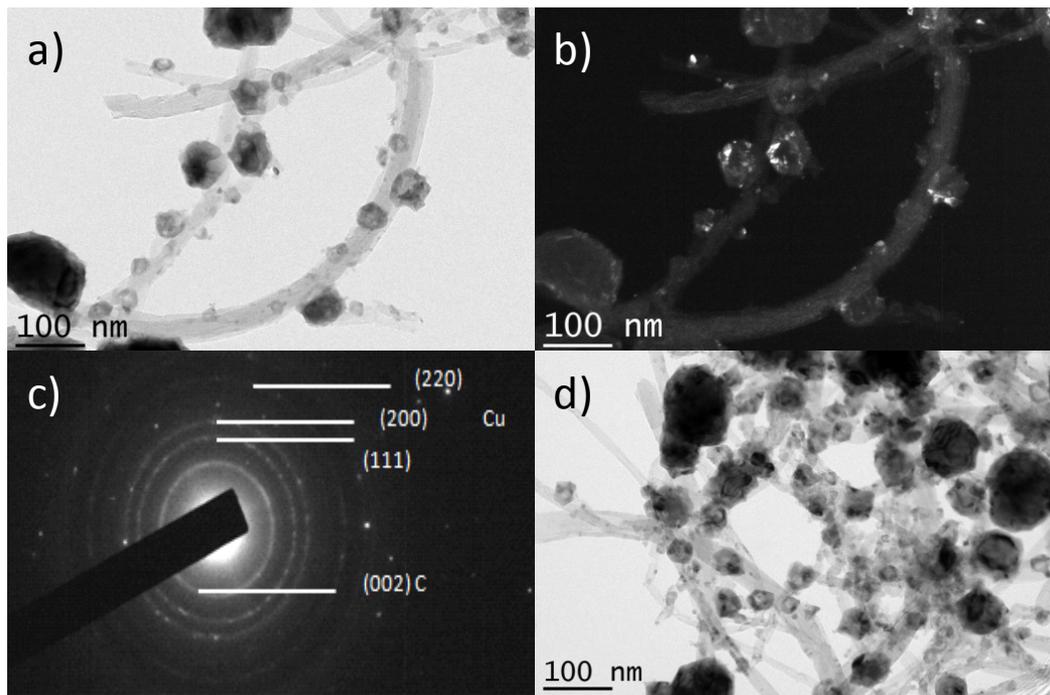


Figura 6.22. Nanocompósito em pó Cu- 2 wt% MWCNT usando MWCNTs pela FC. a) e b) Imagem em campo claro e campo escuro centrado mostrando nanotubos decorados com nanopartículas de cobre. c) Padrão de difração em anéis da imagem b) mostrando o conjunto de planos correspondentes d) Imagem em campo claro de outra região da amostra, com maior quantidade de nanopartículas de cobre.

Para confirmar os elementos presentes, foi feita análise por EDS, cujos resultados estão apresentados na Figura 6.23.

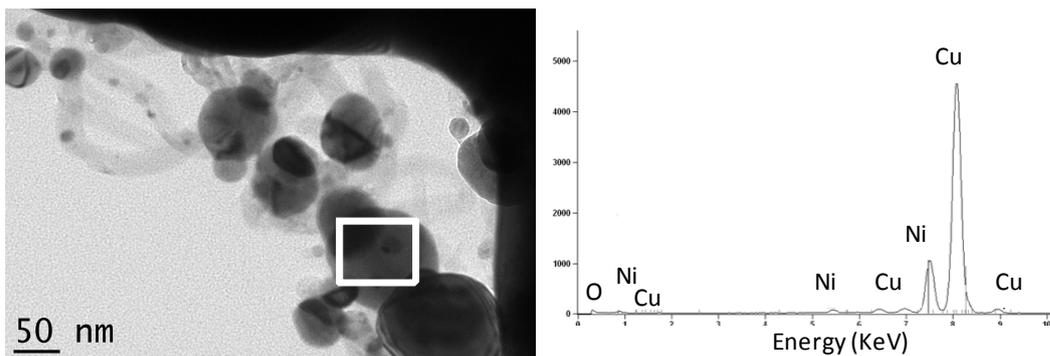


Figura 6.23. Análise por EDS das nanopartículas de cobre.

Da figura 6.23 observa-se que foi detectado cobre e um pico leve de oxigênio, o que indicaria um início de reoxidação da amostra. O pico de níquel é devido ao tipo de grade usado como suporte para o nanocompósito em pó.

O uso de THF ajudaria na dispersão dos MWCNTs como foi descrito na seção 6.2, mas estaria influenciando na aglomeração e crescimento das

nanopartículas. A maior quantidade de nanopartículas aderidas na superfície dos CNTs foi encontrada na faixa de 0-20 nm como é observado no histograma da figura 6.24. O valor médio é igual a 29 ± 23 nm. Para a análise estatística foram medidas 100 nanopartículas.

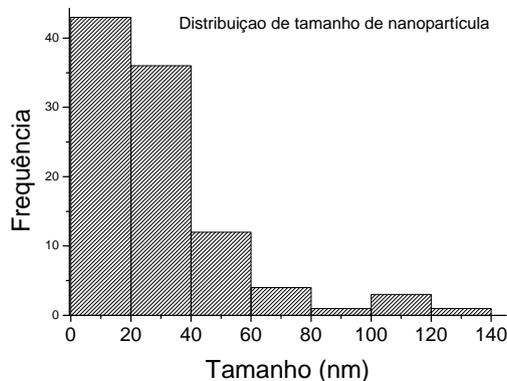


Figura 6.24 Histograma de distribuição de tamanho de partícula aderida na superfície dos nanotubos

Foi observado que algumas nanopartículas apresentaram um recobrimento externo (figura 6.25), o que influenciaria na forma facetada e possivelmente na agregação.

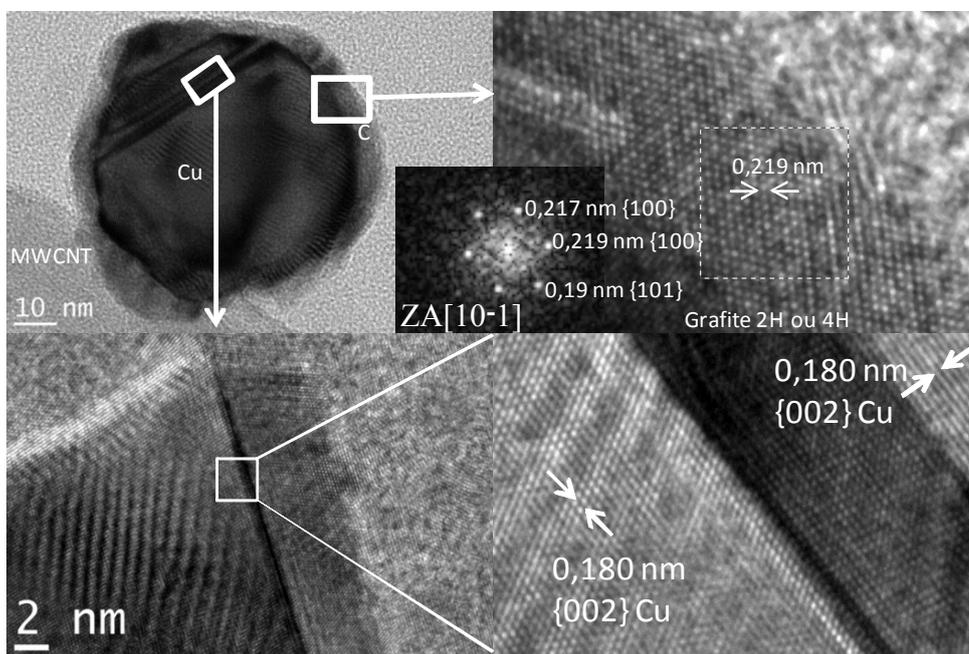


Figura 6.25 Imagens em campo claro e alta resolução de uma nanopartícula de cobre envolta por uma camada de carbono. Planos atômicos correspondentes ao carbono e cobre foram observados.

Na figura 6.25 pode-se observar claramente uma camada de material de aproximadamente 5 nm de espessura. Foi estabelecido por microscopia de alta

resolução que corresponde a carbono possivelmente proveniente do THF por ser uma solução orgânica. De igual forma, foi constatado por alta resolução que a nanopartícula era de cobre metálico com crescimento seguindo o conjunto de planos $\{002\}$. Um esquema do que pode ter acontecido durante a síntese, para incorporação das nanopartículas de cobre e seu crescimento está esquematizado na figura 6.26.

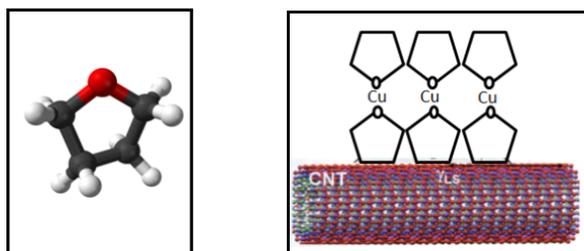


Figura 6.26. Imagem da esquerda: representação da molécula de THF. Na direita: esquema interação entre MWCNT- Cu-THF.

No esquema da figura 6.26 o cobre fica envolvido pelo THF, sendo incorporado às paredes do nanotubo. Esse recobrimento seria o que confere sua tendência a ser facetado. Com o intuito de saber se os íons de cobre molharam os nanotubos foi medido o ângulo de contato entre a superfície do MWCNT e a nanopartícula de cobre (figura 6.27).

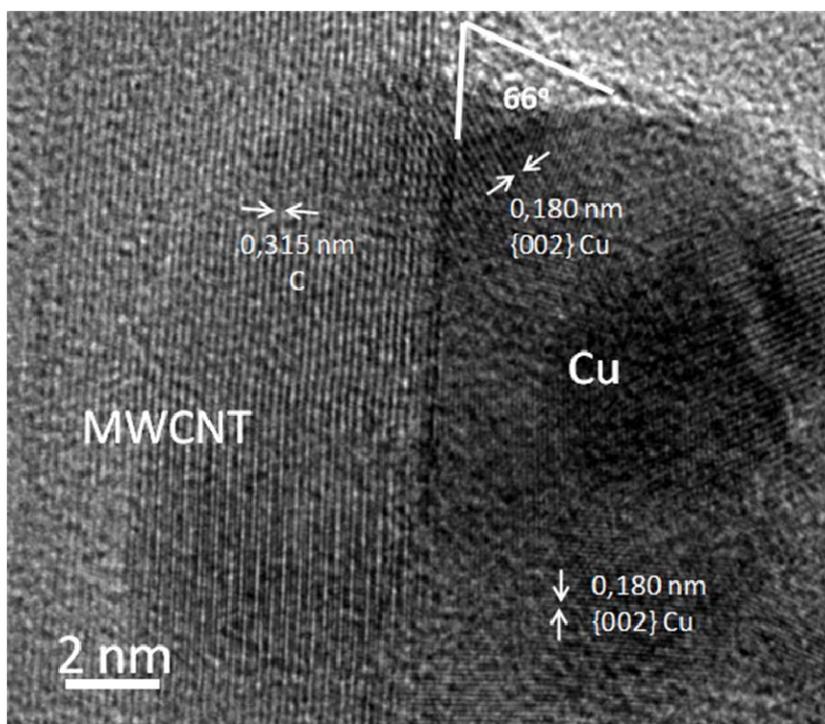


Figura 6.27. Imagem em alta resolução, observando a interface entre o cobre e o nanotubo. O ângulo de contato medido foi de 66° o que indica que o cobre molhou a superfície do MWCNT.

Observa-se também que, com o uso de THF e a aplicação de ultrassom, a dispersão dos nanotubos é melhor.

Dos resultados anteriores concluímos que durante o processo da síntese dos nanocompósitos, o meio dispersante contendo os íons metálicos de cobre e os MWCNTs, influencia no resultado final do nanocompósito em pó. Utilizando água como solução os nanotubos foram pobremente decorados, enquanto que com o uso de THF a quantidade de nanopartículas aderidas na superfície dos MWCNTs foi maior. No entanto, os nanotubos uma vez incorporados na matriz metálica, após compactação e sinterização ficam decorados uniformemente, possivelmente devido à nucleação heterogênea nos defeitos criados por serem sítios de alta energia, além da incorporação de nanopartículas de cobre em pó formadas por difusão. No entanto, é um efeito que deverá ser mais profundamente estudado.

Como foi visto na curva de potencial Z (figura 6.15), os nanotubos ficam mais carregados negativamente quando o pH da solução tende a valores básicos. No entanto, estudos realizados em adsorção de íons metálicos pelos nanotubos [77 a 85] indicam que a adsorção de nanopartículas se viu maximizada a pH entre 6.5 a 7. Para pH acima de 7 ocorre desorção na superfície dos nanotubos e precipitação das nanopartículas formadas.

Um inconveniente de usar sais de cobre tipo nitrato está no fato que, ao se tentar mudar o pH da solução para torná-lo menos ácido, por exemplo, adicionando NaOH, ocorre a formação e precipitação de uma fase hidróxido de cobre a pH entre 3,5 a 4. A fase hidróxido é bastante estável, dificultando a síntese e o aproveitamento dessa máxima adsorção do cobre a pH neutros.

Cabe mencionar que a maioria de trabalhos publicados até hoje sobre decoração de nanotubos de carbono por nanopartículas metálicas usam uma maior fração de nanotubos, que adsorvem uma pequena concentração de íons metálicos em solução. O pH dessas soluções é perto de 7 fazendo com que a adsorção seja maximizada e permitindo uma decoração homogênea dos nanotubos funcionalizados. Este fato estaria em concordância com Zhenyu Sun et al. [124], que decoraram nanotubos de carbono com diferentes partículas metálicas controlando a concentração do metal na solução, o tipo de solvente e a intensidade e tempo de ultrassom aplicado.

Nos dois tipos de solução usados foi observado crescimento heterogêneo das nanopartículas de cobre, variando desde poucos nanômetros até aglomerados de nanopartículas, com valor médio de 100 nm. Os resultados obtidos são melhores comparados, por exemplo, com os reportados por Caliu Xu et al [64] cujos CNTs funcionalizados foram decorados nanopartículas de cobre na ordem de 200-300nm de diâmetro.

Foi verificado que as nanopartículas de tamanho menor que 30 nm molharam os nanotubos por ter um ângulo de contato menor que 90° , enquanto as maiores de 50 nm apresentam ângulos de contato maior que 90° . Do ponto de vista da nucleação, as nanopartículas começaram a nuclear heterogeneamente em lugares preferenciais do nanotubo. Ao superar um determinado tamanho crítico (cluster), elas se tornam estáveis e tendem a crescer, o que indica que no sítio de nucleação existe molhamento e conseqüentemente pode-se garantir uma boa interface.

Com o uso de THF como solução dispersante foi visto que maior quantidade de nanopartículas de cobre decoraram os nanotubos, principalmente devido à estabilidade do THF em pH altamente ácidos (caráter apolar). Com o THF, a dispersão dos nanotubos no pó de cobre aparentemente melhorou em comparação com a água. Entretanto, foram observados nanotubos aglomerados usando os dois tipos de solução devido às altas frações volumétricas incorporadas, o que saturaria o solvente.

Uma das desvantagens usando solventes orgânicos como o THF em comparação com água seria a formação de uma interface fraca entre CNT-metal como foi reportado por Jean Phippe Tessonier et al. [78]. Apesar disso, foi observado nas imagens das interfaces em alta resolução tanto para água como para THF que planos atômicos das nanopartículas de cobre são projetados dentro dos planos das paredes dos nanotubos. Este fato indicaria algum tipo de adsorção química em multicamada, criando uma interface forte.

