

Maria Isabel Ramos Navarro

**Estudo Microestrutural/Analítico da Produção de
Nanocompósitos CuNi-Al₂O₃: da síntese de Nanopartículas
a Consolidação Termomecânica em fitas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Guillermo Solórzano-Naranjo

Coorientador: Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

Rio de Janeiro

Março de 2018



Maria Isabel Ramos Navarro

**Estudo Microestrutural/Analítico da Produção de
Nanocompósitos CuNi-Al₂O₃: da síntese de Nanopartículas
a Consolidação Termomecânica em fitas**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Guillermo Solórzano-Naranjo

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Eduardo Brocchi

Coorientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

Prof. Fathi Darwish

UFF

Prof. Valdir da Veiga Junior

IME

Prof. José Brant de Campos

UERJ

Dra. Sandra Landi

INMETRO

Marcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de Março de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Maria Isabel Ramos Navarro

Gradou-se em Engenharia Química na Universidad Nacional (Manizales- Colômbia) em 2010, e concluiu o mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, na PUC (Rio de Janeiro - Brasil) em 2011.

Iniciou seu Doutorado na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2013, no Departamento de Engenharia Química e de Materiais tendo participado do Programa de Doutorado Sanduíche na RWTH- Aachen, Alemanha.

Ficha Catalográfica

Ramos Navarro, Maria Isabel

Estudo microestrutural/analítico da produção de nanocompósitos CuNi-Al₂O₃: da síntese de nanopartículas a consolidação termomecânica em fitas / Maria Isabel Ramos Navarro; orientador: Guillermo Solórzano-Naranjo ; co-orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi. – 2018.

131 f.: il. color. 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de Materiais – Teses. 2. Engenharia Química – Teses. 3. Nanocompósitos metal-cerâmicos. 4. Reforços cerâmicos. 5. Laminação a frio. 6. Recristalização. 7. Evolução estrutural. I. Solórzano, Guillermo. II. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

A Teresita e Héctor, por ser a luz dos meus olhos e a força de todos os meus dias.

Ao Du, por ter me ensinado a viver e ser minha mais bonita lembrança.

Agradecimentos

Após 7 anos no Rio de Janeiro, na PUC, concluo uma das etapas mais importantes em minha vida, etapa de construção pessoal e profissional. Tornando-se impossível descrever neste curto espaço toda a gratidão que sinto pelas pessoas e entidades que contribuíram no decorrer da pesquisa, por isto, para cada um de vocês, meu mais sincero, carinhoso e breve agradecimento:

Ao meu orientador, o professor Guillermo, muito obrigada por ter me recebido na metade do caminho e com atitude crítica, em relação à ciência, ter me ensinado o quanto é importante o planejamento e objetivos de pesquisa. Teu apoio constante nas horas difíceis, juntamente com o direcionamento me corrigiu inúmeras vezes. Hoje teus ensinamentos estão plasmados no meu trabalho e em muitas das minhas rotinas pessoais.

Ao meu co-orientador, o professor Eduardo (*Du*), muito obrigada pela tua constante disposição, pela enorme confiança depositada e principalmente por me permitir crescer. Tua honestidade, carisma, abertura e fiabilidade, fizeram que meu carinho por ti seja infinito. Te admiro muito por enxergar o mundo de forma diferente e por conseguir ver as pessoas como um conjunto, hoje sou melhor pessoa graças a ti.

Ao meu co-orientador Alemão, o prof. Joachim Mayer, muito obrigada por me permitir trabalhar no GFE, pelo trato paciente e carinhoso, e por não permitir que o idioma seja uma barreira. No GFE me senti tão cálida como si estivesse no Rio de Janeiro, embora as temperaturas do verão nunca superassem os 20°C. *Danke schön*, Prof. Mayer!

Um agradecimento especial ao GFE e as pessoas deste laboratório, especialmente a Ke Ran. A Ke, além de me auxiliar nas análises me proporcionou todo o necessário para uma doce estadia em Aachen. Meu muito obrigado também ao Sebastian, pelo treinamento no microscópio e pelas análises de microscopia. A Matina e o Kevin pela preparação de amostras no FIB. Ao ERC em Jülich-Alemanha pelo acesso ao centro de microscopia e principalmente ao uso do Microscópio eletrônico de transmissão, Titan.

Ao INMETRO, pelo fácil acesso aos microscópios de varredura (FIB) e transmissão (Titan), principalmente a Sandra Landi, Bráulio Archanjo, Senna e

Gerônimo, pela assistência nas medidas e auxílio nas interpretações de dados. Tive muita sorte encontrar no caminho pessoas tão atenciosas e competentes quanto vocês.

Ao professor Jose Brand e o Vitor Ramos da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, e principalmente ao Laboratório Multiusuário de Nanofabricação e Caracterização de Nanomateriais, NANO FAB, pelo acesso ao microscópio de varredura e pelo auxílio nas medidas.

Ao Prof. Yutao Xing da Universidade Federal Fluminense, UFF, pelo acesso ao microscópio de transmissão e as análises.

Ao Laboratório LMTT da PUC e principalmente ao Asafe, por todo o auxílio prestado.

Ao Laboratório Multiusuário de Nanotecnologia (LabNano) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (CBPF/MCTI) pelo acesso ao Microscópio Eletrônico de Transmissão e principalmente ao professor André Pinto (*in memoriam*).

Um agradecimento especial e carinhoso aos meus colegas, familiares e amigos. Amigos e família, sempre foram minha maior fonte de inspiração e orgulho. As palavras ficam curtas para expressar minha gratidão por cada um de vocês. No doutorado tive muita sorte de compartilhar o mesmo laboratório com a Dr. e amiga a Natasha S. Natasha, muito obrigado pelo suporte em todos os momentos, pelos ensinamentos e correções, você é uma ótima profissional e sobre tudo uma grande amiga. A PUC também me trouxe de volta a Eliana, sem ela tudo teria sido mais difícil, meu carinho por você é infinito *hija*. Eli, as noites sem dormir um dia serão compensadas. A Lorena, Nata Sarasty e Migdalia, sempre estiveram do meu lado, embora nem sempre estivéssemos no mesmo lugar, vocês são os anjos da minha vida. Neste agradecimento não podia faltar, Edwin e Heler, vocês me proporcionaram o verão mais feliz da minha vida, e tudo o necessário para fazer de Aachen um lugar que lembrarei por sempre. A amizade de vocês é um tesouro!

Desde o fundo do meu coração agradeço aos meus pais, a Gabrielita, o Andrés e a Miriam C, o amor de vocês sempre me acompanhou e incentivou! Obrigada pelo suporte emocional, econômico e, por me dar asas para voar longe. Acordo e durmo pensando em vocês todos os dias da minha vida.

Aos funcionários e professores do DEQM, principalmente a Carmem

Façonha, quem sempre foi muito atenciosa e paciente. A Celia Pereira do CTC, muito obrigada pela ajuda na burocracia para conseguir meu doutorado sanduiche.

À PUC-Rio, ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento outorgado para a realização de meus estudos de doutorado e o programa de doutorado-sanduiche no exterior (PDSE).

E por último e não menos importante, meu mais sincero agradecimento aos brasileiros honestos que pagam seus impostos, concluo esta etapa graças a vocês!!

Resumo

Ramos Navarro, Maria Isabel; Solorzano Guillermo (Orientador); Brocchi Eduardo (Coorientador). **Estudo Microestrutural/Analítico da Produção de Nanocompósitos CuNi-Al₂O₃: da síntese de Nanopartículas a Consolidação Termomecânica em fitas.** Rio de Janeiro, 2018.133p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a evolução microestrutural de dois tipos de nanocompósitos metal/cerâmico: Cu-10%Ni-1%Al₂O₃ (Cu-rich) e Ni-10%Cu-1%Al₂O₃ (Ni-rich) consolidadas em forma de fitas. A obtenção de nanopartículas precursoras às fitas se deu por uma rota química, (que compreende a decomposição térmica de nitratos metálicos, originando óxidos coformados (CuO-NiO-Al₂O₃), seguido da redução seletiva destes por hidrogênio). O pó constituído de nanopartículas metálicas CuNi de 20nm a 100nm, com dispersão de nanopartículas ainda mais finas de Al₂O₃, foi submetido a pressão uniaxial a frio, em forma de pastilhas, e posteriormente sinterizado por 30 minutos. As pastilhas foram laminadas a frio com redução de espessura em 40, 60 e 80%. As fitas assim produzidas foram recozidas a 600°C nas amostras Cu-rich e a 900°C nas Ni-rich, durante 5, 30 e 300 minutos, gerando diferentes estados microestruturais em virtude de fenômenos de recuperação, recristalização e crescimento de grão, na presença do Al₂O₃ na matriz metálica. O estudo detalhado da evolução microestrutural foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura, Feixe de Íons Focalizado e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), nos modos convencional e transmissão varredura (STEM), e em alta resolução (HRTEM). Tanto no MEV como no MET/STEM análises composicionais foram sistematicamente conduzidas por espectroscopia de dispersão de energia característica de raios x (EDXS). A preparação das amostras para MEV foi realizada por métodos metalográficos convencionais e também submetidas a polimento por feixe de íons no instrumento MEV/FIB, quando necessário. As amostras transparentes ao feixe de elétrons para MET foram preparadas por métodos eletrolíticos convencionais e seletivos como o denominado jato duplo, assim como por feixe de íons no instrumento de precisão (PIPS) e em regiões específicas selecionadas extraíndo lamelas através do FIB. Foi observado que as partículas cerâmicas não se dispersam homogeneamente na matriz metálica policristalina, mas se auto segregam em finos aglomerados seguindo o sentido da laminação e servindo

como sítios preferenciais para a nucleação heterogênea de novos grãos, durante o fenômeno de recristalização no recozimento. Observa-se que nos lugares que o Al_2O_3 está presente o tamanho de grão, TG, é bem menor quando comparado com os lugares em ausência de Al_2O_3 . De fato, observou-se sistematicamente que, principalmente nas amostras com alto grão de deformação ocorreram recristalização e crescimento de grão, gerando microestruturas bastante heterogêneas em quanto ao tamanho de grão, dando lugar a regiões da mostra com TG variando de 10nm a 100nm e regiões vizinhas na amostra com TG entre 1 μm e 10 μm . Medidas de microdureza comprovaram que as nanopartículas de Al_2O_3 agem como eficiente reforço, pois aumentou em até 100% a dureza do material, quando comparado ao mesmo sem Al_2O_3 .