Durante a síntese química o THF pode reagir atuando como redutor de óxido de cobre, como foi descrito por P. Wang et al. [125], o que poderia ser aproveitado em outro tipo de síntese para obtenção dos nanocompósitos.

Em vista dos resultados experimentais aqui descritos, tudo indicaria que o THF teria melhores resultados do que a água durante a síntese dos

nanocompósitos. No entanto, este resultado não pode ser considerado conclusivo, pois seria necessário realizar estudos detalhados na dispersão para determinar a máxima quantidade de nanotubos que podem ser dispersos numa solução determinada.

6.4

Processamento dos nanocompósitos

Uma vez obtido o pó contendo as diferentes frações em massa de MWCNTs, o produto foi submetido à compactação e sinterização. No início da pesquisa foi determinado seguir a rota de compactação a frio e sinterização convencional. Posteriormente, foram feitos os testes com *spark plasma sintering*.

Inicialmente foi avaliada a densidade dos nanotubos, assim como do cobre em pó usando picnometria de Hélio. Para os nanotubos, o valor experimental foi de $2,46 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ e para o cobre foi de $8,80 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$.

O valor experimental dos nanotubos é maior que os valores teóricos reportados na literatura, por exemplo, de $1,8 \text{ g/cm}^3$ ou 2 g/cm^3 [30, 68], devido ao fato desses valores não levam em conta a incorporação de ferro ou partículas catalíticas no interior dos tubos, como foi mostrado nos resultados do difratograma da figura 6,5.

A densidade teórica dos nanocompósitos foi calculada de acordo com a regra das misturas. Os valores calculados são apresentados na tabela 6.4. Para cada processo foi produzida uma amostra de cobre sem nanotubos de carbono como referência, para a caracterização de propriedades mecânicas e de transporte elétrico. As amostras dos nanocompósitos foram caracterizadas principalmente por microscopia eletrônica de transmissão em modo paralelo (TEM), em modo transmissão e varredura (STEM), usando baixas voltagens num microscópio de varredura no modo transmissão (SEM-STEM) além da caracterização analítica por EDS e EELS.

Tabela 6.4. Densidade teórica dos nanocompósitos.

Fração em massa (%)	Fração volumétrica (%)	Densidade teórica dos nanocompósitos (g/cm ³)
0	0	8,80
0,5	2	8,76
2	8,1	8,67
5	20,3	8,48

6.4.1

Pastilhas produzidas por sinterização convencional

Para este tipo de pastilhas foi usado os nanocompósitos em pó contendo as diferentes frações em massa dos nanotubos. Inicialmente o pó foi submetido à compactação uniaxial e posteriormente a compactação isostática a frio para ser finalmente sinterizado, como foi descrito na seção 5.3.1. Na figura 6.28 é apresentada uma imagem de uma pastilha após sinterização.

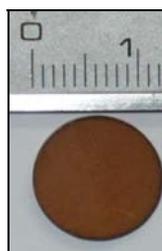


Figura 6.28. Imagem de uma pastilha produzida por sinterização convencional.

Inicialmente foi medida a densidade das pastilhas e os resultados são apresentados na tabela 6.5.

Tabela 6.5. Densidade das pastilhas por sinterização convencional

Fração em massa (%)	Fração volumétrica (%)	Densidade teórica das pastilhas (g/cm ³)	Densidade experimental das pastilhas (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
0	0	8,80	8,20 ±0.03	93,2
0,5	2	8,76	8,10 ±0.11	92,4
2	8,1	8,67	7,80 ±0.06	89,9
5	20,3	8,48	7.40 ±0.09	87,2

Dos valores da tabela 6.5 se observa que nenhuma das amostras atingiu uma densidade relativa maior que 99%. Com o aumento da fração volumétrica de

nanotubos a porosidade aumenta. Resultados similares foram publicados por K.T. Kim et al. [107] usando sinterização, obtendo densidades relativas na ordem de 85-95%.

As pastilhas foram analisadas por difração de raios X para verificar as fases presentes. Os resultados são apresentados na figura 6.29.

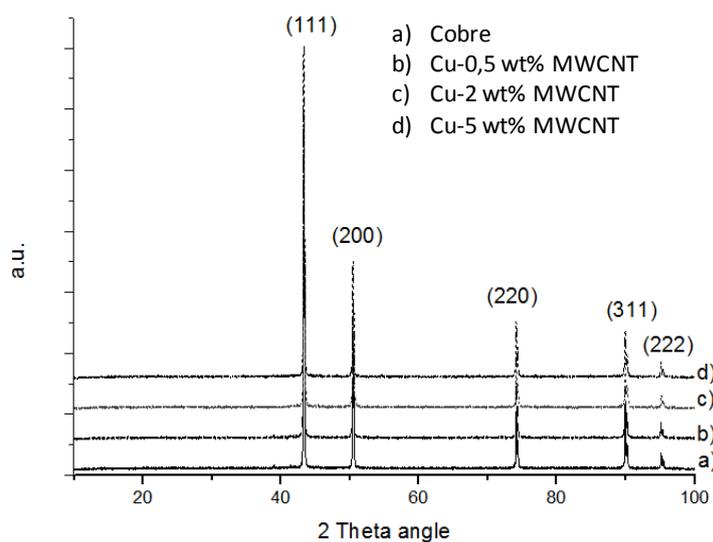


Figura 6.29 Difratoograma de raios X para o cobre e os nanocompósitos Cu-MWCNT

Na figura 6.29 pode se observar que todos os picos correspondem aos planos do cobre metálico. Não há evidência da presença de picos correspondentes a óxido, o que indicaria que durante a síntese e processamento do material foi prevenida a oxidação. No entanto, não foi detectado o pico principal correspondente aos nanotubos de carbono ($2\theta = 26,1^\circ$) nas três amostras contendo MWCNTs. Acredita-se que este fato seja devido às baixas frações em peso usadas, já que se estaria no limite da resolução do equipamento. Também existiria a possibilidade dos MWCNTs serem arrancados da superfície da amostra durante o lixamento e polimento da amostra.

Foi feita a caracterização por TEM. Existe uma grande dificuldade na análise deste tipo de material para a correta identificação dos CNTs dentro da matriz, já que como foi visto na figura 6.20 os nanotubos podem estar totalmente decorados pelo cobre.

Inicialmente as amostras preparadas para TEM foram feitas pelo método convencional descrito em 5.4.1. Alguns resultados são apresentados a continuação:

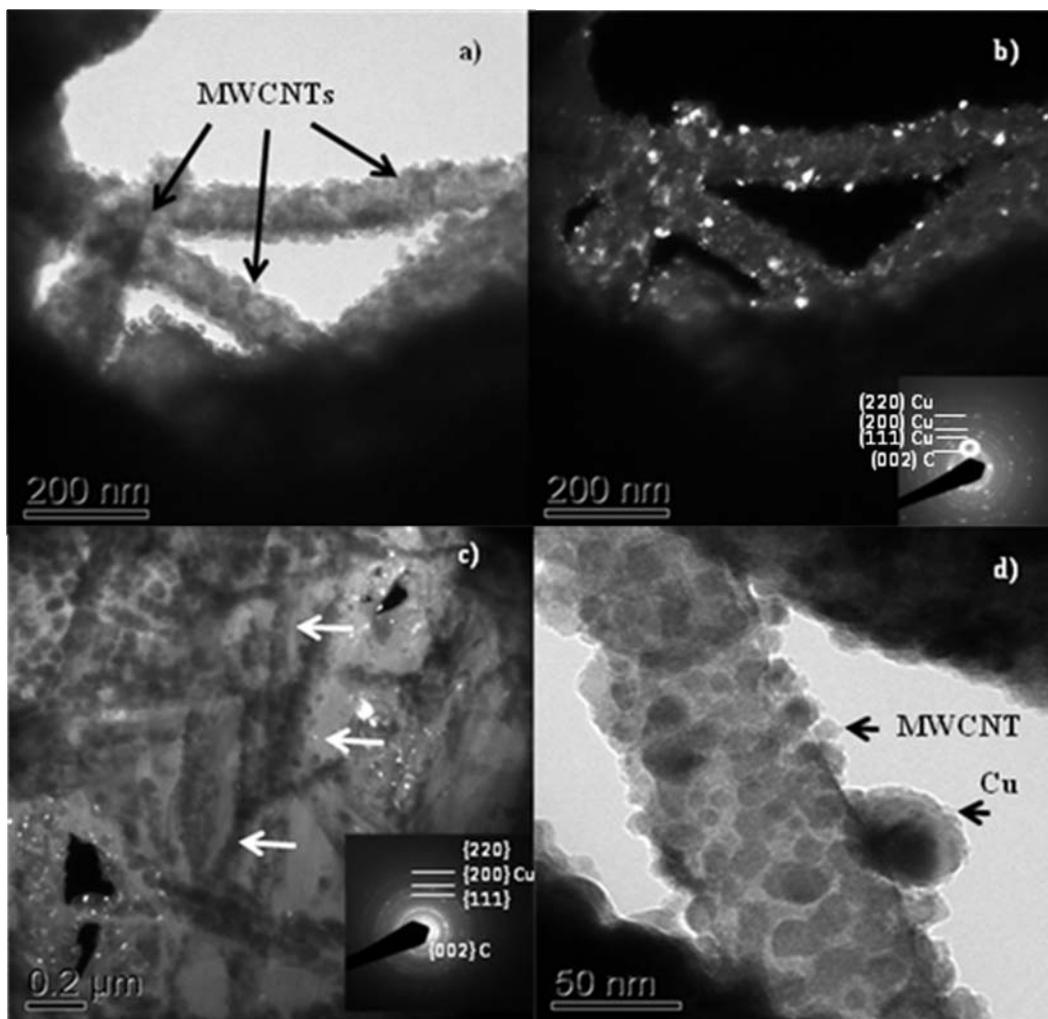


Figura 6.30 Imagens em TEM. Par a) campo claro, e b) campo escuro centrado, com o correspondente padrão de difração, de uma amostra contendo 5 wt% MWCNTs. Decoração completa dos nanotubos pode ser observada. Em c) campo escuro centrado usando o vetor difrator da matriz para visualizar de uma melhor forma a presença dos MWCNTs d) Imagem em campo claro mostrando a decoração de um nanotubo interligando dois grãos de cobre.

Das imagens da figura 6.30 pode se observar como os nanotubos foram completamente cobertos por grãos de cobre menores que 40 nm de diâmetro. A decoração indicaria uma interface forte com o nanotubo. Os padrões de difração em anéis indicam que o material é policristalino. Na imagem da figura 6.30 (c) foram observados os CNTS imersos na matriz de cobre o que evidencia o

problema durante a caracterização por TEM. Foi detectado também regiões com maior presença dos CNTs assim como regiões onde esses não foram observados.

Na caracterização da matriz foram vistos grãos de cobre com seus contornos bem definidos, com tamanhos de grão na ordem de um micrômetro, assim como regiões onde eles estavam na faixa de 50 nm (figura 6.31 (a), (b) e (c)). Uma possível re-oxidação da amostra após a sinterização evidencia a formação de óxido de cobre Cu_2O ou Cu_4O_3 formando precipitados na matriz (figura 6.31 (d)). Ver diagrama de equilíbrio Cu-O na figura 3.8).

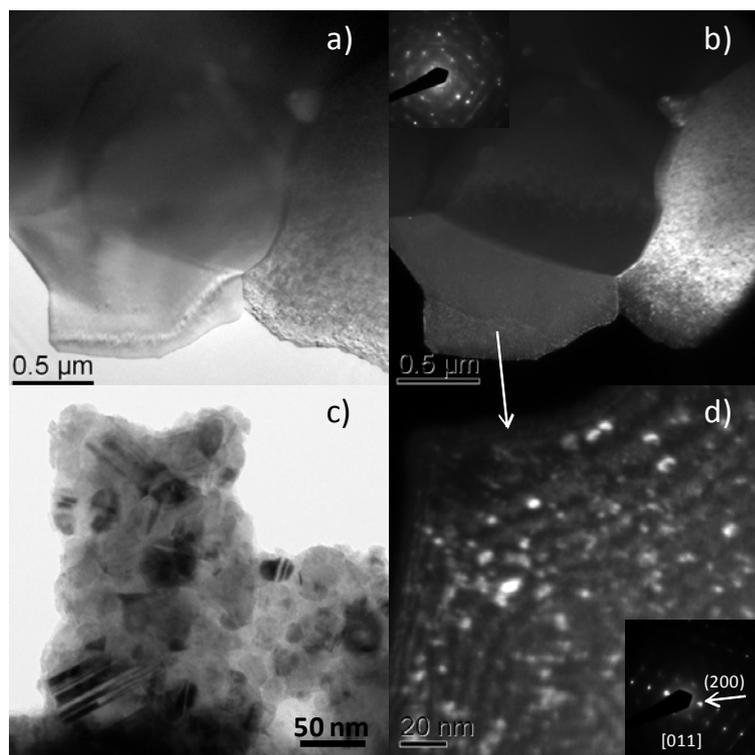


Figura 6.31 Imagens por TEM da amostra Cu-2 wt% MWCNT. a) e b) para campo claro, campo escuro centrado mostrando grãos de cobre na ordem de um micrometro, assim como grãos com tamanho na ordem de 50 nm fig.c). Reoxidação foi detectada com a formação de precipitados de Cu_2O figura d).

Como produto da temperatura de sinterização, foi observado maclas de recozimento com espaçamento variando entre 1,5 nm e 10 nm, como é apresentado na figura 6.32. Estas nanomaclas tem fundamental importância nas propriedades mecânicas já que elas vão atuar como barreira na movimentação de discordâncias. O espaçamento entre as maclas tem um efeito importante nas propriedades mecânicas do material, como reportado por Xiaoyan et al. [126] onde o cobre com maclas espaçadas na ordem de 15 nm apresentou a máxima resistência à tração. Ao diminuir ou aumentar este espaçamento, a resistência

diminui. Na matriz de cobre também foram detectados campos de deformação como consequência da incorporação dos nanotubos na matriz, assim como discordâncias, produto do processamento pela compactação a frio. Defeitos de falhas de empilhamento foram notoriamente observados (figura 6.33 a) e b) respectivamente).

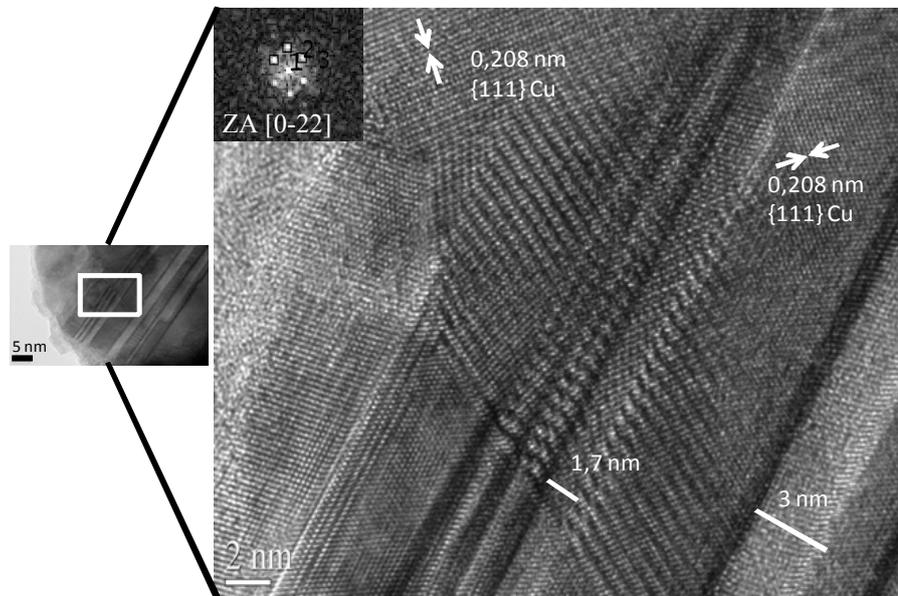


Figura 6.32 Imagem em HRTEM observando os planos atômicos coerentes do cobre numa região de maclas de recozimento.

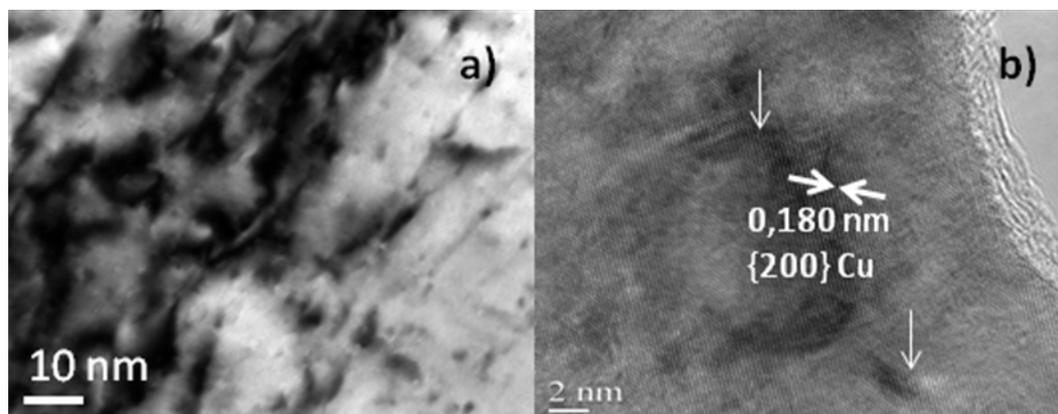


Figura 6.33. a) Imagem em campo claro mostrando campos de deformação e discordâncias na matriz do cobre. b) Imagem em HRTEM observando os planos atômicos da matriz de cobre com regiões onde ocorreram defeitos de empilhamento.

Nas regiões perto de onde foram encontrados os CNTs a matriz apresentou alta densidade de discordâncias, assim como campos de deformação local devidos principalmente à diferença do coeficiente de expansão térmica (CTE) entre o

cobre e os MWCNTs. Resultados similares foram reportados por S. Khabazian et al.[44].

Uma das maiores dificuldades da análise por TEM é que na preparação das amostras por métodos convencionais os nanotubos poderiam ser arrancados durante as etapas de lixamento e polimento. Por este motivo foi usado o processo de preparação por FIB usando a técnica *lift out*. A vantagem desse tipo de preparação é ter grandes regiões transparentes ao feixe de elétrons para serem analisadas. Além disso, durante a preparação pode se acompanhar as características microestruturais usando imagens por feixe de elétrons e feixe de íons como é apresentado na figura 6.34.

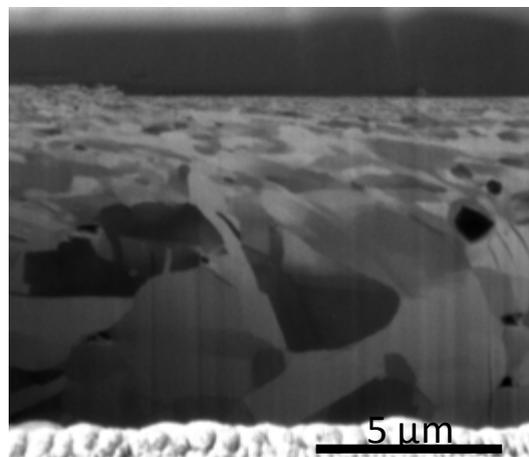


Figura 6.34 Imagem por feixe de íons de Ga, mostrando definidamente os grãos de cobre e seus contornos devido ao efeito *channeling*.

Da figura 6.34 pode se observar grãos de cobre com tamanhos entre 50 nm a 4 micrometros. A parte superior da imagem corresponde a superfície da pastilha, onde mostra grãos de cobre menores, produto da compactação uniaxial a frio.

Através das imagens por feixe de íons foi determinado o tamanho de grão do cobre na faixa de 50 a 4 μm . Os valores médios foram $0,7 \pm 0,7 \mu\text{m}$, $0,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ e $0,4 \pm 0,7 \mu\text{m}$ para 0,5; 2 e 5 wt% MWCNT respectivamente. Os resultados sugerem que a presença dos CNTs dificulta o crescimento de grão na matriz devido ao fato de atuar como barreiras para migração de contornos de grão.

Técnicas de caracterização adicionais como TEM-STEM e SEM-STEM poderiam ajudar a identificar com maior facilidade a presença dos nanotubos dentro da matriz aproveitando a diferença de contraste por número atômico ($\text{Cu} = 29$ e $\text{C} = 6$) como é observado na figura 6.35.

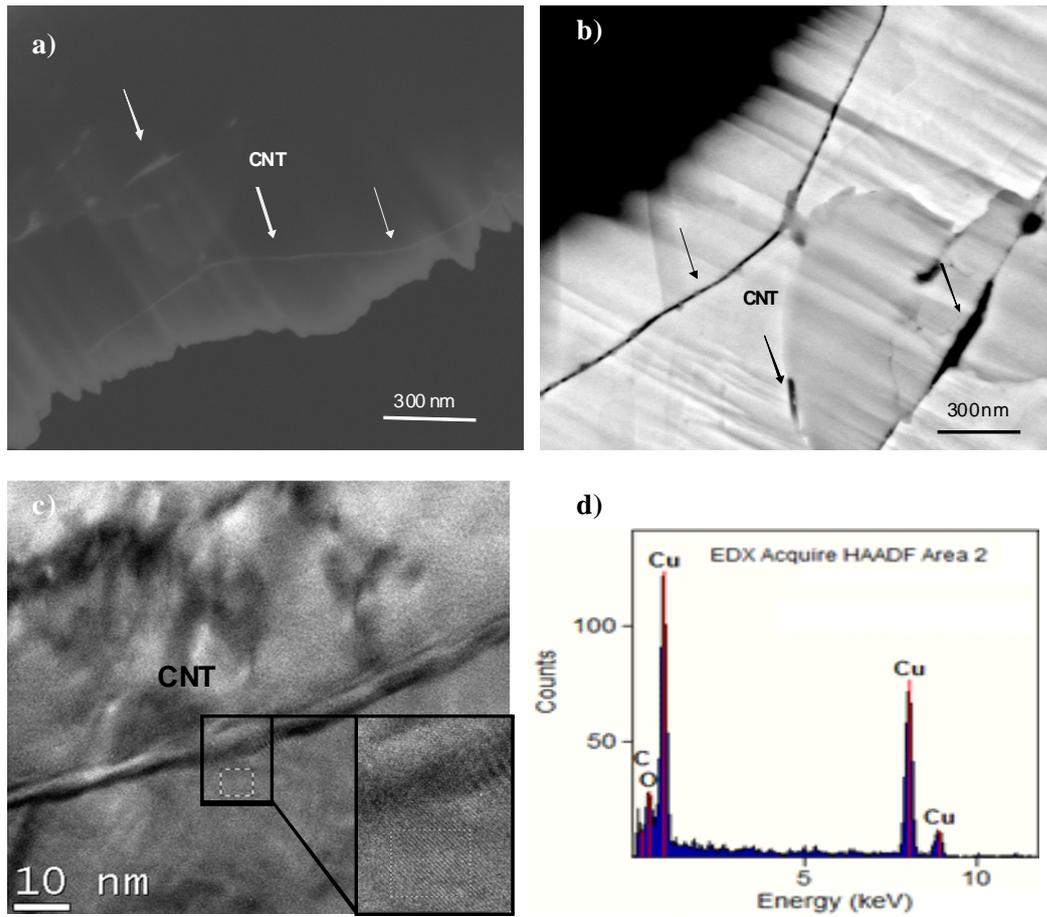


Figura 6.35 Amostra Cu-5 wt% MWCNTs preparada por FIB. a) Imagem SEM-STEM usando baixa tensão (4 kV) mostra de forma clara a identificação dos MWCNTs usando contraste Z no modo HAADF. b) Clusters de CNTs e CNT individuais são observados usando o detector de elétrons secundários em SEM; c) A mesma região é analisada no modo TEM convencional a 300 kV, mostrando em uma imagem em campo claro, um nanotubo incorporado dentro da matriz de cobre. Franjas de Moiré como resultado da superposição de planos atômicos indica a presença de outro material (CNT) como é observado no quadro preto inserido; d) EDS da região analisada em c) confirma a presença de carbono, cobre e oxigênio indicando possível reoxidação da amostra.

A figura 6.35 apresenta uma série de imagens por TEM onde pode se identificar os MWCNTs usando as técnicas anteriormente mencionadas. A primeira (figura 6.35a) leva em conta a diferença de contraste por número atômico (*Z contrast in High-Angle Annular Dark-Field (HAADF)*) no modo STEM. As baixas voltagens usadas em SEM, permitem o acesso de um alto número de interações entre a amostra e o feixe de elétrons no detector, resultando em imagens de alto contraste. Inversão de contraste no sinal do HAADF a baixas voltagens em materiais leves como o carbono facilita a identificação dos nanotubos quando se compara, por exemplo, a imagens em campo claro, campo

escuro ou HAADF em alta voltagem (kV). Por exemplo, o carbono aparece com contraste branco em campo claro e preto em campo escuro e STEM-HAADF (figura 6.36)

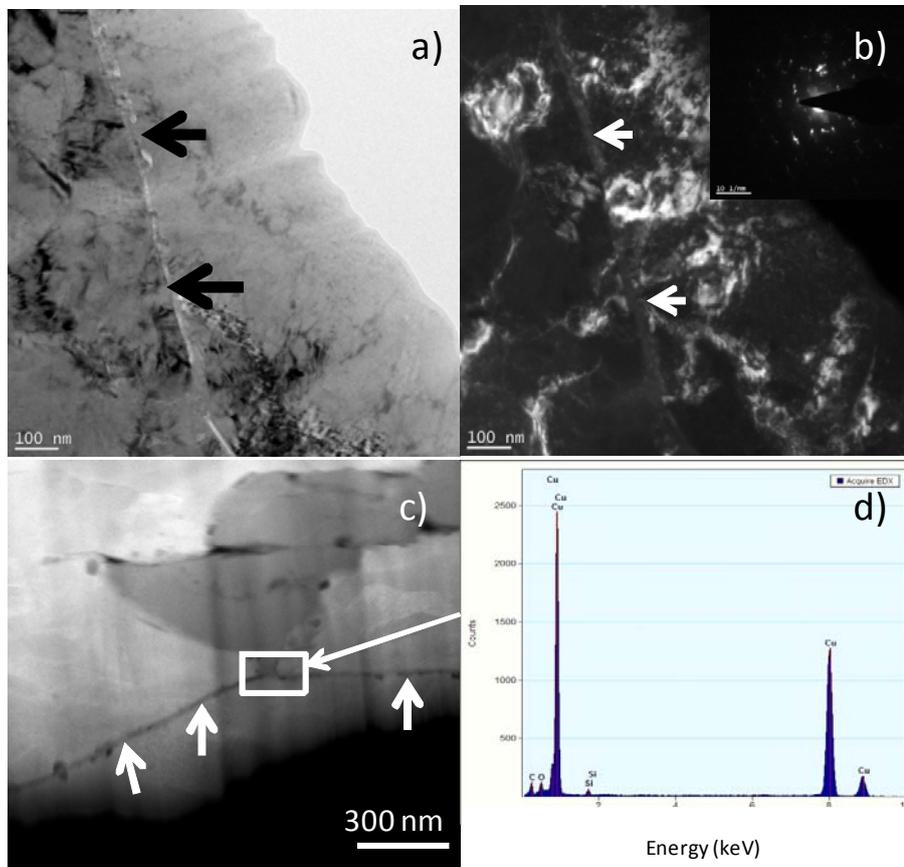


Figura 6.36. Imagens mostrando o contraste dos MWCNTs inseridos na matriz de cobre na mesma região da amostra Cu-5 wt% MWCNTs. a) campo claro, b) campo escuro centrado, c) STEM-HAADF a 300 kV d) EDS correspondente detectando a presença de carbono.

Quando se usa baixa voltagem, o carbono aparece branco nas imagens em HAADF. Esse fenômeno pode ser atribuído a vibrações locais e movimentação da amostra quando é observada a interface Cu-CNTs, produzindo maior espalhamento de elétrons [127].

Quando os nanotubos são incorporados na matriz são formados campos de deformação e discordâncias próximos a eles (Fig. 6.35c). Era de se esperar que essa característica dependesse proporcionalmente com a fração volumétrica dos CNTs incorporados.

As amostras preparadas pelo método convencional foram analisadas por espectroscopia Raman. Na figura 6.37 é apresentado um exemplo desse tipo de caracterização.

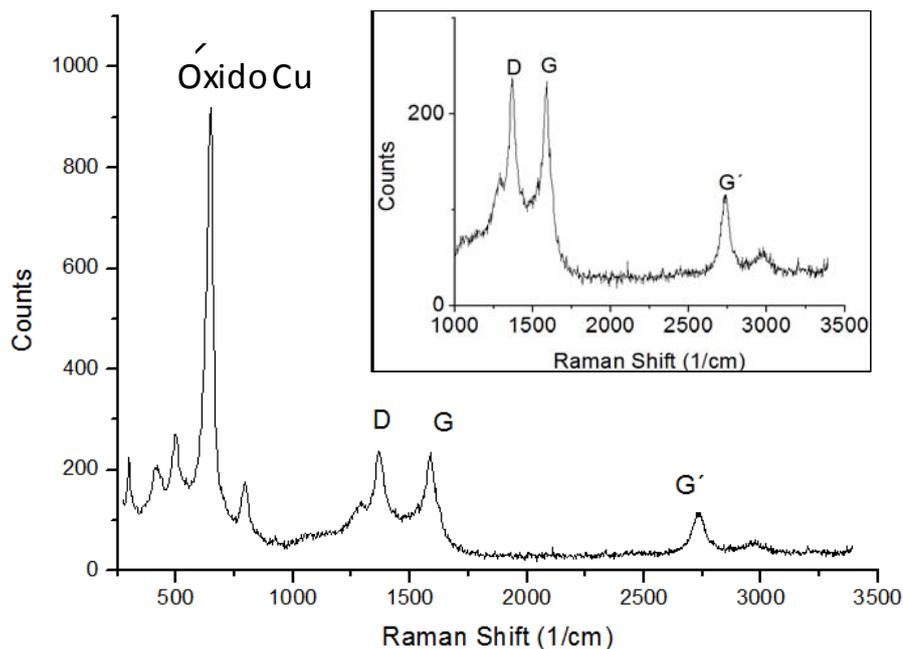


Figura 6.37. Espectro Raman da amostra para tem Cu-2 wt% MWCNT. Incremento na intensidade da banda D foi observado. O quadro inserido mostra em melhor detalhe as bandas D, G e G'.