Palavras-chave

Nanocompósitos metal-cerâmicos; reforços cerâmicos; laminação a frio; recristalização; evolução estrutural; caracterização MET.

Abstract

Ramos Navarro. Maria Isabel; Solorzano (Advisor). Brocchi Eduardo (Coadvisor.) **Microstructural/Analytical Study of the Production of CuNi-Al₂O₃ Nanocomposites: from Nanoparticles Synthesis to Thermomechanical Processing Into Ribbons.** Rio de Janeiro, 2018. 133p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work it is evaluated the microstructural evolution of two types of metal/ceramic nanocomposites, Cu-10%wt%Ni-1%Al₂O₃ (Cu-rich) and Ni-10Cu-1%Al₂O₃ (Ni-rich), consolidated in ribbons. Initially, the precursor nanoparticles were obtained by a chemical route synthesis based on the thermal decomposition of Cu and Ni metal nitrates solution, as it generates co-formed oxides (CuO-NiO-Al₂O₃). This material was selectively reduced by hydrogen in order to produce the nanocomposites. The CuNi matrix with particle size of about 20-100 nm containing a dispersion of even finer Al₂O₃ was uniaxially cold pressed into pellets and then aggregated by heating for 30 minutes. The treated pellets were cold rolled aiming a thickness reduction of 40, 60 and 80%. The produced ribbons were then annealed at 600°C for Cu-rich samples and at 900°C for Ni-rich samples for periods of 5, 30 and 300 minutes. This step has produced different microstructural states due to phenomena of recovery, recrystallization and grain growth. The microstructural analysis was performed by Scanning Electron Microscopy (MEV), Focused Ion Beam (FIB), and Transmission Electron Microscopy (MET). All of the studies included the conventional and scanning (STEM) modes and high resolution (HRTEM). Particularly, the SEM and TEM / STEM compositional analyzes were conducted by x-ray energy dispersive spectroscopy (EDXS). The preparation of the samples for MEV was performed by conventional metallography, if required, the samples were subject to ion beam polishing in the MEV / FIB instrument. Electron transparent samples were prepared by conventional double jet electropolishing of thin foils, ion milling in precision instrument (PIPS) as well as selected lamellae prepared by Focus Ion Beam (FIB). These studies indicate that the ceramic particles are not homogeneously disperse in the polycrystalline metal matrix, but they self-segregate in fine agglomerates following the direction of the cold rolled, and serve as preferential sites for the heterogeneous nucleation of new grains, due to recrystallization phenomenon, during annealing. It has also been observed that in the regions with the presence of Al₂O₃ the grain size of the nanoparticles is smaller. Actually, in the samples with high grain of deformation, recrystallization

and grain growth occurred, generating highly heterogeneous size for the microstructures (range about 50nm to 10um). Microhardness measurements have showed that Al_2O_3 is a good reinforcement, as it increased the hardness of the material by up to 100% when compared with the same material without Al_2O_3 .

Keywords

Metal-ceramic Nanocomposites; Ceramic Reinforcements; Cold Rolled; Recrystallization; Structural Evolution; MET Characterization.

Sumário

1	Introdução	24
1.1	Escopo da tese	26
2	Revisão Bibliográfica	28
2.1	Fundamentos dos nanocompósitos	28
2.2	Métodos de Sínteses de nanocompósitos	31
2.2.1	Métodos de sínteses de nanocompósitos (MMNC)	32
2.2.1.1	Métodos de sínteses de nanocompósitos CuNi/Al ₂ O ₃	34
2.3	Mecanismos de endurecimento em sistemas metálicos.	37
2.4	Transformações induzidas pelo recozimento de sistemas metálicos deformados plasticamente.	41
2.5	Métodos de caracterização de Nanoestruturas	43
2.5.1	Difração de raios X	44
2.5.2	Microscopia Electronica de Varredura	44
2.5.3	Microscopia Eletronica de Transmissão	45
3	Procedimento experimental	49
3.1	Sínteses química de nanopartículas de CuNi/Al ₂ O ₃	49
3.2	Compactação do pó em forma de pastilha	50
3.3	Laminação de pastilhas em fitas	52
3.4	Análise termogravimétrico dos nanocompósitos	53
3.5	Caracterização estrutural dos nanocompositos produzidos	53
3.5.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	53
3.5.2	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	54
3.5.3	Preparação de amostras	55
3.5.3.1	Preparação de amostras para microscopia eletrônica de Varredura	55
3.5.3.2	Preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão	56
3.6	Medidas de microdureza	57
4	Resultados e discussão	59
4.1	Evolução microestrutural dos nanocompósitos: Cu-rich (Cu-10%Ni-1%Al ₂ O ₃) e Ni-rich (Ni-10%Cu-1%Al ₂ O ₃)	59
4.1.1	Caracterização do nanocompósito Cu-rich na forma de pastilha	60
4.1.2	Evolução microestrutural do compósito Cu-rich após diferentes graus de laminação a frio (LF).	63
4.1.2.1	Amostra Cu-rich LF 40%	63

4.1.2.2	Amostra Cu-rich LF 60%	68
4.1.2.3	Amostra Cu-rich LF 80%	70
4.1.3	Caracterização microestrutural da amostra Ni-rich	91
4.1.3.1	Caracterização do nanocomposito Ni-rich na forma de pastilha (como sinterizada)	91
4.1.3.2	Amostra Ni-rich LF 40%	93
4.1.3.3	Amostra Ni-rich LF 60%	94
4.1.3.4	Amostra Ni-rich LF 80%	95
4.2	Medidas de microdureza	107
4.3	Análise da evolução microestrutural dos nanocompósitos Cu-rich e Ni-rich	110
4.3.1	Evolução microestrutural das pastilhas	110
4.3.2	Evolução microestrutural das fitas	111
4.3.3	Mecanismos de endurecimento nos nanocompósitos	114
4.3.4	Microestrutura e danos associados à preparação das amostras Cu-rich e Ni-rich para MET	116
5	Conclusões	121
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	123
6	Referências bibliográficas	125
	Apêndice	131

Lista de figuras

Figura 2-1 Nanocompósitos com diferentes tipos de reforços adaptado de [8] [9]	29
Figura 2-2 Representação esquemática da fabricação de nanomateriais, top-down e bottom-up, adaptada de [13]	32
Figura 2-3 Imagem em microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma amostra de cobre deformada plasticamente a temperatura ambiente em vários níveis tomada de [38]	38
Figura 2-4 Esquema do movimento de uma discordância no encontro de um contorno de grão, tomado de [39]	39
Figura 2-5 a) Esquema das deformações da rede por tração impostas por átomos; b) átomos de impureza menores em relação a uma discordância tomado de [39]	39
Figura 2-6 a) Esquema das deformações compressivas impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo de menor tamanho b) Possíveis localizações de átomos de impureza maiores em relação a discordância tomado de [39]	40
Figura 2-7 Diagrama esquemático ilustrando as etapas durante a nucleação,recristalização e crescimento de grão, adaptado de [40]	42
Figura 2-8 Esquema dos feixes coletados para formação da imagem (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) campo escuro centrado.	46
Figura 2-9 Exemplos de Padrões de Moiré (a) translacionais, (b) rotacionais e (c) translacionais somados a rotacionais. [41]	47
Figura 2-10 Configuração dos detectores utilizados no modo STEM tomado de [41]	48
Figura 3-1 Etapas do processo de síntese.	49
Figura 3-2 Esquema da dissociação de nitratos em óxidos	50
Figura 3-3 Esquema da linha experimental utilizada para as reduções com H ₂	50
Figura 3-4 Esquema da compactação uniaxial a frio para a formação das pastilhas.	51
Figura 3-5 Esquema do processamento termomecânico das pastilhas em fitas.	52
Figura 3-6 Diagrama do pre-desbaste mecânico	56
Figura 4-1 Imagens em STEM campo claro das nanopartículas depois da redução em H ₂ . (a) Cu-rich. (b) Ni-rich. Imagem tomada de [7].	

Microscópio Jeol JEM 2100F (200kV)	59
Figura 4-2 Imagem da pastilha fraturada via MEV-FEG, do compósito Cu-rich, mostrando os pescoços de sinterização sinalados pela seta em vermelho e, partículas de tamanho nanométrico. Microscópio MEV-FEG JSM 7000	61
Figura 4-3 Imagem de íons secundários do (a) plano da pastilha Cu-rich mostrando a distribuição heterogênea dos grãos; (b) magnificação da área selecionada em amarelo mostrando os grãos menores; (c) magnificação da área em vermelho mostrando grãos maiores. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga ⁺ .	62
Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.	62
Figura 4-4 Imagem MET do nanocompósito Cu-rich na forma de pastilha (a)par campo claro, (b) campo escuro, com o respectivo padrão de difração, mostrando um grão totalmente desenvolvido com franjas de espessura, algumas partículas dispersas dentro do grão e, alguns defeitos nanometricos. Amostra preparada por PIPS. Microscópio Jeol JEM 2100F (200KV).	63
Figura 4-5 Compósito Cu-rich LF40% a) diagrama de laminação; (b) imagem de íons secundários após 5min; c)30 min; e d) 300 min de tratamento térmico a 600°C. Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga ⁺ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.	65
Figura 4-6 (a) Imagem de íons secundários mostrando um drástico <i>channeling</i> entre os grãos grandes e pequenos; (b) imagem de elétrons secundários. (c), (d), (e), (f), Mapeamento elementar EDXS do compósito Cu-rich LF 40% TT de 300 min. Amostra preparada com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga ⁺ .	66
Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.	66
Figura 4-7 Imagem de íons secundários do nanocompósito Cu-rich LF40% TT 300 min, imagens obtidas com íons diferentes a) com íons de Ga ⁺ b) íons de He c) Íons de Ne. Amostra preparada com metalografia convencional e polimento final com o respectivo gás (Ga, He e Ne). Microscópio Orion.	67
Para explicação vide o texto acima.	67
Figura 4-8 Imagem de íons secundários do compósito Cu-rich L60% com TT de a) 30min, mostrando a diferença significativa entre os tamanhos de grão; e (b)300 min, apresentando crescimento do grão em torno aos grãos menores. Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga ⁺ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.	68
Figura 4-9 Micrografia da fratura via MEV do compósito Cu-rich L60% com TT 300 min. Os pontos vermelhos indicam porosidade e as setas	

em amarelo apontam os planos de clivagem.