Do quadro inserido na figura 6.37 pode ser observado um considerável incremento na intensidade da banda D, quase comparável com a intensidade da banda G após a sinterização do material. A relação I_D/I_G foi de 1,04, sugerindo o começo de danos estruturais como amorfização, grafitização ou alta fragmentação dos CNTs. Acredita-se que esses defeitos tenham surgido principalmente devido à temperatura de sinterização usada, já que como foi visto na figura 6.13 os CNTs começam a reagir a temperaturas superiores a 550°C. A pressão de compactação não incrementaria os defeitos como foi explicado na seção 3.2, já que os nanotubos somente são modificados a pressões na ordem de GPa e neste caso foi aplicado 150 MPa.

Caracterização por EELS.

Na produção dos nanocompósitos é de fundamental importância saber como é a interface entre os CNTs e a matriz. Por exemplo, se existe a formação de alguma nova fase, como ocorre em matrizes de alumínio [97]. A caracterização por EELS pode determinar como é essa interface. Na figura 6.38 se apresenta o espectro de uma interface Cu-MWCNT obtidas por STEM-EELS.

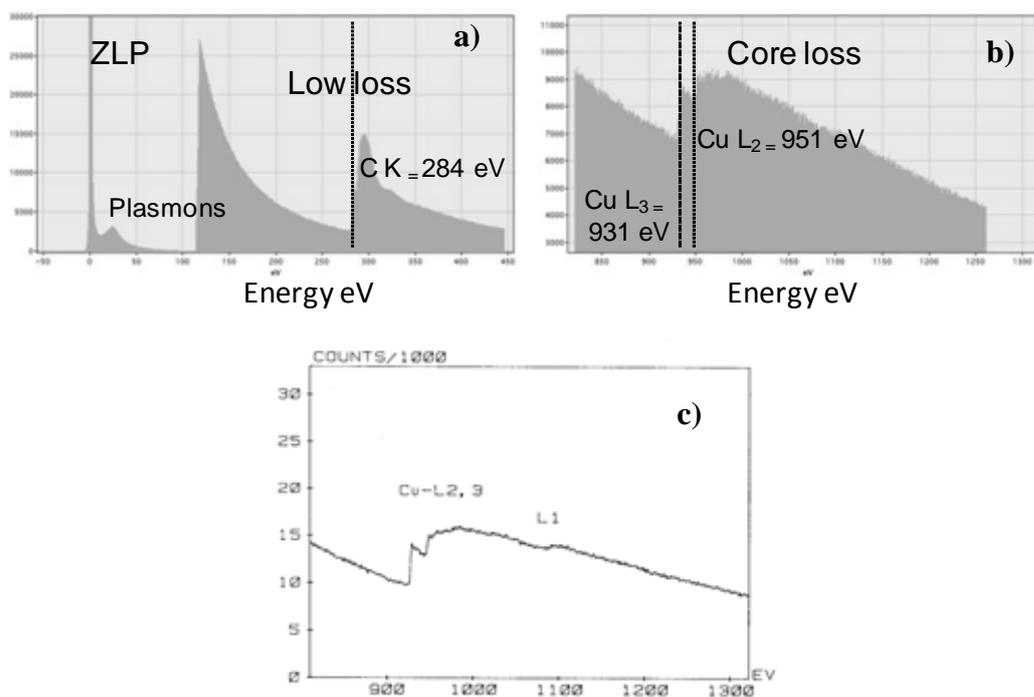


Figura 6.38 Espectro EELS da interface Cu-MWCNT analisada no Jeol 2100 a 200 kV com filamento FEG. **a)** Ênfase no ZLP (*zero loss peak* e na região *low loss* mostrando o pico do carbono. **b)** Região do *core loss* mostrando os picos do cobre metálico o qual foi comparado com o padrão EELS do cobre valência zero mostrado em **c)** [128].

A figura 6.38 mostra as duas regiões de interesse para serem analisadas. A resolução do ZLP foi de 1.5 eV. Comparando cada uma das regiões com o atlas EELS [128] foi encontrado que a região dos *plasmons* corresponde aos CNTs. Na região *low loss* aparece um ligeiro pico correspondente ao oxigênio. No entanto, ao se comparar a região do *core loss* com o padrão respectivo indicaria a presença de cobre metálico L2 (Valência 0).

Filtrando a energia dos elementos de interesse um perfil composicional pode ser obtido assim como um mapeamento elementar. Os resultados são apresentados na figura 6.39. A figura 6.39a corresponde a uma imagem em HAADF onde se mostra um nanotubo coberto com grãos de cobre menores a 50 nm. Diferentes contrastes entre C e Cu é observado devido a diferença no número atômico Z . Estudando a região do quadro (*spectrum image*) foi desenhado o perfil composicional onde são observados os elementos químicos presentes ao longo do comprimento em micrometros (figura 6.39b). Filtrando as energias respectivas do C, Fe e Cu, um mapa dinâmico composicional foi gerado (figura 6.39c)

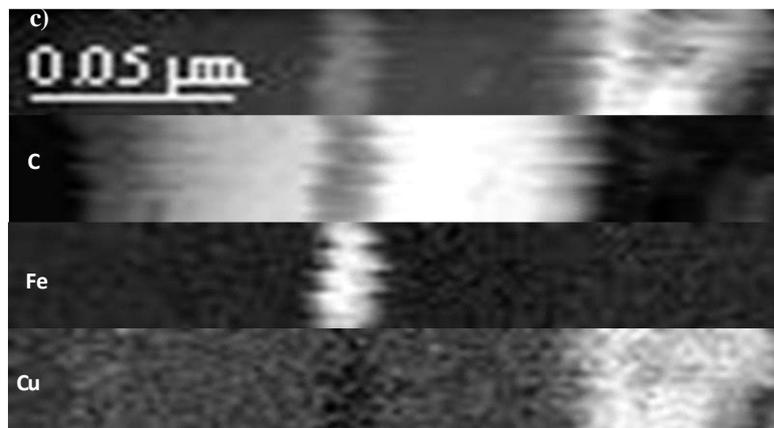
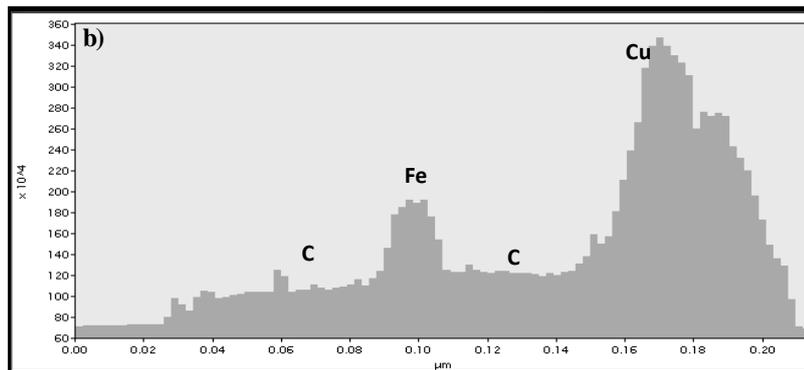
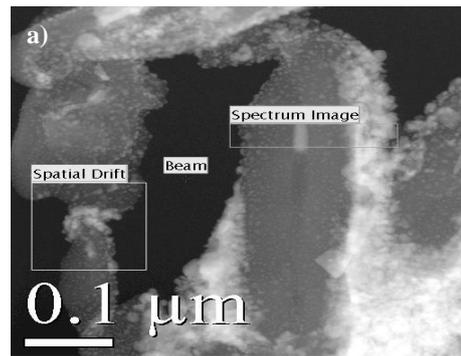


Figura 6.39. Nanocompósito Cu- 2wt% MWCNT. a) Imagem em HAADF mostrando a região estudada na caixa *spectrum image*. b) Perfil composicional e c) mapa dinâmico composicional filtrando a energia do C, Fe e Cu.

6.4.2

Pastilhas produzidas por SPS (spark plasma sintering).

Para a produção deste tipo de pastilhas foram usados os nanocompósitos em pó contendo as diferentes frações em massa dos nanotubos. As amostras foram compactadas e sinterizadas de acordo com a seção 5.3.2. Após a sinterização, as pastilhas foram lixadas e polidas. Uma imagem da pastilha sinterizada se apresenta na figura 6.40.

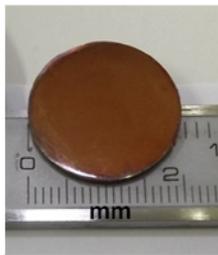


Figura 6.40 Imagem da pastilha após sinterização por SPS.

Para determinar as condições de sinterização foram feitos inicialmente ensaios a 550, 600 e 650 °C usando uma pressão de compactação de 50 MPa para o cobre sem nanotubos. As amostras foram analisadas por FIB para determinar porosidade interna assim como tamanho de grão. Os resultados são apresentados na figura 6.41.

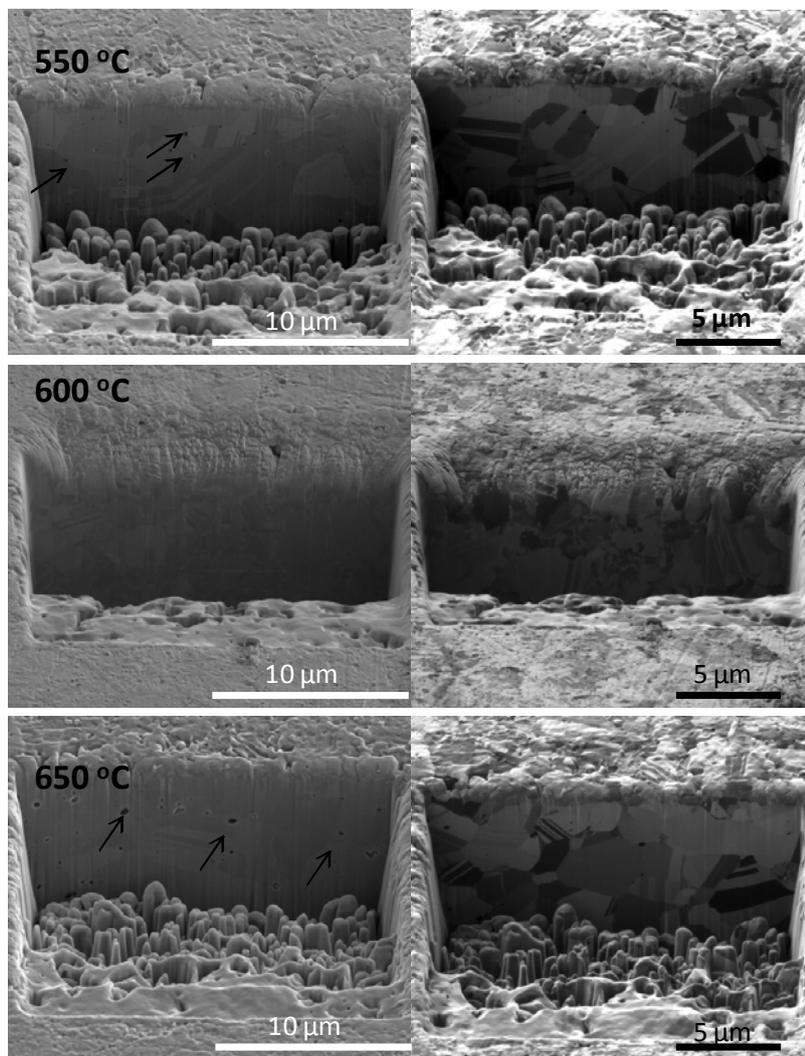


Figura 6.41. Imagens das amostras de cobre puro sinterizadas por SPS em diferentes condições de temperatura usando pressão de 50 MPa com tempo de

sinterização de 5 min. Imagens da esquerda são obtidas por feixe de elétrons. Imagens da direita são obtidas por feixe de íons de gálio.

Das imagens por elétrons da figura 6.41 pode se observar que com a preparação por FIB foi detectada porosidade isolada após o processo de sinterização. Pelas imagens com íons são revelados os grãos de cobre com seus respectivos contornos. Para a condição de 600 °C não foi vista porosidade na região analisada, assim como foi a condição em que o tamanho de grão do cobre foi menor e mais homogêneo, o que indicaria que a difusão pelos contornos de grão foi maior nessa condição. Cabe ressaltar que as 3 amostras apresentam um bom grau de consolidação entre os grãos.

Em vista dessas análises prévias as pastilhas dos nanocompósitos foram sinterizadas nas mesmas condições de temperatura e tempo, mas a pressão foi aumentada para 70 MPa, para tentar minimizar a porosidade remanente. Condições similares foram usadas por Kim, K.T. [68] (550°C por 1 minuto aplicando 70MPa, com taxa de aquecimento de 100 K/min.) e K.T. Kim et al. [107] (700 °C por 1 min, 50 MPa e taxa de aquecimento 100 °C/min).

Durante a compactação e sinterização, foram analisadas as curvas de controle do equipamento SPS. Na figura 6.42 é apresentado um exemplo de um gráfico de controle para o nanocompósito com 0,5 % em massa de MWCNTs.

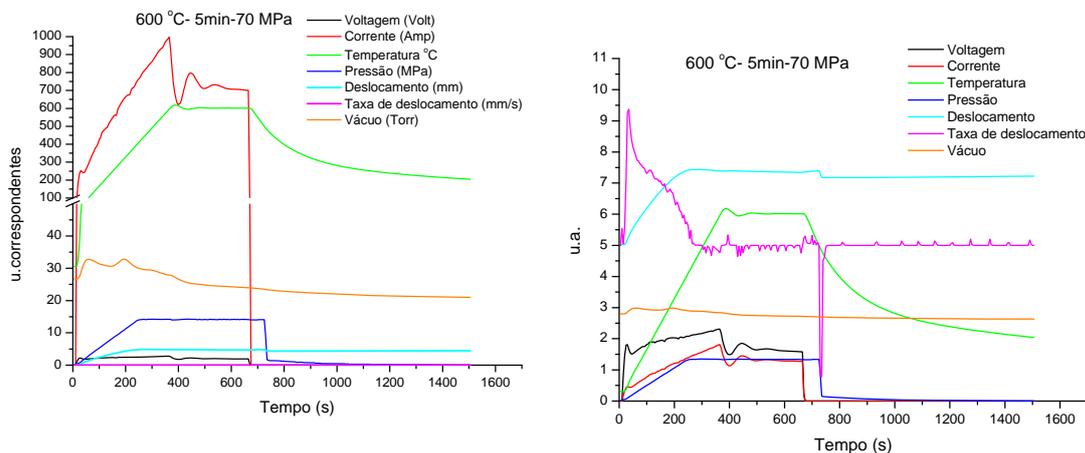


Figura 6.42. Gráficos de controle durante o processo de sinterização. Gráfico da direita visualiza melhor as curvas da corrente, voltagem e taxa de deslocamento.

Dos gráficos da figura 6.42, pode-se observar que são utilizadas altas correntes (700 a 800 A), com pico de até 1000 A. O aquecimento apresenta um comportamento linear obedecendo a taxa programada de 100 °C/min. A temperatura de sinterização se mantém constante, uma vez atingido o patamar de

600°C, assim como a pressão de compactação. Comportamentos similares foram observados para as demais frações volumétricas, assim como para o cobre sem nanotubos de carbono.

Com a finalidade de visualizar melhor os estágios durante a sinterização, foram desenhadas as curvas de taxa de deslocamento com a temperatura em função do tempo. Os resultados são apresentados na figura 6.43.