Microscópio MEV-FEG JSM 7100FT. 69

Figura 4-10 MEV do plano do compósito Cu-rich L 60% com TT 300 min.

mostra preparada por Ataque Químico com peróxido de hidrogênio amoniacal. Destaque em vermelho dos contornos de grão.

Microscópio MEV-FEG JSM 7100FT. 70

Figura 4-11 (a) Imagem de íons secundários mostrando os grãos deformados

do compósito Cu-rich L 80% sem tratamento térmico; (b) imagem de íons secundários da região da Figura 4-11 (a) correspondente ao mapeamento elementar; (c), (d), (e) e (f) Mapeamento elementar EDXS.

Amostra preparada por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

72

Figura 4-12 Imagem de íons secundários da evolução microestrutural do compósito Cu-rich LF 80% a) sem tratamento térmico, após a) 5min

c) 30min e d) 300 min de tratamento térmico. Amostras preparadas por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ .

Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

73

Figura 4-13 Imagem de íons secundários da amostra Cu-rich L 80% com TT de 5 min. As setas amarelas apontam para grãos pequenos e as setas

vermelhas para grãos maiores, ilustrando a heterogeneidade da recristalização.

Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

75

Figura 4-14 Imagem de íons secundários da seção transversal da

amostra Cu-rich L80% com TT de 5 min. Em destaque uma trinca ao longo da amostra. Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

75

Figura 4-15 Imagem de MEV-FEG do plano do nanocomposito Cu-rich L80%

com TT de 5 min. Alguns pontos principais são sinalados na imagem, as setas em amarelo (PC) apontam para as partículas cerâmicas, os pontos em verde (M) sinalam uma macla, as setas em laranja (P) mostram um poro, e a letra G um grão. Amostras preparadas com metalografia convencional e ataque químico com peróxido de hidrogênio amoniacal.

Microscópio MEV-FEG JSM 7100F

76

Figura 4-16 Imagem de íons secundários da amostra Cu-rich L 80% com

TT de 30 min. A seta amarela marcada com R, representa uma estrutura totalmente recristalizada com grãos de tamanho entre 100 a 500nm.

A região central desta micrografia, marcado por G, exibe crescimento significativo dos grãos aprox. 10 μm . Amostras preparadas com

metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.	77
Figura 4-17 Imagem de elétrons secundários, MEV-FEG, da amostra Cu-rich L80% com TT 30 min apresentando maclas de recozimento, as setas em amarelo apontam para Al_2O_3 . Amostras preparadas com metalografia convencional e ataque químico com peróxido de hidrogênio amoniacal. Microscópio MEV-FEG JSM 7100FT	77
Figura 4-18 Par campo claro (BF), campo escuro (DF) de MET convencional do compósito Cu-rich L80% com TT 30 min, evidenciando completa recristalização e grãos de tamanho nanométrico. Preparação de amostras por PIPS. Microscópio Jeol 2100.	78
Figura 4-19 Imagens ME do compósito Cu-rich L80% com TT 30 min T a) campo claro com padrão de difração, mostrando um grão em eixo de zona [001]; b) HRTEM do centro do grão com distância interplanar 0.209 nm correspondente aos planos (110) do CuNi. Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300 (300KV).	79
Figura 4-20 STEM do compósito Cu-rich LF 80% com TT de 30 min a) campo claro b) campo escuro c) HAADF, evidenciando partículas de Al_2O_3 alinhadas e mais contrastadas devido ao contraste Z. Amostra preparada por FIB. Microscópio FEI TECNAI.	80
Figura 4-21 STEM EDS da figura 4-20 (c) em vermelho corroborando a presença de Al_2O_3 . Amostra preparada por FIB. Microscópio FEI TECNAI.	80
Figura 4-22 STEM do compósito Curich LF80% TT 30min (a) HAADF evidenciando zonas escuras que sugerem a presença de Al_2O_3 ; (b) BF mostrando grãos heterogêneos. Preparação da amostra por PIPS. Microscópio JEOL ARM.	81
Figura 4-23 Detalhe entre dois grãos da Figura 4-22 (a) em HAADF. Preparação da amostra por PIPS. Microscópio JEOL ARM.	81
Figura 4-24 Amostra Cu-rich LF80% TT de 30 min. (a) Campo claro; (b) HAADF evidenciando Al_2O_3 ao longo do contorno do grão; (c), (d), (e) e (f) Mapeamento dos elementos químicos. Preparação da amostra por PIPS. Microscópio JEOL ARM.	82
Figura 4-25 TEM da amostra Cu-rich L80% com TT de 30 minutos. (a) Baixo aumento em BF com padrão de difração, indexado como CuNi; (b) destaque da região marcada em azul, mostrando o contorno e a partícula facetada; (c) HRTEM da figura (b). Amostra preparada por FIB e afinamento	

final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300@ERC.	83
Figura 4-26 Alta resolução HRTEM, da figura 4-25 (c) marcada em vermelho, destacando os diferentes parâmetros de rede, correspondentes aos planos CuNi e a partícula destacada em amarelo a Al_2O_3 . Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300@ERC.	84
Figura 4-27 HRTEM de outra parte do contorno da figura 4.25 a. Os planos atômicos no quadro em vermelho correspondem ao CuNi. Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300@ERC.	85
Figura 4-28 Imagem de íons secundários da amostra Cu-rich L 80% TT 300 min. A magnificação em amarelo destaca a recristalização secundária, mostrando grãos com diferença de até 100 vezes os grãos menores. Amostra preparada por polimento mecânico e polimento final por íons de Ga^+ . Microscópio FIB-Hélios.	86
Figura 4-29 Imagem MET, par campo claro/campo escuro com seu respectivo padrão de difração, mostrando completa recristalização, grãos heterogêneos e maclas de recozimento. Amostra preparada por PIPS. Microscópio Jeol JEM 2100F.	87
Figura 4-30 HRTEM. Destaque em amarelo e vermelho para partículas de Al_2O_3 . Amostra preparada por FIB Lamela. Microscópio FEI TECNAI.	87
Figura 4-31 Imagem STEM do nanocompósito Cu-rich LF80% TT300 min (a) campo claro (BF) (b) campo escuro (DF) mostrando heterogeneidade no tamanho dos grãos e completa recristalização. Amostra livre de danos. Amostra preparada por PIPS. Microscópio FEI TECNAI.	88
Figura 4-32 Imagens STEM campo claro (BF) do nanocompósito Cu-rich LF80% TT300 min mostrando crescimento de grão onde em (a) observa-se a transição dos contornos de grão; (b) detalhe da movimentação de um contorno de um grão maior consumindo os grãos menores. Amostra preparada por PIPS. Microscópio Jeol JEM 2100F [66].	89
Figura 4-33 Imagem STEM campo claro (BF) do nanocompósito Cu-rich LF80% TT300 min (a) interação de nanopartículas com discordâncias e contornos de grão; (b) danos por bombardeio de íons. Amostra preparada por PIPS. Microscópio Jeol JEM 2100F	89
Figura 4-34 STEM do compósito Cu-rich LF80% com TT de 300 min, (a) Campo claro (BF), (b) campo escuro (DF), (c) Campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), (d) Alta resolução STEM (HRSTEM) com EDXS indicando a presença de Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEI TECNAI.	90

- Figura 4-35 Imagem de íons secundários de FIB do plano da pastilha Ni-rich (a) pastilha Ni-rich mostrando a estrutura heterogênea e (b) magnificação da área selecionada em amarelo mostrando grãos menores (c) magnificação da área em vermelho mostrando grãos grandes e algumas maclas. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 92
- Figura 4-36 Imagem de íons secundários via FIB do compósito Ni-rich LF40% mostrando o efeito *channeling* dos grãos com tratamento térmico (a) de 30min e (b) de 300 min, exibindo crescimento dos grãos. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 93
- Figura 4-37 Imagem de íons secundários via FIB do compósito Ni-rich Lf60% com tratamento térmico (a) de 30min, exibindo crescimento do grão e (b) com TT de 300 min, com grãos ainda maiores. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 94
- Figura 4-38 Imagens de íons secundários via FIB do compósito Ni-rich LF80% comparando os 3 tempos de tratamento térmico. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 95
- Figura 4-39 Imagens de íons secundários via FIB, da seção transversal do compósito Ni-rich LF 80% TT5 minutos. Destacando aglomerado policristalino sinalado com as setas em vermelho e trincas. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 96
- Figura 4-40 Compósito Cu-rich LF 80% com TT 5 min (a) imagem de íons secundários, as setas em vermelho apontam a finas partículas; (b) imagem de elétrons secundários da área em vermelho da figura que foi feito o EDXS; (c) e (d) Mapeamento elementar do Al e O. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 97
- Figura 4-41 Imagens de íons secundários do compósito Ni-rich LF80% com TT 30 min. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650. 98
- Figura 4-42 Imagem MET campo claro com padrão de difração da amostra Ni-rich LF80% com TT de 5 min. As setas em vermelho

apontam para um contraste diferente no sentido da laminação. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	99
Figura 4-43 HRTEM da interface marcada na figura 4-42. As setas em vermelho apontam para um parâmetro de rede diferente quando comparado com o marcado pelas setas amarelas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	100
Figura 4-44 EDXS pontual de diferentes pontos corroborando a diferença entre matriz metálica e partículas cerâmicas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	101
Figura 4-45 HAADF da imagem 4.42. O destaque em amarelo e as setas em vermelho apontam ara aglomerados de Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	101
Figura 4-46 Mapeamento elementar do destaque em laranja, identificando Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	102
Figura 4-47 EDXS pontual corroborando a diferença entre a matriz metálica e partículas cerâmicas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	102
Figura 4-48 Imagens de íons secundários do compósito Ni-rich L80% com TT 300min. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.	103
Figura 4-49 a) Imagem MET campo claro com padrão de difração da amostra Ni-rich L80% com TT de 300 min. b) HRTEM, as setas em vermelho apontam para distancias interplanares provenientes da matriz metálica, já as setas em amarelo apontam para uma partícula de Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEI TECNAI.	104
Figura 4-50 STEM do compósito Ni-rich L 80% com TT de 300 min a) campo claro b) campo escuro c) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), evidenciando aglomerados de AL_2O_3 altamente contrastados devido ao contraste Z. Amostra preparada por FIB. Microscópio FEI TECNAI.	105
Figura 4-51 EDXS pontual da figura 4.48 C. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.	106
Figura 4-52 Imagens STEM do compósito Ni-rich L 80% com TT de 300 min a) campo claro b) campo escuro c) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), grãos livres de danos. Amostra preparada por Tenupol. Microscópio FEI TECNAI.	107
Figura 4-53 Comparativo da Microdurezas HV 0.01, dos nanocompósitos	

com e sem Al ₂ O ₃	108
Figura 4-54 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Cu-rich LF 40%	108
Figura 4-55 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Cu-rich LF60%	109
Figura 4-56 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Cu-rich LF80%	109
Figura 4-57 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Ni-rich LF80%	109
Figura 4-58 Imagem STEM campo claro do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30 min, destacando em vermelho o dano por corte da lamela.	
Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEI TECNAI.	117
Figura 4-59 Imagens MET do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30 min a) campo claro destacando o efeito do sputtering b) magnificação do quadro em branco da figura (a), e em c) correspondente padrão de difração.	
Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio JEOL JEM 1011.	118
Figura 4-60 Mapeamento elementar do Cu e Ni do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30, as setas em vermelho destacam danos que podem ser confundidos com nanopartículas. Preparação da amostra via FIB lamela.	
Microscópio JEOL JEM 1011.	118
Figura 4-61 Imagens MET campo claro do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30 min a) campo claro destacando buracos nanometricos oriundos do afinamento com Íons, b) campo claro destacando amorfização nas bordas e artefatos esféricos. Preparação da amostra via <i>Ion milling</i> . Microscópio FEI TECNAI.	119
Figura 4-62 Imagens STEM do compósito rico em Cu L 80% com TT de 30 min a) campo claro, b) campo escuro e c) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). Preparação da amostra via Tenupol.	
Microscópio FEI TECNAI.	120

Lista de tabelas

Tabela 3-1 Condições das etapas de preparo das amostras.	51
Tabela 3-2 Condições operacionais dos Tratamentos Térmicos em função do grão de laminação.	53
Tabela 3-3 Tipos de Microscópios Usados	54
Tabela 3-4 Tipos de MET Usados	55
Tabela 3-5 Parâmetros usados no PIPS	57

“Education is the most powerful weapon which you can use to change the world”

Nelson Mandela

1

Introdução

Como amplamente conhecido, um compósito é um material formado pela união de dois ou mais componentes combinados de modo a potencializar as características de cada um e garantem a obtenção de propriedades diferenciadas. Quando pelo menos um dos componentes se apresenta na escala nanométrica ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$), são chamados de nanocompósitos.

Os nanocompósitos surgiram como uma alternativa adequada para superar as limitações dos microcompósitos, mas as suas obtenções contemplam desafios relacionados ao controle da composição química e homogeneidade. Por sua vez, estes são reportados como os materiais de última geração por possuírem propriedades não encontradas em compósitos convencionais [1]. A compreensão plena destas propriedades dos nanocompósitos ainda não está completamente esclarecida, pois depende de cada sistema estudado, embora existam estudos que procuram relatar esta evolução [2], fazendo com que o número de publicações sobre nanomateriais, nanotecnologia, nanocompósitos e nanociência tenha incrementado de maneira significativa, nas últimas décadas. Por exemplo, nos últimos 5 anos cerca de 63000 artigos contém a palavra-chave nanocompósitos (Web of Science-ISC, agosto de 2018).

Por outro lado, é importante ressaltar que os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com o tipo de matriz, em três diferentes categorias: nanocompósitos com matriz cerâmica (CMNC), nanocompósitos com matriz metálica (MMNC) e nanocompósitos com matriz polimérica (PMNC). Para qualquer um deles, o método de obtenção dos nanocompósitos está diretamente relacionado com a estrutura e homogeneidade desejadas.

Diversos métodos de síntese são estudados para obtenção de nanocompósitos metal cerâmico, entre os mais comuns se encontram os processos de moagem de alta energia, oxidação interna, redução seletiva, etc. Os métodos químicos ganham destaque por apresentarem significativas vantagens quando comparados com os métodos físicos.

Embora o estudo de ditos nanocompósitos metal cerâmicos seja bastante amplo, não se encontraram pesquisas sobre nanocompósitos do tipo $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Alguns autores relatam a obtenção de nanocompósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3-6], os quais são descritos com mais detalhe no capítulo 2. Todavia, dentre as diversas técnicas utilizadas para a produção dos compósitos a rota química

baseada na redução seletiva por hidrogênio, seguida de processamento termomecânico não tem sido explorada. Então, a evolução microestrutural do compósito CuNi/Al₂O₃, desde a produção das nanopartículas metal cerâmicas pela rota química até a configuração em fitas nanoestruturadas torna-se um estudo original e importante. Visto da imprescindível um conhecimento aprimorado da interação do material cerâmico, no caso Al₂O₃, com a matriz metálica. Neste sentido, a matriz CuNi é uma opção perfeita para este estudo, por ser uma solução sólida que não apresenta segundas fases, permitindo uma melhor dispersão da fase cerâmica Al₂O₃.

Neste contexto, o objetivo geral de este trabalho é analisar a estrutura dos nanocompósitos metal cerâmicos CuNi/Al₂O₃ obtidos por métodos químicos que utilizam a termo- dissociação, seguida da redução seletiva pelo hidrogênio. Tais nanocompósitos serão produzidos com a composição de liga tendo 90% e 10% de Cu, ambos contendo 1% de fração volumétrica das nanopartículas cerâmicas de Al₂O₃, doravante, serão chamados Cu-rich e Ni-rich. Nitratos metálicos são os precursores dos óxidos de Cu, Ni e Al, os quais são posteriormente reduzidos seletivamente pelo hidrogênio e, em seguida compactados a frio.

As pastilhas obtidas foram laminadas a frio visando à obtenção de fitas nanoestruturadas. A evolução microestrutural dos nanocompósitos e sua relação com as propriedades mecânicas foram acompanhadas pela caracterização analítica estrutural e avaliação das interfaces através de técnicas tais como, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) nos modos convencional, varredura e a alta resolução.

Em soma, como não existe relato da evolução microestrutural dos nanocompósitos Cu-rich e Ni-rich, obtidos por via química e consolidados termomecânicamente em fitas nanoestruturadas, este estudo visa contribuir na compreensão dos fenômenos associados com as transformações microestruturais com ênfase na interação das partículas cerâmicas com a matriz metálica.

A seguir está apresentado um pequeno resumo de cada capítulo destacando os aspectos cobertos em cada um deles.

1.1

Escopo da tese

Os nanocompósitos Cu-rich e Ni-rich foram produzidos via síntese química e posterior processamento termomecânico.

Neste contexto, a tese está organizada como descrita a seguir, e também pode ser visualizada no esquema mostrado na Figura1-1, que representa de forma geral o contexto da tese.

Capítulo 2: é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre nanocompósitos, métodos de sínteses e mecanismos de endurecimento, que servirá de base teórica na discussão dos resultados.

Capítulo 3: neste capítulo é apresentado o procedimento experimental de forma detalhada, assim como, as técnicas de caracterização usadas para o estudo das microestruturas.

Capítulo 4: este capítulo compreende a apresentação e discussão dos resultados obtidos. Para facilitar a leitura, o mesmo está dividido em duas seções: a primeira com o nanocompósito Cu-rich e a segunda com o nanocompósito Ni-rich.

Capítulo 5: finalmente e com base nos resultados obtidos e apresentados no *capítulo 4*, são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

No apêndice encontra-se o artigo intitulado “Microstructure Investigation of Cu-Ni Base Al_2O_3 Nanocomposites: From Nanoparticles Synthesis to Consolidation”[7], produto inicial desta tese, cujos resultados estão parcialmente referenciados ao longo deste trabalho.