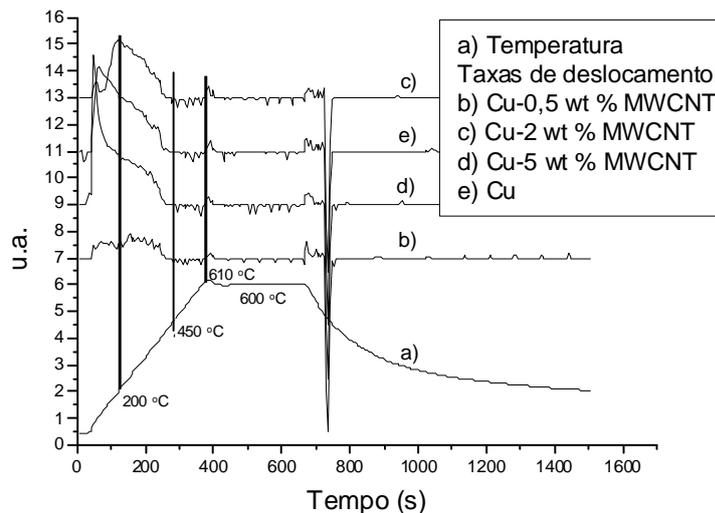


Figura 6.43. Curvas da temperatura e taxa de deslocamento dos materiais sinterizados em função do tempo de sinterização.

Das curvas da figura 6.43 são observados comportamentos similares para todas as amostras assim como a ocorrência de várias etapas. A primeira, corresponde ao rearranjo de grãos de cobre até 200 °C aproximadamente. Uma segunda etapa corresponde ao começo da sinterização a partir de 450 °C (290 segundos) onde são observados picos de contração para todas as amostras. Para a maior temperatura atingida, igual a 610 °C (pico a 400 segundos), começa a ocorrer dilatação da matriz e amostra. Uma vez estabilizada a temperatura em 600 °C, picos de contração são visualizados os quais corresponderiam a fechamento de poros. Etapas similares com arranjo de grãos de cobre entre 100-150 °C e começo da sinterização em estado sólido (230 °C para Cu e 260 °C para Cu-5 vol%) sendo proeminente a 550 °C foram descritos por Guiderdoni et al. [129].

Durante o SPS o pó é aquecido por dois mecanismos: descarga (faíscas-elétricas) entre as partículas e a matriz de grafite, que é aquecida pela corrente pulsada. Zhang Zhaouhi et al. [102] descreveu sumariamente as quatro etapas da

sinterização por SPS: ativação e refinamento do pó, formação de pescoços, crescimento do pescoço e rápida densificação por deformação plástica.

No começo do processo a intensidade da corrente direta é baixa, o efeito de descarga-*spark* entre as partículas de cobre é fraco. Não entanto, a temperatura local de algumas partículas é maior que a média das partículas pelo efeito de descarga-*spark*. As partículas de cobre são ativadas. Pode aparecer uma camada de óxido na superfície das partículas, mas esse é removido por causa do efeito da queda da tensão. O gás ionizado é tirado para fora do pó pelo vácuo. Pode existir erosão na superfície das partículas. Deste modo, as partículas são refinadas e ativadas.

Depois o processo de descarga-*spark* começa a ser mais forte, a temperatura local em algumas partículas aumenta rapidamente e a superfície das partículas tende a ser plana. A força de ligação entre os átomos de cobre é fraca e a difusão desses átomos aumenta. Dessa forma começa a se formar o pescoço nas partículas.

Na terceira etapa os pescoços crescerão pelo efeito de evaporação e condensação. Os pescoços começaram a se tocar formando conexão. Quando duas partículas se conectam, a corrente elétrica vai passar diretamente através delas e o efeito de descarga-*spark* se interrompe. A alta densidade de corrente elétrica passando pelo pescoço estreito resultará em maior aquecimento pelo efeito Joule convertendo-se assim no principal efeito de aquecimento. Desta maneira o sólido aumenta rapidamente sua densificação. Finalmente a densificação por deformação plástica começa quando é aplicada pressão até quando começa o resfriamento. Ao aplicar pressão e temperatura ao mesmo tempo a densidade aumenta.

Inicialmente foi medida a densidade das pastilhas. Os resultados são apresentados na tabela 6.6.

Tabela 6.6. Densidade das pastilhas por SPS.

Fração em massa (%)	Fração volumétrica (%)	Densidade teórica das pastilhas (g/cm ³)	Densidade experimental das pastilhas (g/cm ³)	Densidade relativa (%)
0	0	8,80	8.70 ±0.03	98,8
0,5	2	8,76	8.60 ±0.06	98,8
2	8,1	8,67	7,40 ±0.02	97,6
5	20,3	8,48	7.90 ±0.01	94,0

Dos valores da tabela 6.6 se observa que nenhuma das amostras atingiu uma densidade relativa maior a 99%. Com o aumento da fração volumétrica de nanotubos a porosidade aumenta. Resultados similares foram publicados por Kim, K.T. [68].

As pastilhas foram analisadas por difração de raios X para verificar as fases presentes. Os resultados são apresentados na figura 6.44.

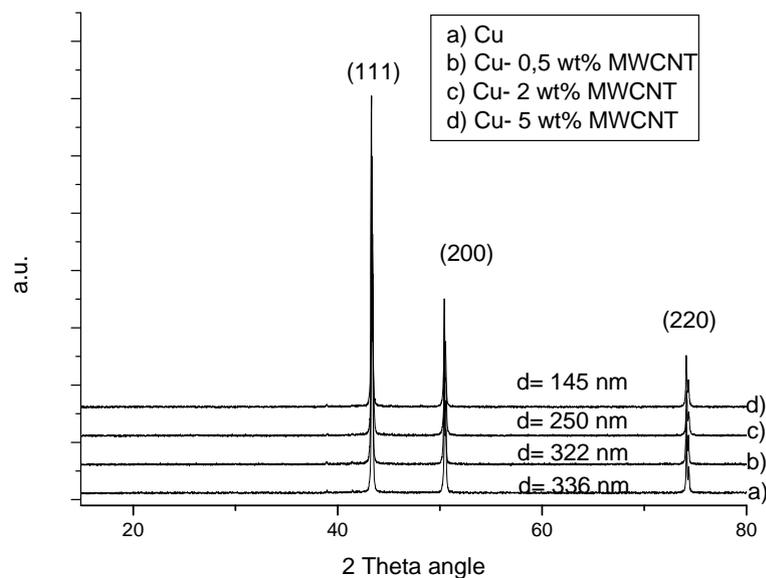


Figura 6.44. Difratoograma de raios X para o cobre e os nanocompósitos Cu-MWCNT sinterizados por SPS.

Na figura 6.44 pode-se observar que todos os picos correspondem aos planos do cobre metálico. Não foi detectado o pico principal correspondente aos nanotubos de carbono ($2\theta = 26,1^\circ$) nas três amostras contendo MWCNTs, da mesma forma como foi apresentado na figura 6.29. Ajustando os espectros pelo método de Rietveld foi determinado o tamanho de cristalito. Observa-se claramente que para a maior fração em massa dos MWCNTs o tamanho de cristalito diminui, o que sugere que os nanotubos atuam como barreiras que impedem o crescimento de grão.

Durante a preparação das amostras para MET, foi somente usado FIB. Foram analisados aspectos como porosidade remanente e tamanho de grão (figura 6.45). Em todos os casos foi detectada porosidade, assim como tamanho de grão na ordem de 100 nm – 2 μ m e presença de maclas de recozimento. Alguns exemplos são apresentados na figura 6.45.

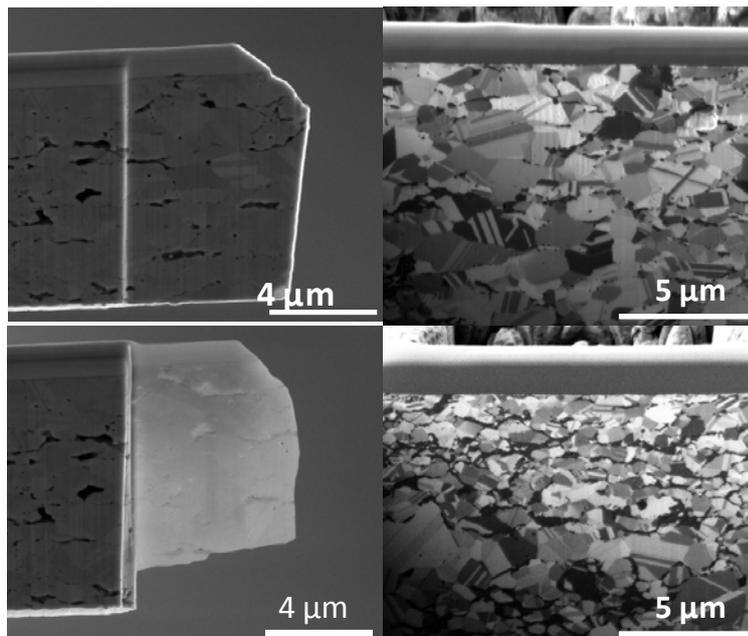


Figura 6.45. Imagens em MEV usando elétrons secundários (esquerda) e feixe de íons de gálio (direita). As amostras correspondem a 5 wt% MWCNT (acima) e 0,5 wt% MWCNT abaixo.

Das imagens por feixe de íons foi determinado o tamanho de grão das amostras. Os resultados foram: $0,32 \pm 0,04 \mu\text{m}$; $0,26 \pm 0,04 \mu\text{m}$ e $0,17 \pm 0,06 \mu\text{m}$ para as amostras contendo 0,5; 2 e 5 wt% MWCNTs respectivamente. Os dados são comparáveis com os calculados por difração de raios X da figura 6.44.

Foi realizado um mapeamento elemental usando SEM-EDS da lamela preparada para TEM. Os resultados são apresentados na figura 6.46.

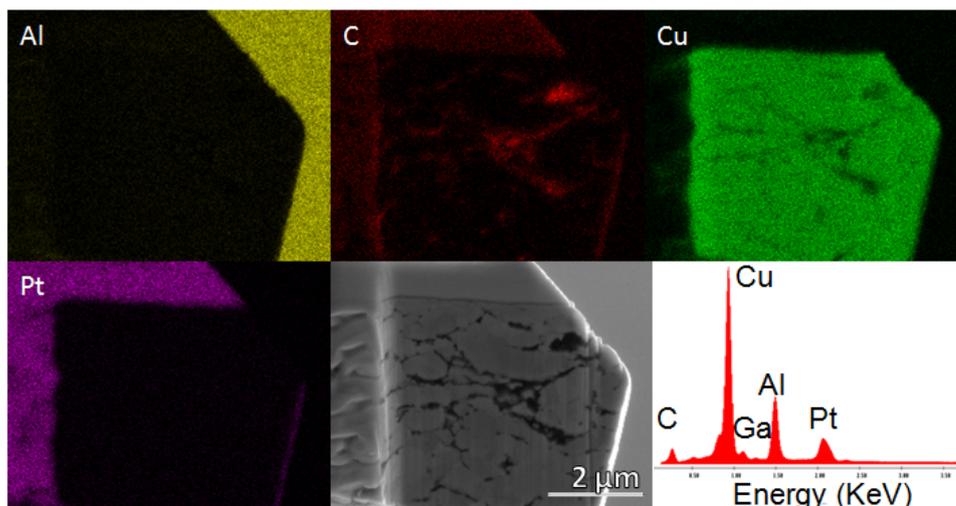


Figura 6.46. Mapeamento elemental usando EDS da lamela preparada para TEM por FIB. Amostra Cu-5 wt% MWCNT.

Foram detectados cobre e carbono como elementos principais. O carbono é localizado de forma aglomerada nas regiões da amostra que apresentam maior

porosidade. A platina é detectada visto que é utilizada na preparação por FIB e o alumínio corresponde ao suporte do microscópio onde a amostra é inserida.

A mesma região foi analisada usando TEM-STEM, e verificou-se a presença de carbono entre os contornos de grão do cobre como pode ser observado nas figuras 6.47 (a) e (b). A matriz de cobre apresenta boa sinterização entre os grãos, onde é visível a presença de campos de deformação e discordâncias, assim como maclas de recozimento (figura 6.47c). Os padrões de difração nas áreas correspondentes indicam a presença de cobre metálico e grafite.

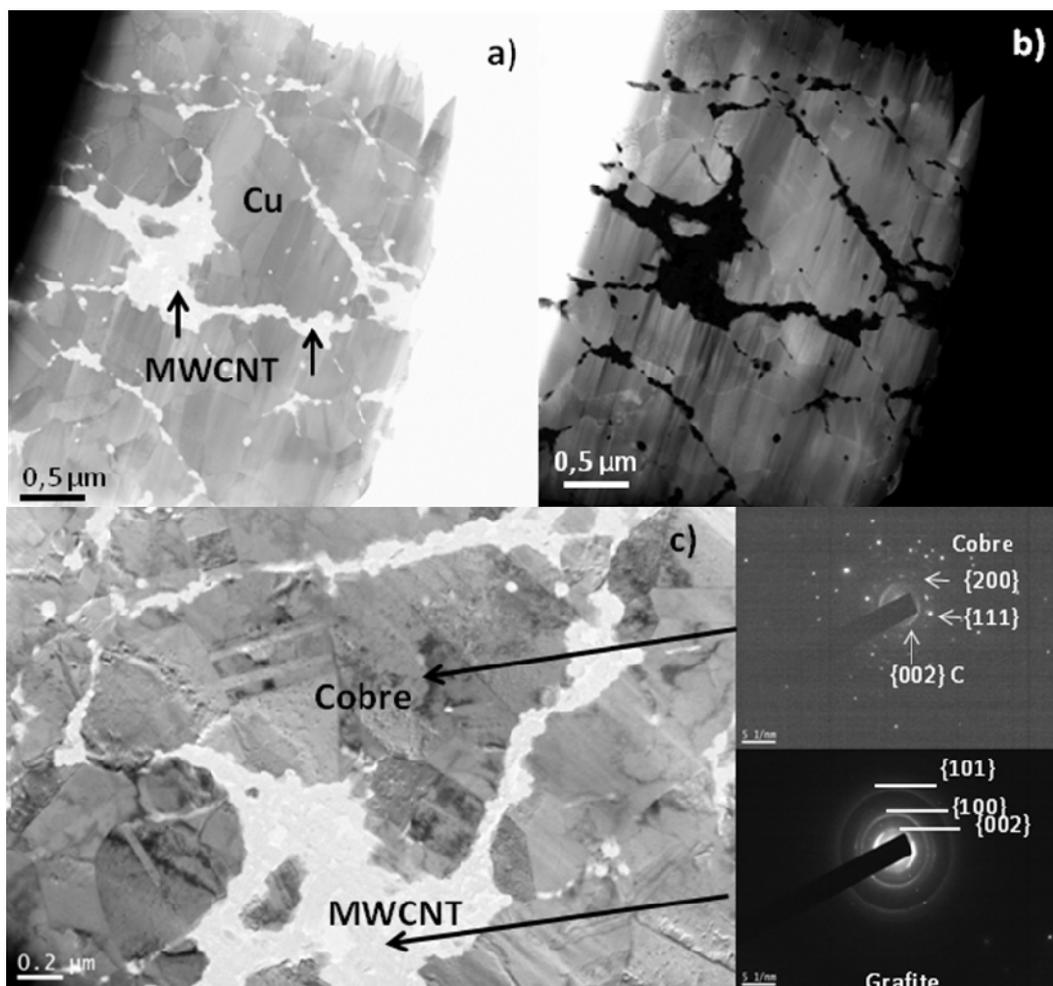


Figura 6.47. Amostra Cu- 5% wt% MWCNT. a) e b) Imagens em TEM-STEM em campo claro em HAADF respectivamente, mostram a diferença de contraste entre o carbono e o cobre. c) Imagem em campo claro com os correspondentes padrões de difração na área do cobre e do carbono.