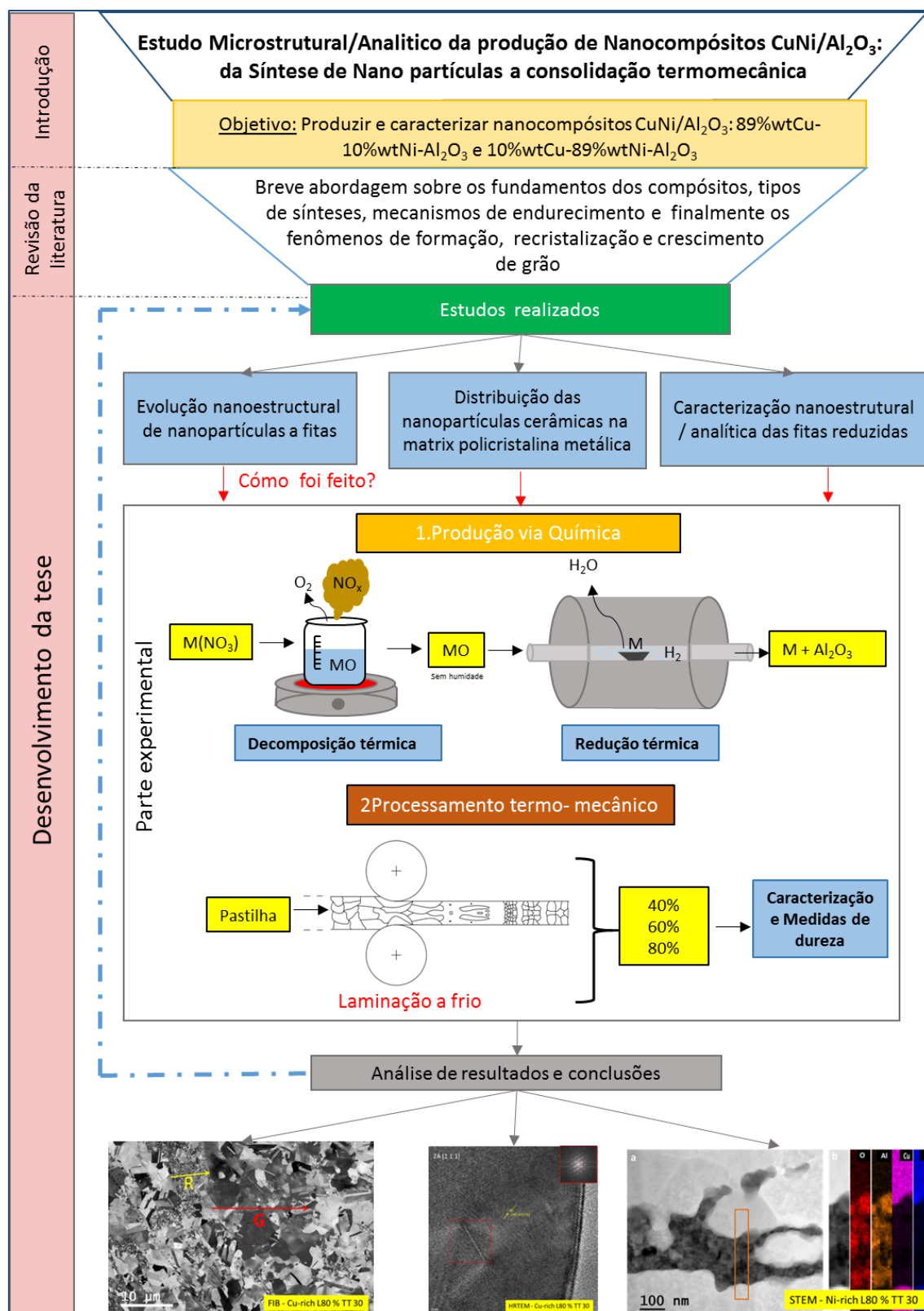


Figura 1- 1. Esquema geral desta tese

2

Revisão Bibliográfica

2.1

Fundamentos dos nanocompósitos

Diversas utilizações industriais, tecnológicas e também, do cotidiano, requerem materiais com propriedades físicas específicas, muitas das quais podem ser obtidas pelos compósitos. Neste sentido, ao longo das últimas décadas tem crescido a combinação de dois ou mais materiais onde cada um contribua de forma significativa com as características do material final [2]. Estas características podem ser ainda mais diferenciadas quando os constituintes se apresentam em escala nanométrica.

Existem diversas formas de classificar os compósitos e uma forma simples de classificação é a subdivisão em 3 grandes grupos[2]: compósitos reforçados por partículas (as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções), reforçados por fibras (a fase dispersa tem a geometria de uma fibra) e compósitos estruturais.

Os compósitos reforçados por partículas podem se subdividir por sua vez em duas categorias: compósitos com partículas grandes (as interseções partícula-matriz não são tratadas a nível atômico/molecular) e compósitos com partículas por dispersão (as partículas estão, em geral, entre 10nm e 100nm). Os compósitos reforçados por dispersão de partículas são identificados como nanocompósitos e a Figura 2-1 ilustra possíveis formas de dispersão com as respectivas propriedades.

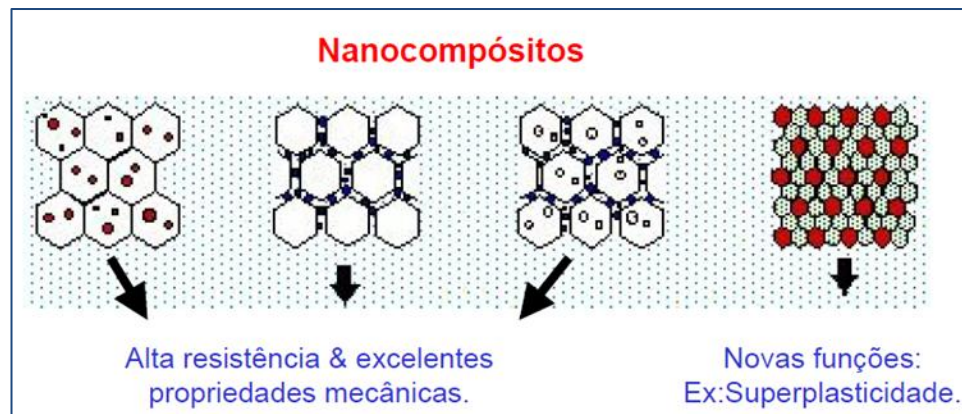


Figura 2-1 Nanocompósitos com diferentes tipos de reforços adaptado de [8] [9]

A classificação mais comum tanto para compósitos como para nanocompósitos está de acordo ao tipo de matriz, tendo assim três categorias diferentes[1]: nanocompósitos de matriz cerâmica (CMNC); nanocompósitos com matriz metálica (MMNC) e nanocompósitos de Matriz Polimérica (PMNC).

Os nanocompósitos de matriz cerâmica (CMNC): *matriz cerâmico/cerâmico*, geralmente são compostos com reforço por partículas de um material mais duro, disperso na matriz. A cerâmica tem boa resistência ao desgaste e alta estabilidade termica e química. No entanto, eles são frágeis.

Neste contexto, a baixa tenacidade cerâmica continua a ser um obstáculo para o seu uso mais amplo na indústria. Para superar essa limitação, nanocompósitos de matriz cerâmica têm recebido atenção, principalmente, devido ao significativo aprimoramento nas propriedades mecânicas que podem ser alcançadas. Usualmente materiais mais duros possuem maior temperatura de fusão, de modo que a temperatura de sinterização deve ser mais alta que a temperatura de sinterização da matriz. Por exemplo, incorporar nanopartículas de carbeto de silício (SiC) em uma matriz de alumina (Al_2O_3), a temperatura de sinterização (T necessária para densificação total após 1 hora) é dependente da fração volumétrica de SiC: aprox. 1600 °C para 5% de SiC, 1700 °C para 11% de SiC e 1800 °C para 33% de SiC. Contudo, o efeito de “pinning” dos contornos de grão pelas nanopartículas reduz o crescimento de grão, de modo que o tamanho de grão final dos nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ é menor e homogêneo[1].

Em resumo, o reforço cerâmico, faz com que o nanocompósito atinja um tamanho de grão menor e mais homogêneo. Apesar da temperatura de sinterização. Consequentemente, se torna mais resistente e ligeiramente mais tenaz em comparação aos materiais cerâmicos.

Nos nanocompositos *cerâmico/metal*, nanopartículas metálicas são dispersas pela matriz cerâmica de modo a tornar o material mais dúctil, aumentando sua resistência à fratura, ao mesmo tempo em que influencia outras propriedades, como propriedades magnéticas, elétricas e óticas.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ e MgO/Fe e suas ligas são exemplos de nanocompósitos cerâmico/metal que apresentam melhorias nas suas propriedades mecânicas e funcionais. Por exemplo, MgO/Fe com nanopartículas de Fe (FeNi e FeCo), inter e intragranulares apresenta maior resistência à fratura quanto maior a fração volumétrica de Fe, devido à uma maior deformação plástica promovida pelo Fe. Ao mesmo tempo, pesquisas relatam que o nanocompósito apresenta uma mudança na magnetização ocasionada pela deformação uniaxial, devido ao efeito de magnetostrição de precipitados ferromagnéticos (ou supermagnéticos, dependendo do tamanho), que pode ser usado no sensoriamento de deformação em materiais estruturais [10]

Os nanocompósitos *cerâmicos/carbono* utilizam grafeno ou nanotubos de carbono como reforço, na busca constante de melhores propriedades mecânicas e funcionais. Por exemplo, nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CNT}$ apresentam um aumento de até 25 % de resistência à fratura sem comprometer a dureza da alumina. O desafio está nos métodos de produção destes compósitos uma vez que os nanotubos de carbono e principalmente o grafeno, são sensíveis às altas temperaturas e a atmosferas oxidantes [1]

Os nanocompósitos de matriz de metálica (MMNC) se referem a materiais com a matriz metálica, seja esta um metal dúctil ou uma liga metálica em que algum material de reforço é disperso. Estes materiais são promissores, pois combinam as características do metal com as do cerâmico, ou seja, ductilidade e tenacidade com alta resistência e módulo de Young elevado.

Assim, os nanocompósitos com matriz metálica são adequados para produção de materiais com alta resistência em processos de cisalhamento / compressão e resistentes a altas temperaturas de serviço. Estes nanocompositos mostram um extraordinário potencial para aplicação em diversas áreas, como na indústria aeroespacial e em desenvolvimento de materiais estruturais [2].