Analisando o carbono presente entre os contornos, aparentemente são CNT aglomerados, com muitos defeitos como destruição nas paredes e vestígios de amorfização e grafitação, como pode ser visualizado na figura 6.48.

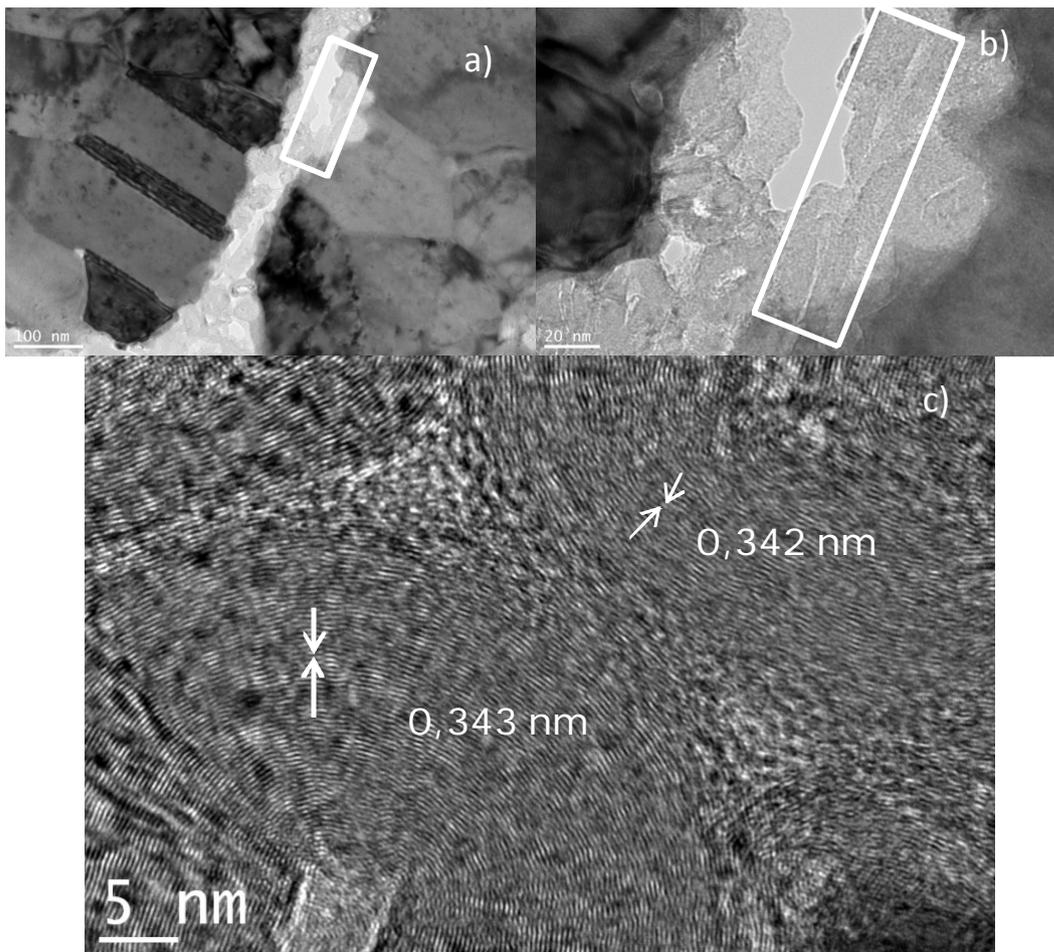


Figura 6.48. Amostra Cu-5 wt% MWCNT analisada no Jeol 2100 a 200 kV. a) Imagem em campo claro observando o carbono entre os contornos de grão da matriz de cobre. b) Imagem em campo claro de um nanotubo parcialmente quebrado. c) Imagem em alta resolução HRTEM de nanotubos grafitizados em contato. Observa-se uma camada de carbono amorfo entre eles.

Durante a análise foi procurado algum vestígio que indicasse a existência de nanotubos trans-granulares ou inter-granulares individuais e compridos já que tudo indica que eles foram massivamente segregados para os contornos de grão do cobre. Usando o contraste Z em HAADF foram encontradas regiões onde se tem indícios dessa presença de MWCNTs que não sofreram dano, como pode se ver nas imagens da figura 6.49.

A imagem 6.49a mostra a presença de um grande aglomerado de carbono (contraste branco) com grãos de cobre em volta. Na mesma região analisada por STEM, especialmente HAADF, é identificada a possível presença de um nanotubo que não sofreu dano estrutural nos contornos de grão da matriz, como é visualizado nas imagens da figura 6.49 (c) e (d).

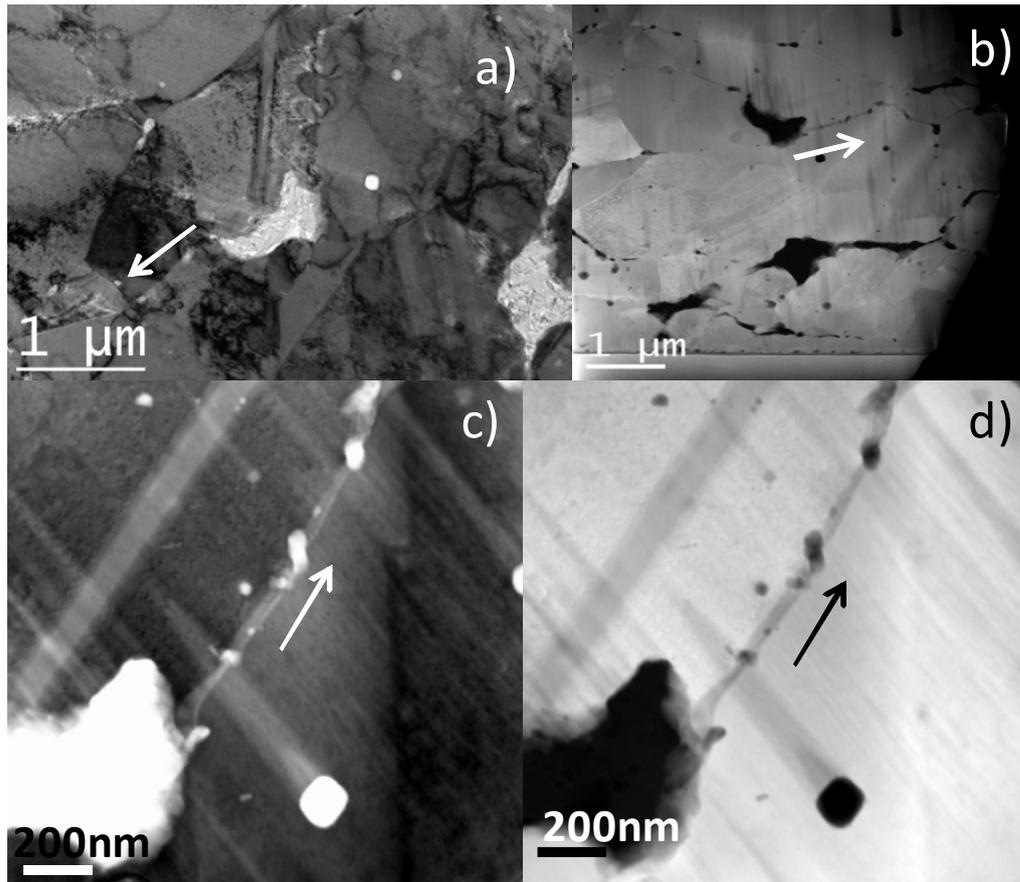


Figura 6.49. a). Imagem em campo claro em TEM convencional no Jeol 2100 a 200 kV. b) Imagem em STEM-HAADF da amostra geral a um baixo aumento. c) e d) par campo claro STEM-BF e STEM-HAADF mostrando um nanotubo de aproximadamente 50 nm de diâmetro entre os contornos. As setas em cada imagem correspondem a mesma região analisada mostrando a direção que segue o nanotubo dentro da matriz de cobre.

Na figura 6.50 são apresentadas imagens por TEM da matriz de cobre fazendo ênfase nos seus contornos de grão. Bom grau de sinterização entre os grãos foi observado. Nas imagens a) e b) é mostrado a grande presença de discordâncias e falhas de empilhamento produto da deformação plástica durante a sinterização. A figura 6.50 c) corresponde a uma imagem em alta resolução por STEM-HAADF onde é observado com detalhe as posições atômicas dos átomos de cobre. Possível deformação na rede cristalina foi vista nos planos atômicos do cobre, decorrente do processo de sinterização. No entanto, deve se considerar deformações presentes durante a preparação da amostra por FIB.

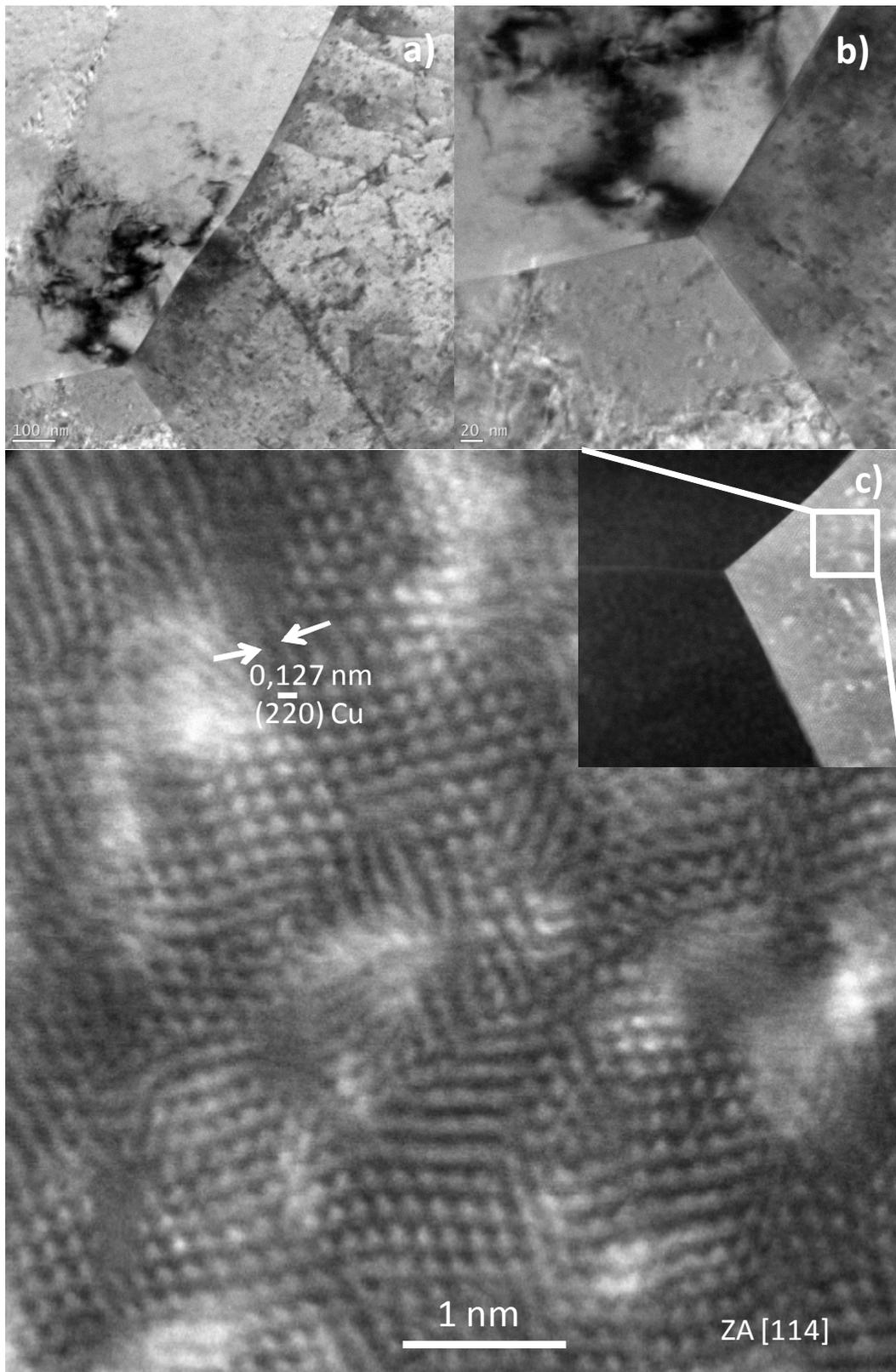


Figura 6.50. Amostra Cu-5wt% MWCNT analisada no FEI-Titan a 300 kV. a) e b) Imagens em campo claro dos grãos da matriz de cobre. Alta presença de discordâncias e falhas de empilhamento é observada. c) Imagem em alta resolução por STEM-HAADF observando as reais posições atômicas do cobre.

As amostras para TEM foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Um resultado característico se apresenta na figura 6.51

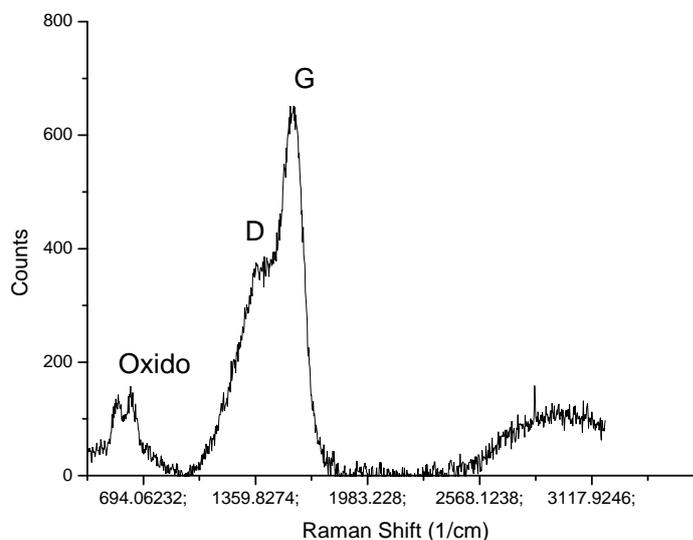


Figura 6.51. Espectro Raman da amostra Cu-0,5 wt% MWCNT sinterizada por SPS.

Da figura 6.51 pode se ver que não é bem definida a banda D nem G'. O espectro corresponde para um tipo de amostra grafítizada. Pela largura e superposição dos picos, a amostra teria presença de carbono amorfo, como posteriormente foi confirmado pela análise por EELS.

Caracterização por EFTEM e STEM-EELS.

Devido à análise espectroscópica por EELS apresentar melhores resultados quando comparada com EDS, especialmente para materiais leves como o carbono, a mesma região da figura 6.49 foi analisada. Inicialmente foi feito o espectro usando STEM-EELS na região onde estaria o nanotubo. Os resultados mostram duas regiões na linha onde foi feita a varredura (*linha spectrum image* na figura 6.52a). Na região com contraste mais claro não foi detectado carbono (figura 6.52b superior), enquanto na região com contraste mais escuro foi detectado carbono (figura 6.52b inferior). Ao se comparar com os padrões do atlas, indicaria que corresponde a carbono grafítico [128]. A não detecção de carbono no espectro superior não indicaria necessariamente que não exista. Neste caso, o nanotubo poderia estar imerso dentro do cobre. Além disso, como é apresentado no espectro da figura 6.53b, foi detectado carbono grafítico, que corresponde à região mais clara do grande aglomerado, de onde sai o nanotubo (mesmo contraste).