A grande maioria dos nanocompósitos metal/cerâmicos, utilizam nanopartículas cerâmicas tais como Al_2O_3 e TiO_2 como reforço para aumentar a dureza de materiais dúcteis, como Cu, por exemplo. Nanocompósitos $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentam maior dureza que Cu puro, contudo, o Cu se torna menos condutor o que muitas vezes não é satisfatório para algumas das aplicações. Cientistas

publicaram recentemente na revista Nature [11] a fabricação de nanocompósitos de $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com Ti, onde o Ti atua removendo as impurezas de Al e O.

As interfaces dos nanocompósitos metal/cerâmicos são bastante importantes, a grande quantidade de interfaces metal/cerâmica (inclusive para nanocompósitos com menos de 10% de partículas cerâmicas), tem influência direta nas propriedades finais do nanocompósito, quando comparadas com o material bulk. Parâmetros relevantes como a energia da interface definem a segregação e a adesão dos constituintes [12].

Para finalizar a classificação, estão os compósitos de matriz polimérica, que consiste em uma resina polimérica como matriz, por exemplo polímero/CNT. Apresentam uma diversidade de aplicações, mas não serão descritos neste documento.

2.2

Métodos de Sínteses de nanocompósitos

Uma das principais metas na síntese de nanocompósitos é obter uma distribuição homogênea das partículas dispersas de maneira a promover um controlado crescimento do grão. Existem diversas formas de síntese de nanocompósitos. Uma grande classificação pode ser dada separando os métodos físicos com os métodos químicos de síntese, mais comumente chamados “Top Down” e “Bottom Up”. A Figura 2-2 apresenta um esquema simples sobre as formas de obtenção de nanocompósitos.

Entre os principais métodos de síntese encontra-se a moagem de alta energia; compressão a quente, geralmente utilizado na fabricação/ sinterização de cerâmicos (duros e frágeis); metalurgia do pó, incluindo a compactação e sinterização; síntese química na fase líquida vapor; oxidação interna; preparação de clusters gasosos; sínteses solvo termal; método sol-gel e métodos de reações químicas seletivas [8].

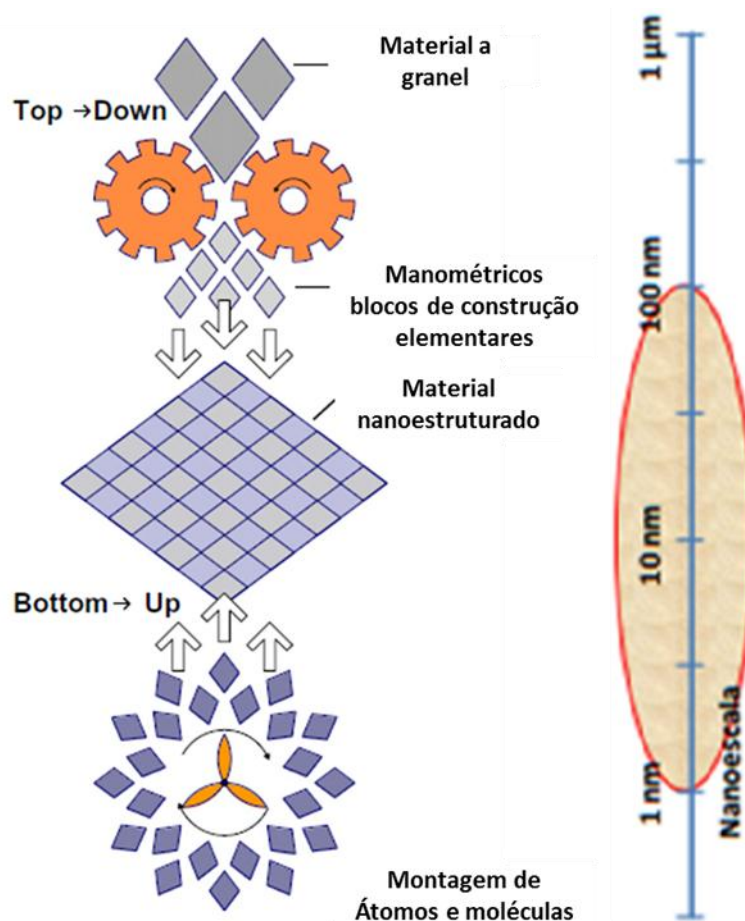


Figura 2-2 Representação esquemática da fabricação de nanomateriais, top-down e bottom-up, adaptada de [13]

2.2.1 Métodos de sínteses de nanocompósitos (MMNC)

Dentro das técnicas mais comuns para a síntese de nanocompósitos de matriz metálica se encontram: decomposição por rocio pirolítico (*spray pyrolysis*); Infiltração de metais; Solidificação rápida; Técnicas de deposição de vapor (PVD, CVD); Eletrodeposição e métodos químicos, incluindo processos químicos, coloidais e os diversos tipos de sol-gel.

Estes métodos de síntese apresentam vantagens e algumas limitações. Por exemplo, o método *Spray Pyrolysis* permite a obtenção de pós homogêneos, de forma controlada para vários sistemas multicomponentes, no entanto, o alto custo de produção em grande escala associado à uniformização e

ao tamanho nanopartículas são uma grande limitação. [14]. Alguns sistemas obtidos por spray pyrolysis são o Fe/MgO e W/Cu [2].

Na infiltração de metais, os tempos curtos de contato entre a matriz e os reforços pode ser uma vantagem, assim como também a facilidade em moldar diferentes formas, a rápida solidificação e, o uso na escala de laboratório e escala industrial. No entanto o uso de altas temperaturas; a segregação de reforços; a formação de produtos indesejáveis durante a sínteses são grandes desvantagens deste método. A solidificação rápida é simples e eficaz, mas sua principal desvantagem é que só é usada em sistemas metal-metal, um sistema obtido por este método é o Cu-10%Co [15].

A moagem de alta energia permite uma mistura homogênea dos materiais, e um tamanho homogêneo, compósitos Cu-Al₂O₃ são obtidos por este método, não entanto a alta energia consumida na moagem e os tempos prolongados de moagem são sua principal desvantagem [16].

As sínteses por CVD / PVD são ótimas para produzir materiais altamente puros; uniformidade nos filmes; boa adesão e altas taxas de deposição e boa reprodutibilidade, mas a otimização dos parâmetros, o alto custo e a complexidade dos processos são as principais desvantagens.

Os processos químicos para obtenção de nanocompósitos são relativamente simples, usualmente são usadas baixas temperaturas, é possível ter controle alto da estequiometria e os produtos apresentam alta pureza [17], mas as principais desvantagens são as ligações fracas e o difícil controle da porosidade.

Por outro lado, cabe ressaltar que entre os métodos químicos mais versáteis se encontram aqueles que viabilizam a obtenção de um precursor, do tipo solução sólida de óxidos, seguida de uma reação preferencial com uma atmosfera redutora. Outra alternativa para a obtenção desta mistura homogênea de óxidos é a dissociação de uma solução aquosa de nitratos, sulfatos ou cloretos metálicos. A etapa seguinte se constitui na redução seletiva deste precursor com hidrogênio viabilizando a obtenção de nanocompósitos tais como: Cu-Al₂O₃ [18], Co-ZnO [19], CuNi-Al₂O₃ [20] e Cu-CNT [21].

O método da dissociação seguida pela redução com hidrogênio também pode ser utilizado para a obtenção de ligas na forma de pó, quando não existe seletividade na redução e todos os óxidos contidos no precursor são reduzidos. Alguns trabalhos mencionam a obtenção das ligas NiCo [22] e FeNi [23]. Tais trabalhos mencionam as vantagens do seu uso e a homogeneidade composicional das ligas obtidas.

2.2.1.1

Métodos de sínteses de nanocompósitos CuNi/Al₂O₃

Vários métodos foram descritos para a síntese de nanocompósitos metal cerâmicos, nesta seção serão comentados alguns métodos desenvolvidos por outros autores para a obtenção do nanocompósito CuNi/Al₂O₃.

Cangiano e colaboradores [24] estudaram a síntese da liga CuNi, por dois métodos diferentes. A síntese teve como ponto de partida as misturas de CuO e NiO e a posterior redução com H₂. No primeiro método (Método A) a mistura de óxidos foi feita mediante mistura mecânica, empregando vários processos de moagem. Por outro lado, no Método B os óxidos foram obtidos por uma decomposição química dos nitratos de cobre e níquel. O método utilizado para preparar as misturas de CuO e NiO teve grande influência sobre as características das partículas bimetálicas de Cu-Ni obtidas. Os estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram diferenças notáveis na morfologia e na distribuição do tamanho das partículas bimetálicas sintetizadas por vias diferentes. Os resultados da microanálise da sonda de elétrons (EPMA) mostraram a existência de uma pequena quantidade de oxigênio em ambos os casos e que a liga sintetizada utilizando o método B apresentou uma composição homogênea, com uma proporção de Cu-Ni de 1:1. Entretanto, a liga obtida usando o método A não era homogênea em todo o volume do sólido. A homogeneidade depende do tratamento mecânico sofrido pela mistura de óxidos.

Outro processo envolvendo uma rota química na obtenção de um compósito é o abordado por Rodeghiero e colaboradores [25]. A síntese do compósito Ni-Al₂O₃ foi feita pelo método Sol-Gel. Os autores afirmam que são muitas as vantagens deste método em relação aos métodos físicos do tipo moagem. A desvantagem deste método parece ser a dificuldade na obtenção de uma dispersão em escala nanométrica. Ambas as fases metal e cerâmica se formam em escala micrométrica. O trabalho concluiu que a escolha de uma rota química para a síntese de compósitos Ni-Al₂O₃ facilita a obtenção de uma mistura homogênea.