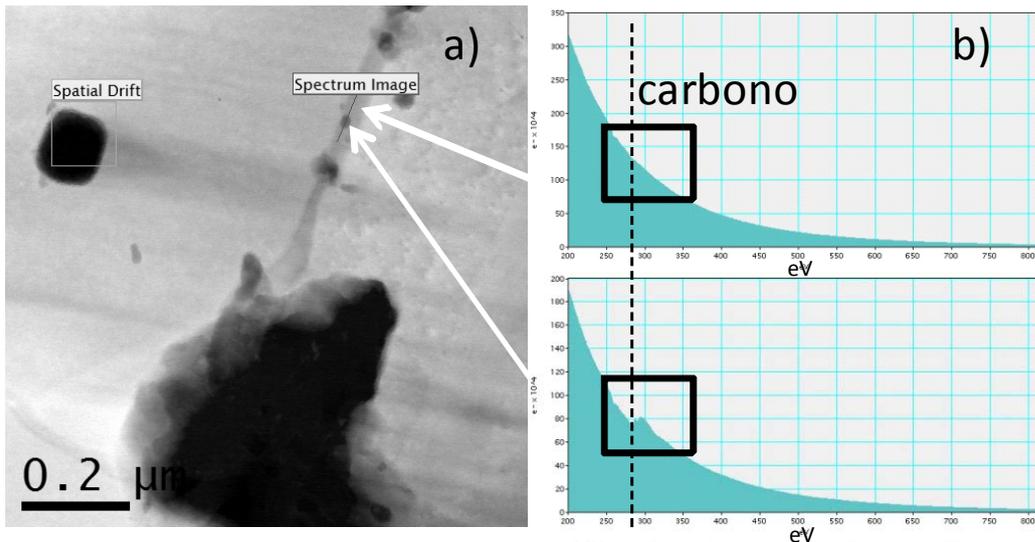


Figura 6.52. Caracterização STEM-EELS no Jeol 2100 a 200 kV. a) Imagem em STEM, mostrando a região onde foi feita a análise (linha *spectrum image*). b) Espectros EELS de duas regiões seguidas fazendo ênfase no pico do carbono.

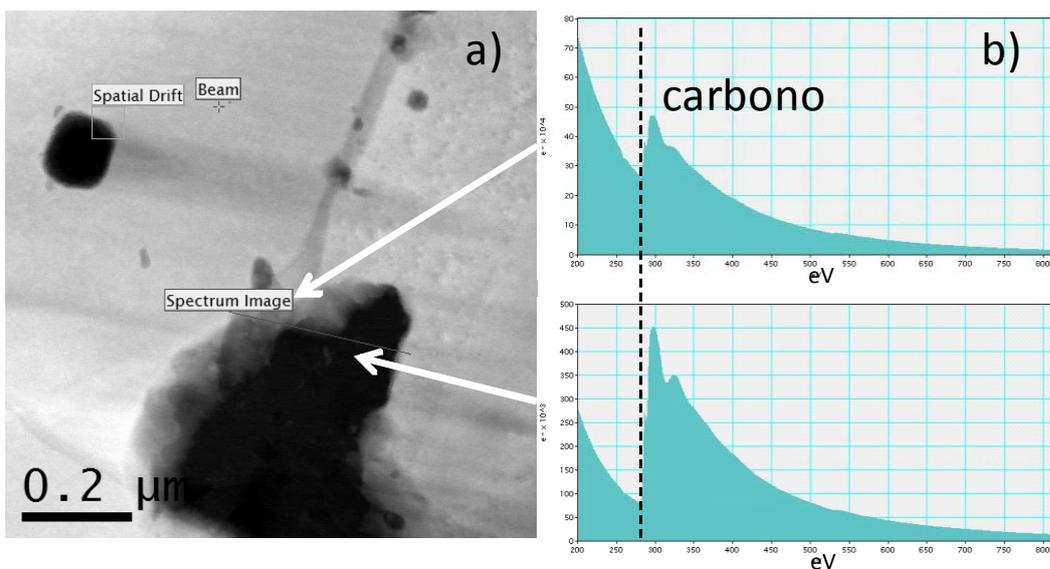


Figura 6.53. Caracterização STEM-EELS no Jeol 2100 a 200 kV. a) Imagem em STEM, mostrando a região onde foi feita a análise (linha *spectrum image*). b) Espectros EELS de duas regiões seguidas (esquerda mais clara, direita mais escura), fazendo ênfase no pico do carbono.

A figura 6.53a corresponde à mesma região da figura 6.52. As regiões analisadas correspondem ao aglomerado de carbono (linha *spectrum image*). Ao comparar os espectros EELS da região mais clara (figura 6.53 (b) superior) e da região mais escura (figura 6.53 (b) inferior) com os padrões do atlas, indicaria a presença de carbono grafítico e carbono amorfo respectivamente. Filtrando as

energias dos elementos respectivos foi feito um mapeamento elementar por EFTEM (figura 6.54).

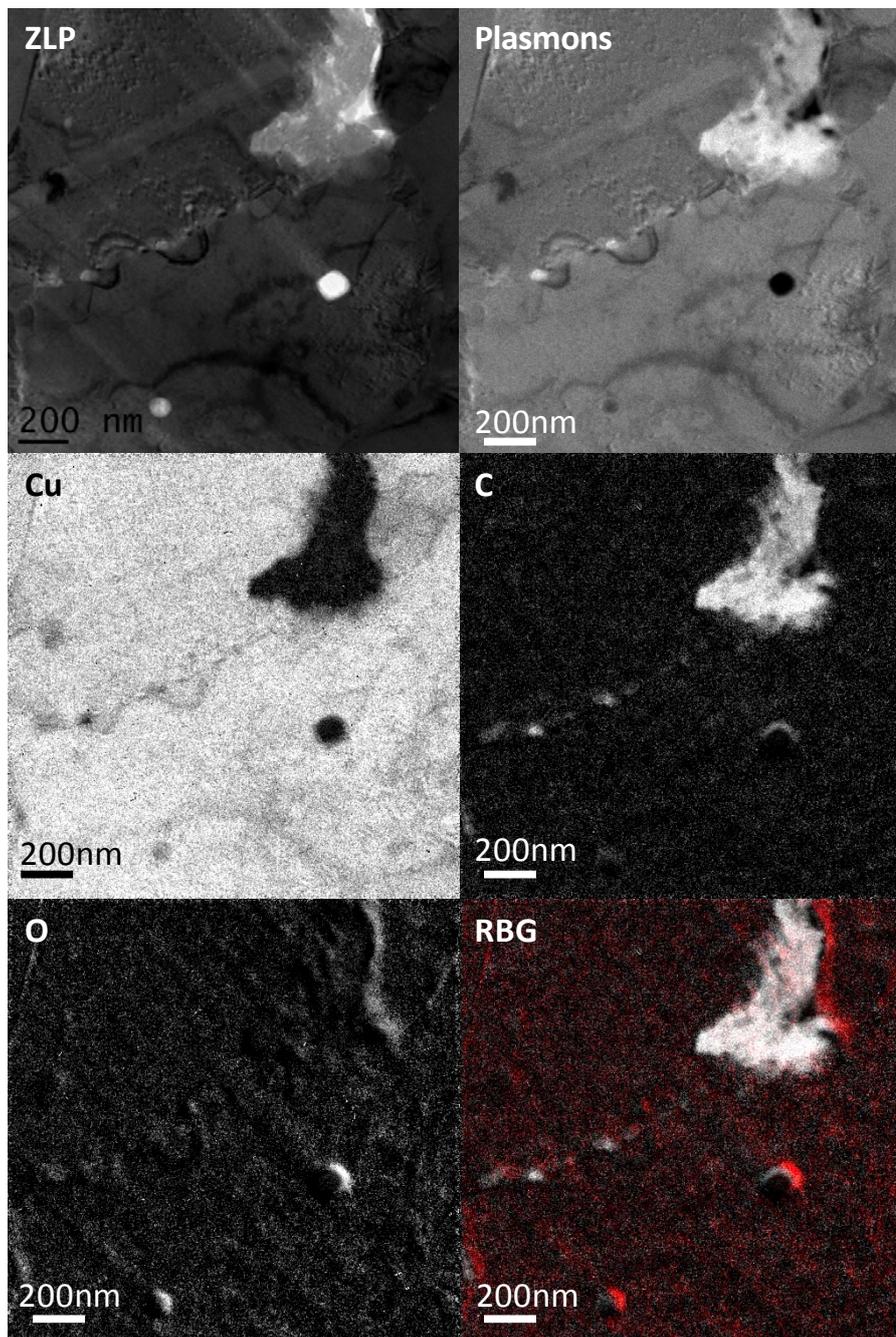


Figura 6.54. Mapeamento elementar por EFTEM mostrando as imagens de perda zero de energia (ZLP), plasmons, mapa do cobre, carbono, oxigênio e sobreposição das imagens anteriores (imagem RGB).

Nas imagens de figura 6.54 pode se visualizar melhor o contraste apresentado, usando as imagens do ZLP e plasmons. Especialmente esta última por ser bastante sensível a focalização. O mapeamento elementar mostra bem

definidas as regiões onde está o carbono. Uma pequena camada de oxigênio foi detectada perto dos aglomerados de carbono.

Dos métodos usados para a produção de pastilhas cabe destacar que com a compactação a frio e sinterização convencional foram obtidas pastilhas com maior grau de porosidade. Os nanotubos apareceram melhor dispersos apesar da detecção de alguns aglomerados. A preparação das amostras para TEM pode influenciar a caracterização, pois foi visto ao longo deste trabalho que ao se utilizar o método convencional de preparação das amostras, foi difícil encontrar os MWCNTs, possivelmente por serem arrancados nas etapas de polimento, lixamento e desbaste micromecânico. Tanto pelo método convencional de sinterização como SPS foi visto que com o incremento da fração volumétrica de MWCNTs é mais difícil atingir uma total densificação do material. Os nanotubos atuam como barreiras para o crescimento do grão da matriz. Ainda que observada heterogeneidade no tamanho de grão, os métodos usados atingiram tamanhos médios menores que um micrometro. A interface Cu-C analisada por HRTEM e EELS confirmam uma interface forte e indicam a presença de cobre metálico.

Uma observação importante neste trabalho, e até agora não reportada na sinterização deste tipo de material usando SPS, foi a segregação em grandes proporções de CNTs nos contornos de grão da matriz. Foi demonstrado por TEM, STEM- EELS que ocorreu grande dano estrutural, existindo claros indícios de grafitização e amorfização de CNT. É confirmado que a segregação ocorreu durante o processo de sinterização, pois conforme pode ser observado nas imagens da figura 6.22, nesse estágio da síntese do pó os CNT mantiveram sua integridade estrutural.

Acredita-se que o ocorrido é devido ao fato de o cobre e o carbono não se misturarem (solubilidade máxima do carbono de 0,02 at% a 1200K), embora tenha sido reportado a formação de solução sólida Cu-C em ligas diluídas com carbono [130, 131], assim como um efeito conhecido como eletro-migração. Eletro-migração é o transporte do material causado pelo movimento gradual de íons em um condutor, devido à transferência de momento entre os elétrons condutores e difusão de átomos do metal. O efeito é importante em aplicações nas quais altas densidades de corrente são utilizadas [132].

Durante a sinterização foi aplicada corrente elétrica da ordem de 800 – 1000 A, o que incrementaria a força motriz para que os íons de cobre mudem de posição, ocorrendo difusão massiva.

Além disso, durante o processo de sinterização ocorre uma etapa de fechamento de poros criando tensões, devido também à diferença de coeficientes de expansão térmica entre Cu e C. Ao aplicar altas intensidades de corrente, os poros da matriz poderiam sumir, reaparecer ou mudar de forma, criando um processo dinâmico, como foi relatado por Z. Suo [132]. Esse processo dinâmico nos poros incrementaria a difusão, tendo em vista que ela ocorre por lugares preferenciais onde tem alta energia interfacial, principalmente nos contornos de grão e por movimento de lacunas ou poros formados. Imagens de microestruturas similares foram reportadas por Hansang Kwon [133] em matriz de Al, mas os autores não detalharam esse efeito.

Estudos mais aprofundados devem ser feitos sobre este fenômeno uma vez que é desconhecido atualmente o efeito da corrente elétrica em possíveis danos na interface C-Cu. Este fato também foi relatado também por Ulbrand [134], que trabalhou com nanocompósitos de Cu com nanofibras de carbono.

6.5

Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de dureza e módulo de elasticidade foram avaliadas usando nanoindentação. Curvas de dureza e módulo de elasticidade foram desenhadas em função da profundidade de contato. Exemplos desse tipo de curvas são apresentados na figura 6.55.

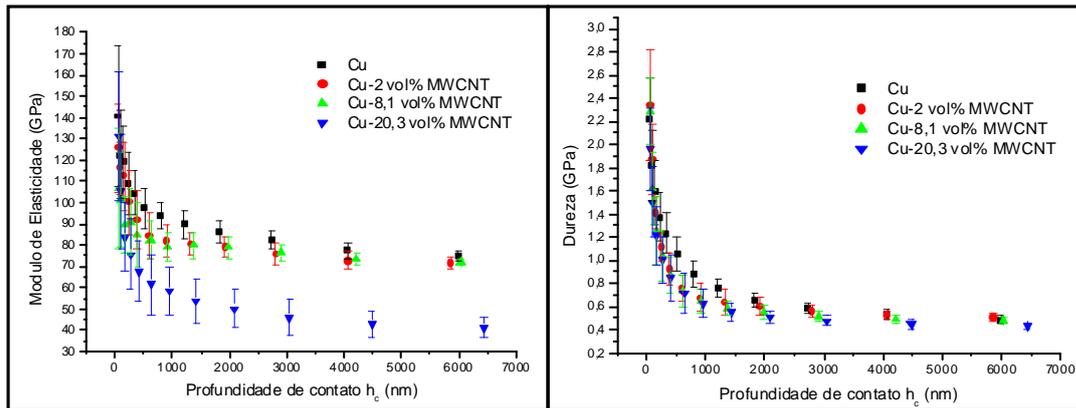


Figura 6.55. Curvas de modulo de elasticidade reduzido (GPa) e dureza (GPa) em função da profundidade de contato para as amostras produzidas por sinterização convencional.

Das curvas de carregamento e descarregamento durante a nanoindentação são calculados os dados de modulo de elasticidade reduzido e dureza, segundo o método de Oliver-Phar explicado na seção 4.4. Nas curvas observamos que na parte esquerda existe um comportamento decrescente, até atingir uma profundidade onde a curva estabiliza. Este decrescimento é conhecido como ISE (Indentation Size Effect) o qual é inerente ao equipamento usado e à prova.

A influencia da fração volumétrica (ou massa) dos MWCNTs nas propriedades anteriormente mencionadas é apresentada nas figuras 6.56 e 6.57.

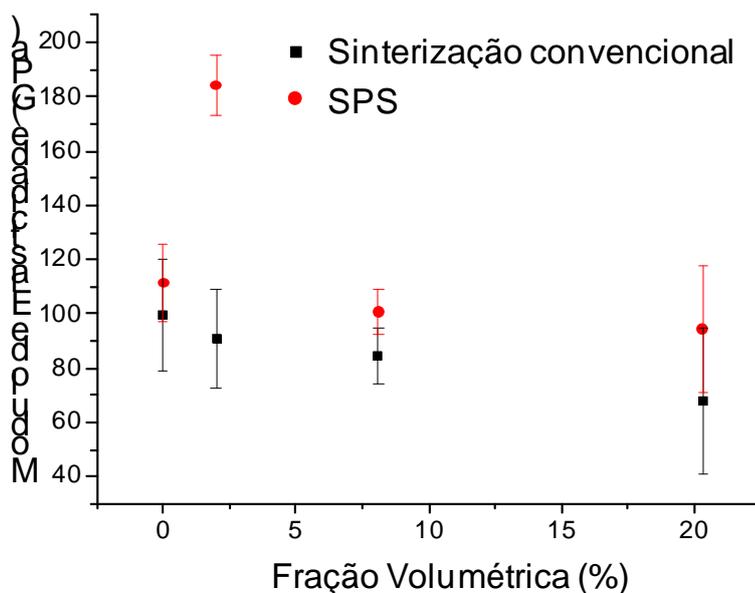


Figura 6.56. Modulo de elasticidade vs fração volumétrica dos MWCNTs.

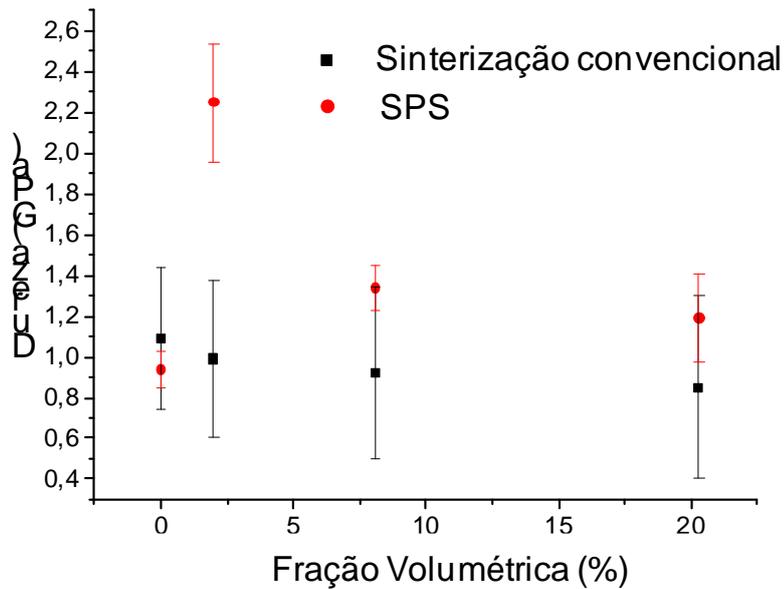


Figura 6.57. Dureza vs fração volumétrica dos MWCNTs.

Da figura 6.56 pode se observar que as amostras produzidas por SPS apresentam maior módulo de elasticidade que as produzidas por sinterização convencional. Na amostra produzida por SPS contendo 2 vol% MWCNTs (0,5 wt%) se observou um incremento no modulo de elasticidade de 65,5 % comparado com o cobre sem nanotubos. Já para frações volumétricas de 8,1 e 20,3 % os resultados foram similares ou ainda menores que os do cobre sem nanotubos.

Os resultados experimentais foram comparados com os resultados teóricos obtidos do modelo *shear lag* [135]. Esse modelo envolve transferência de carga desde a matriz até o reforço por esforço cortante interfacial. Deve se ressaltar que esse modelo não tem em conta os efeitos de porosidade. O modelo segue as seguintes equações:

$$E_c = V_f E_f (1 - (\tanh(ns))/(ns)) + (1 - V_f) E_m \quad (6-1)$$

onde, E_c é o módulo de elasticidade do nanocompósito, V_f é a fração volumétrica dos nanotubos de carbono, E_f é o módulo de elasticidade dos nanotubos (1000 GPa), s é a razão de aspecto dos MWCNTs ($s=100$ para MWCNTs, e $s=500$ para SWCNTs), E_m é o modulo de elasticidade da matriz (cobre =130 GPa) e n é um fator de eficiência dado pela seguinte equação:

$$n = (2E_m / (E_f(1 + \nu_m) \ln(1/V_f)))^{(1/2)} \quad (6-2)$$

onde, ν_m é o coeficiente de *Poisson* para o cobre (0,33). De acordo com o modelo *shear lag* os nanocompósitos apresentariam um módulo de elasticidade de 147 GPa usando uma fração volumétrica de 2% MWCNTs; 198 GPa usando uma fração volumétrica de 8,1% MWCNTs e de 301 GPa usando uma fração volumétrica de 20,3%. Comparados estes valores teóricos com os experimentais, somente o nanocompósito com 2 vol% MWCNT atingiu e ainda superou num 20% o valor teórico calculado.

Da figura 6.57 pode se notar que os resultados são similares aos da figura 6.56. A dureza foi maior para as amostras por SPS, especialmente para a amostra contendo 2 vol% MWCNTs (0,5 wt%), que apresentou um incremento de 139% na dureza. Nas amostras por sinterização convencional se observa valores similares da dureza, mas o desvio padrão é maior. Os resultados obtidos por SPS em similares condições são superiores aos reportados por K.T. Kim et al. [107] que obtiveram uma dureza para o cobre sem nanotubos de 0,57 GPa e de 1,11 e 1,75 GPa para frações volumétrica de 5 e 10 vol% respectivamente.

Os valores obtidos poderiam indicar que frações volumétricas superiores a 2% (0,5% em massa) teriam um efeito negativo nas propriedades do material, já que os nanotubos tendem a se aglomerar. Resultados reportados por J.P. Tu et al [11] e Kim. K.T et al [68] indicam que as melhores propriedades são obtidas quando é incorporada uma fração volumétrica de 12% (2% em massa) de MWCNTs.

No entanto, deve ser considerado que pelos dois processos não se atinge densidades relativas superiores a 99%. Além disso, as fortes segregações dos nanotubos nos contornos de grão atuam como uma fase fraca, com propriedades bem menores, por exemplo, dureza de 0,54 GPa.

O aumento das propriedades mecânicas poderia ser explicado pelos seguintes efeitos [135]:

- O incremento da resistência em metais é maior quando o reforço é pequeno e finamente disperso como é o caso dos CNTs.
- Durante o processamento, a diferença dos coeficientes de expansão térmica entre matriz e CNTs leva a formação de arranjos de discordâncias na interface, provocando endurecimento da matriz.

- Discordâncias de Orowan. O movimento de discordâncias é dificultado pelos CNTs o que leva a aumentar o limite de escoamento.

- Refinamento de grão devido à presença dos nanotubos que limitam o crescimento de grão.

6.6 Propriedades de transporte elétrico.

Foi caracterizada a resistividade das amostras em função da fração volumétrica dos nanotubos de carbono como se descreveu na seção 5.5. Os resultados são apresentados nas figuras 6.58 e 6.59.

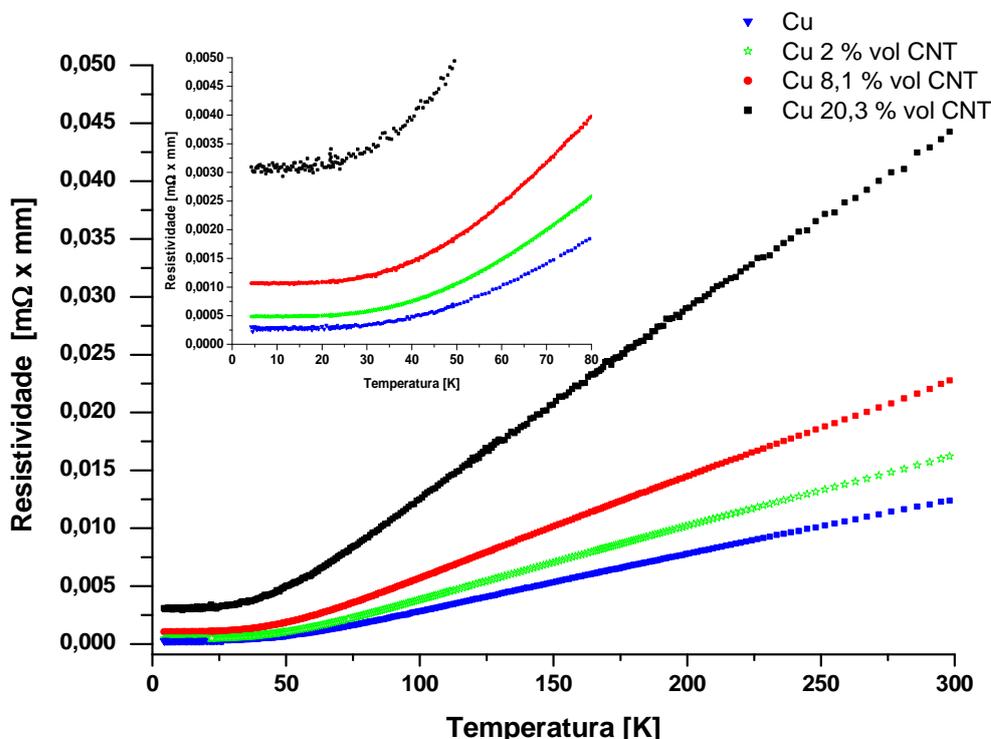


Figura 6.58. Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras produzidas por SPS contendo as diferentes frações volumétricas dos MWCNTs.

Tabela 6.7 Valores da resistividade elétrica (R.E.) a 80 K e 298 K para as amostras sinterizadas por SPS.

Vol (%) MWCNT	R.E Ω-m 80 K	R.E Ω-m 293 K
0	$1,55 \times 10^{-9}$	$12,38 \times 10^{-9}$
2	$2,13 \times 10^{-9}$	$16,22 \times 10^{-9}$
8,1	$3,37 \times 10^{-9}$	$22,46 \times 10^{-9}$
20,3	$7,92 \times 10^{-9}$	$44,25 \times 10^{-9}$

Da figura 6.57 e tabela 6.7 se conclui que presença de aglomerados de carbono nos contornos aumenta a resistividade elétrica do material. Ao aumentar a fração em massa ou volumétrica dos CNT, cresce a resistividade elétrica. No entanto os valores obtidos são próximos aos valores do cobre eletrolítico livre de oxigênio.

Quando os elétrons são conduzidos através de um metal, eles interagem com centros de espalhamento, como imperfeições na rede cristalina, impurezas, etc. O espalhamento produz energia térmica incrementando a vibração dos átomos aumentando a resistividade. Deve se levar em conta que, ao diminuir o tamanho de grão, aumenta o número de interfaces, criando maiores centros de espalhamento. Estudos feitos por Lei Lu et al [136] indicam que a presença de grande quantidade de contornos de maclas coerentes conduz a uma extra baixa resistividade elétrica, favorecendo a condutividade com melhora das propriedades mecânicas.

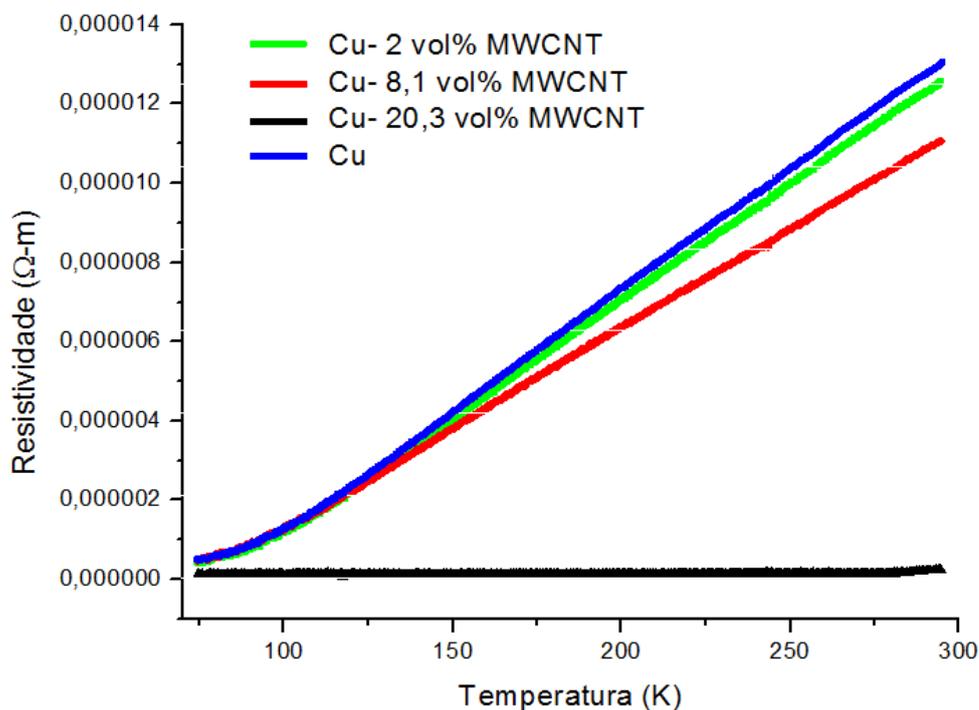


Figura 6.59. Resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras produzidas por sinterização convencional contendo as diferentes frações volumétricas dos MWCNTs.

Tabela 6.8 Valores da resistividade elétrica (R.E.) a 80 K e 298 K para as amostras produzidas por sinterização convencional.

Vol (%) MWCNT	R.E Ω -m 80 K	R.E Ω -m 293 K
0	$6,84 \times 10^{-7}$	$1,30 \times 10^{-5}$
2	$5,92 \times 10^{-7}$	$1,23 \times 10^{-5}$
8,1	$5,57 \times 10^{-7}$	$1,10 \times 10^{-5}$
20,3	$1,05 \times 10^{-7}$	$2,50 \times 10^{-7}$

Da figura 6.58 e tabela 6.8 se observa um comportamento contrário ao obtido pela sinterização usando SPS. Com a sinterização convencional, o aumento da fração volumétrica ou em massa de nanotubos diminuiu a resistividade elétrica dos nanocompósitos comparada com o cobre sem nanotubos produzido nas mesmas condições.

Os melhores resultados foram obtidos para a amostra contendo 20,3 vol% (5 % em massa) onde se teve uma redução da resistividade elétrica de 83% a 80 K e de duas ordens de grandeza (98%) a temperatura ambiente, comparado com o cobre sem nanotubos. Os resultados observados permitem concluir que a presença dos nanotubos diminuiu a resistividade elétrica do nanocompósito o qual é interessante, pois os CNTs superaram de alguma forma o efeito da porosidade nas pastilhas sinterizadas. Essa diminuição da resistividade elétrica poderia ser explicada pela distribuição dos nanotubos dentro do material onde estariam formando um tipo de rede, subministrando uma interconexão elétrica para a redução da resistividade.

Vários fatores devem ser considerados para o aumento da resistividade elétrica: a propriedade elétrica dos CNT é dependente de mudanças estruturais causadas pelo tratamento químico. Quando ligações sp^3 são formadas no carbono, a conjugação π responsável pela condutividade elétrica sofre um distúrbio parcial [45].

Ainda que os CNTs possuam alta condutividade elétrica, sua incorporação no cobre cria uma grande região interfacial entre eles e a matriz resultando em espalhamento de elétrons. Com o aumento da fração de CNTs a quantidade de defeitos como poros e clusters de CNTs aumenta. Este fato combinado com deformações na matriz ao redor dos CNTs atua como barreiras para o movimento dos elétrons como foi descrito por Yi Feng et al. [89].