Por outro lado, já os compósitos de matriz metálica CuNi com uma boa dispersão de das partículas cerâmicas tem sido amplamente produzidas como alternativa para endurecimento desta liga [26-29]. Estudos de compósitos de matriz metálica com reforços cerâmicos descrevem que adição de frações

volumétricas entre 10 a 15% do material cerâmico, resulta em melhora da dureza do material, como é o caso de Nanocompositos Cu-CNT [22] [16]. No entanto, frações volumétricas baixas de material cerâmico, aprox. 1%, também melhoram significativamente a dureza do material [30]. Algumas aplicações específicas deste tipo de compósitos podem estar ligadas a área de soldagem ou dispositivos eletrônicos, já que a presença de Al_2O_3 na matriz metálica pode melhorar as propriedades mecânicas e térmicas respectivamente, sem prejudicar necessariamente a condutividade.

Moagem de alta energia foi utilizada para a produção de compósitos Cu/ Al_2O_3 . Partindo de um gás inerte pre-ligado de cobre em pó contendo 2% em peso de Al e de uma mistura de cobre eletrolítico em pó com 4% de Al_2O_3 . A moagem do cobre pre-ligado promove a formação de Al_2O_3 nanoestruturado por oxidação interna com o oxigênio do ar. Os compósitos foram prensados a quente e posteriormente submetidos a altas temperaturas em atmosfera inerte de argônio a 800 ° C por 1 e 5 h. A caracterização dos compósitos foi realizada por microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV), análise de difração de raios X (XRD). Foram medidas microdureza dos compósitos, condutividade elétrica e estabilidade térmica, encontrando melhores resultados nos nanocompósitos quando comparados com os compósitos obtidos só por moagem dos pós metálicos [3].

Outro método para a obtenção do nanocomposito metal cerâmico Cu/ Al_2O_3 é apresentado por [4]. A técnica é desenvolvida a temperatura ambiente e consiste a preparação uniforme do cerâmico nanoporoso e subsequente infiltração eletroquímica do metal. O objetivo de este método foi a obtenção de estruturas em nanoescala com potenciais aplicações em micro e nanodispositivos.

A síntese por combustão para obtenção de revestimento de nanocompósitos Cu/ Al_2O_3 de uma solução de cobre foi estudada por [5]. Os autores partiram de nitratos de Cu e Al, como precursores e para a combustão foi usado grafite e ureia. A microestrutura e morfologia do nanocomposito foram estudadas por DRX, MEV e MET. Os resultados de estes autores mostram que as propriedades mecânicas destes compósitos dependem fortemente da relação entre combustível / oxidante.

Nanocompósitos Cu-10Zn com diversos percentagens de Al_2O_3 (¼ 0, 3, 6, 9 e 12) foram fabricados pelo processo de obtenção de ligas mecânicas seguido de prensagem a quente em vácuo, e estão reportados em [6]. Os autores observaram que a incorporação de Al_2O_3 na matriz nanocristalina foi alcançado

com sucesso apresentando homogeneidade no nanocompósito. As propriedades mecânicas foram muito melhores quando comparadas com os microcompósitos da mesma composição.

Outros autores [31] estudaram a moagem de alta energia por 20h para a obtenção de nanocompósitos de Cu-Zn com uma percentagem Al_2O_3 (x ¼ 0, 3, 6, 9 & 12%). Foi estudada como a adição de partículas de Al_2O_3 aceleraram o processo de moagem e obtiveram como resultado um tamanho menor de partícula da matriz. O compósito obtido foi caracterizado por MEV e MET .

Moagem rápida de alta energia foi usada para a obtenção do nanocompósitos Cu-2 % Al_2O_3 . Os autores [32] compararam dois métodos dois métodos diferentes de obtenção, no primer método, o óxido de cobre CuO em forma de pó foi adicionado a uma solução CuAl e o compósito foi produzido por moagem depois de 100 horas. O segundo método, o Cu e Al_2O_3 foram misturados mecanicamente via moagem rápida de alta energia por 100 horas. Ambos os compósitos foram analisados por MET revelando em ambos os casos a presença de Al_2O_3 nanoestruturado em matriz nanométrica de Cu. No entanto, a densificação dos compósitos produzidos via solução sólida do pó foi maior que a moagem direta do Cu com Al_2O_3 .

Nanocompósitos de Cu e Fe com Al_2O_3 foram obtidos via metalurgia do pó. Os autores [33], relatam a dificuldade na preparação, no entanto destacam o interesse nesta técnica dos últimos anos. A presença das nanopartículas cerâmicas nos nanocompósitos levaram a mudanças consideráveis tanto na microestrutura como na morfologia. 25% em peso de nanopartículas de Al_2O_3 e SiC foram moídos separadamente na presença de metais de ferro e cobre. Os resultados do MEV, FESEM e XRD indicaram que a nanopartículas que estavam aglomeradas antes da moagem foram parcialmente separadas e embutidas na matriz de ambos metais depois das etapas iniciais de moagem. Os autores verificaram que a presença de nanopartículas cerâmicas reduziram consideravelmente o tamanho das partículas metálicas.

A rota sol gel via alcóxidos também foi estudada para a obtenção de nanocompósitos de Co, Cu e Ni com Al_2O_3 [33]. A reação para a formação do compósito é dada entre os íons metálicos.

Obtenção de nanocompósitos por infiltração do metal liquido sobre alta pressão, foi estudada por [34], nesta técnica, um corpo nanocristalino poroso é obtido pela compactação de pó nanoestruturado de um material cerâmico de alta dureza sob pressão de 2-8 GPa. O metal fundido penetra nos poros abertos e se

cristaliza no resfriamento rápido. Como resultado, compósitos de matriz metálica com segunda fase cerâmica de reforço são obtidos.

Dentro deste contexto, o método químico baseado em reações heterogêneas (líquido-sólido, gás-sólido), a partir de decomposição térmica de uma solução aquosa de nitratos metálicos, seguida de redução em atmosferas adequadas, é bastante atraente [25] [35] [36] e será o usado nesta pesquisa para a produção dos nanocompósitos CuNi/Al₂O₃.

2.3

Mecanismos de endurecimento em sistemas metálicos.

Como têm sido mencionado ao longo do texto, partículas cerâmicas podem endurecer a matriz metálica, contudo, existem diversos mecanismos que podem restringir ou dificultar a movimentação de discordâncias tornando também os metais mais resistentes, mais duros e menos dúcteis. Os mecanismos podem se dividir em quatro grandes grupos, citados a seguir [37]

i- Endurecimento por deformação plástica (encruamento)

Este mecanismo permite que um material dúctil se torne mais duro e resistente depois de ter sido submetido a uma deformação plástica, durante a deformação as discordâncias aumentam, se movimentam e interagem entre si formando “emaranhados”. Um exemplo dos emaranhados de discordâncias causadas pela movimentação de discordâncias no cobre puro é mostrado na Figura 2-3.

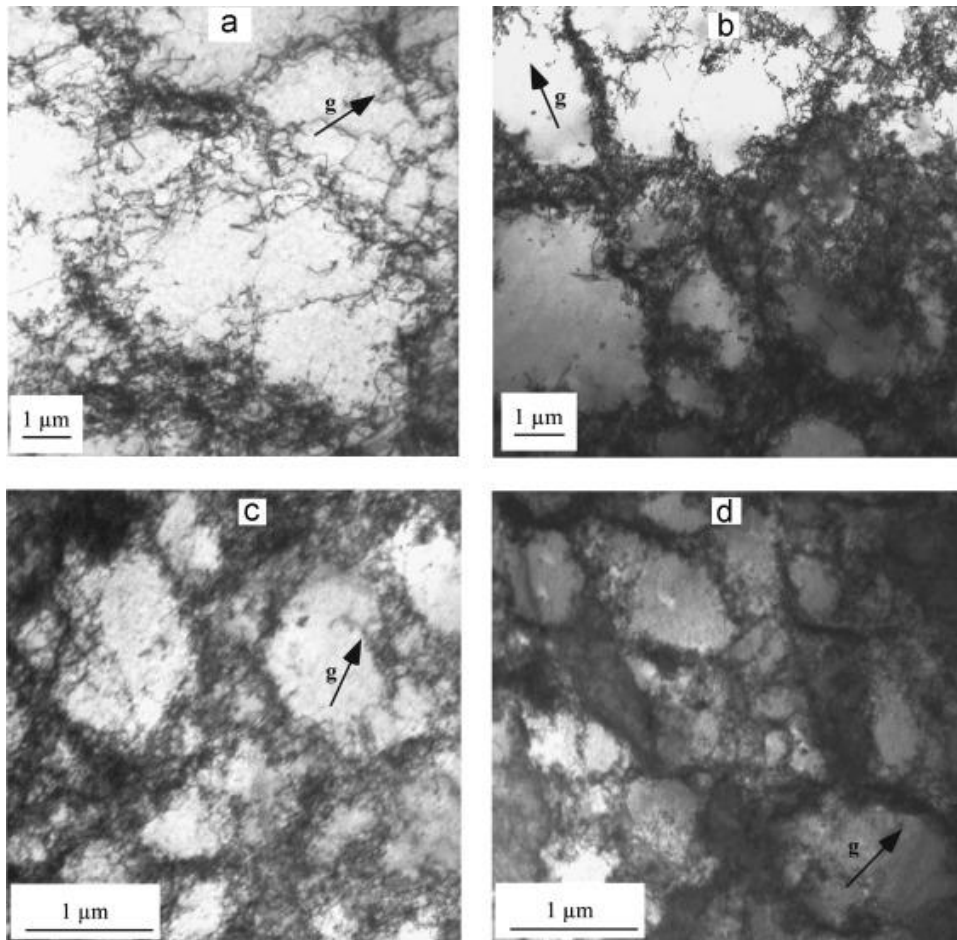


Figura 2-3 Imagem em microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma amostra de cobre deformada plasticamente a temperatura ambiente em vários níveis tomada de [38]

ii- *Endurecimento por diminuição (refino) do tamanho de grão*

Como é bem conhecido o tamanho dos grãos influencia nas propriedades mecânicas. Um material com grãos pequenos é mais duro e resistente do que um material que possua grãos maiores, já que a área total de contornos, no caso específico de materiais com grãos pequenos é muito maior, dificultando assim o movimento de discordâncias (Figura 2-4). Cabe mencionar que a redução no tamanho de grão não só aumenta a resistência, mas também a tenacidade de muitas ligas.

Na Figura 2-4 se aprecia a interação de uma discordância em movimento e um contorno de grão. Os contornos de grão são obstáculos para a movimentação de discordâncias.

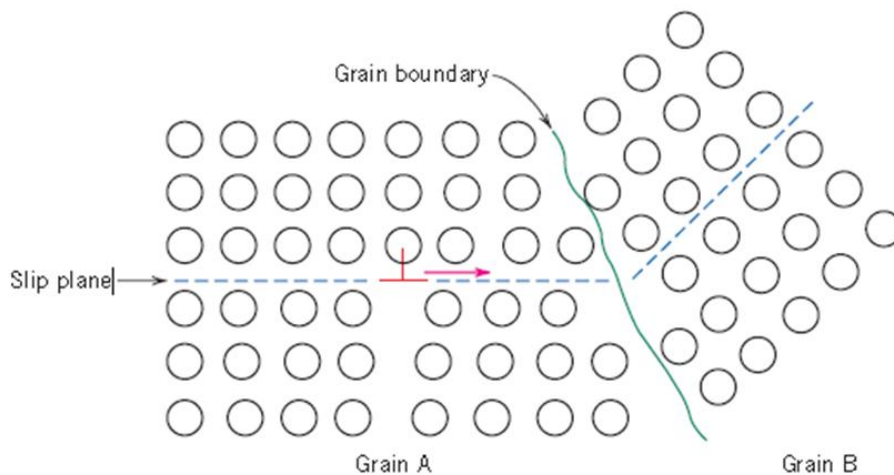


Figura 2-4 Esquema do movimento de uma discordância no encontro de um contorno de grão, tomado de [39]

iii- Endurecimento por solução sólida

Metais com pureza elevada costumam ser mais macios que as ligas compostas pelo mesmo metal de base, pois os átomos que entram na solução sólida impõem geralmente deformações na rede cristalina dos átomos vizinhos. Os campos de tensão gerados por átomos de soluto interagem com os campos de tensão das discordâncias e, conseqüentemente promovem o endurecimento. As Figuras 2-5 e 2-6 apresentam um esquema representativo das deformações impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo de impureza substitucional.

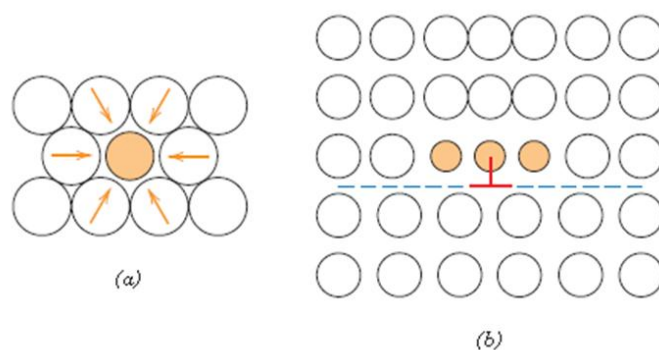


Figura 2-5 a) Esquema das deformações da rede por tração impostas por átomos; b) átomos de impureza menores em relação a uma discordância tomado de [39]

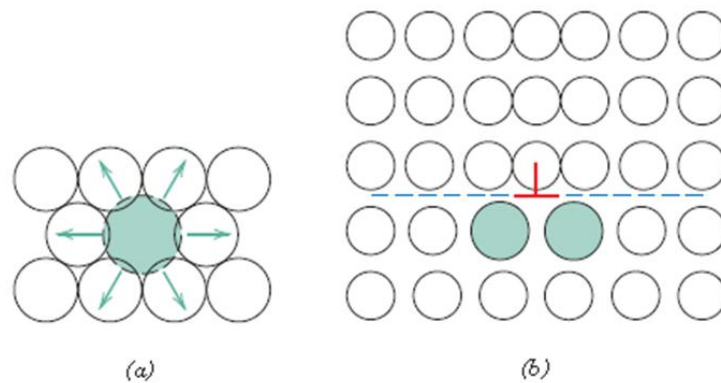


Figura 2-6 a) Esquema das deformações compressivas impostas sobre átomos hospedeiros por um átomo de menor tamanho b) Possíveis localizações de átomos de impureza maiores em relação a discordância tomado de [39]

iv- Endurecimento por precipitação

O endurecimento por precipitação consiste no reforço da matriz metálica através de partículas de segunda fase que bloqueiam a movimentação das discordâncias, tornando necessário o aumento da energia de deformação.

O endurecimento causado pela presença da segunda fase ocorre em ligas onde há forte ligação entre a matriz e as partículas. A situação mais comum é a de matrizes moles contendo partículas duras. Nesse caso, a quantidade de partículas presentes define o grau de encruamento atingido.

Pequenas quantidades causam deformação pronunciada da matriz; para quantidades maiores, matriz e partículas apresentam graus de deformação próximos; ligas em que a maior parte da estrutura é composta pelas partículas, apresentam comportamento definido preponderantemente pelas propriedades da segunda fase.

Outro fator importante é a distribuição das partículas ao longo da matriz, em termos de forma e localização dessas partículas. A situação ideal é a dispersão uniforme de partículas finas

Os mecanismos envolvidos no endurecimento de materiais metálicos devido à presença de partículas de segunda fase estão relacionados com a resistência mecânica e com o espaçamento das partículas e podem ser:

- i- Deformáveis (coerentes), se as partículas forem coerentes as discordâncias podem cisalha-las

$$\Delta\sigma_p = k \cdot \varepsilon^{3/2} f^{1/2} \left(\frac{r}{b}\right)^{1/2} \quad (1)$$

- ii- Indeformáveis (incoerentes), as partículas forem incoerentes as discordâncias devem ultrapassá-las, pois partículas resistentes que apresentam estruturas cristalinas não coerentes com a matriz, bloqueiam o movimento das discordâncias fazendo-as curvar e gerar novos anéis de discordâncias, ao ultrapassar os precipitados (mecanismo de Orowan)

$$\Delta\sigma_p = \left(\frac{kf^{1/2}}{D}\right) \cdot \ln\left(\frac{D}{2b}\right) \quad (2)$$

2.4

Transformações induzidas pelo recozimento de sistemas metálicos deformados plasticamente.

Quando é deformado um metal plasticamente, uma quantidade considerável de energia é aplicada, uma parcela é dissipada na forma de calor e o resto fica no material. Esta energia armazenada no material permite a recuperação, recristalização. A força motriz para os processos descritos, está dada pela Equação 3

$$G = H - TS = E + PV - TS \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P - T\Delta S - S\Delta T \quad (4)$$

Para o processo a P e T constante $\Delta V = 0$, $\Delta S = 0$ o grau de desordem introduzido pela deformação é desprezível quando comparado com a energia das discordâncias. Então a seguinte aproximação dada pela Equação 5 é válida,

$$\Delta G = \Delta E \cong E_a \quad (5)$$

Estas transformações acarreiam uma evolução morfológica dos grãos. O esquema é mostrado na Figura 2-7, adaptada de [40]. Através do gráfico se

ilustra as etapas típicas do processo: nucleação, recristalização e crescimento de grão que podem ocorrer durante o recozimento.

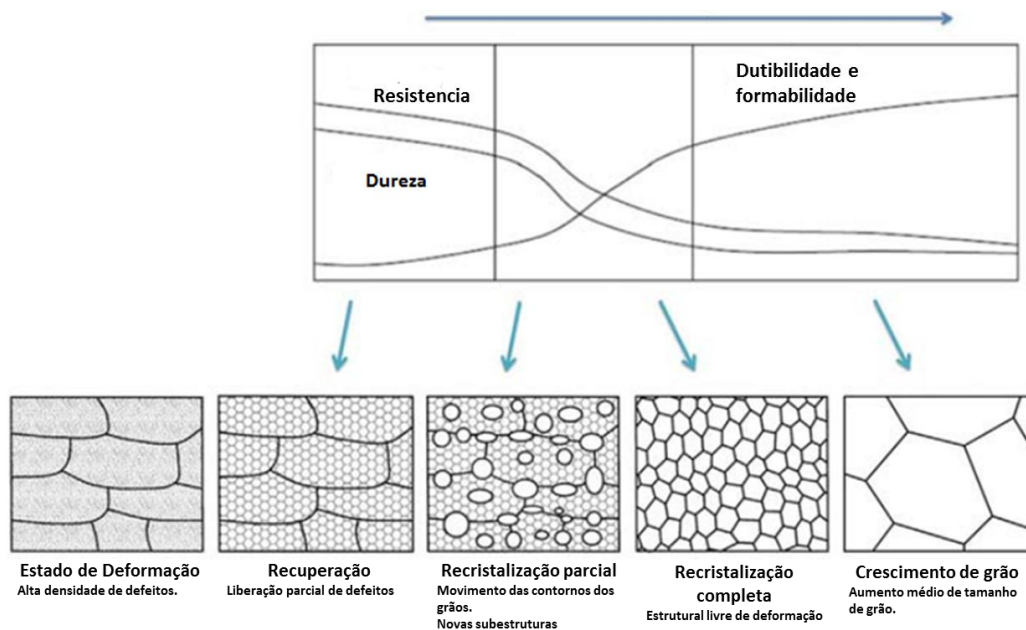


Figura 2-7 Diagrama esquemático ilustrando as etapas durante a nucleação, recristalização e crescimento de grão, adaptado de [40]

A recristalização caracteriza-se pelo aparecimento gradual de uma microestrutura de novos grãos. A nova microestrutura formada é livre de deformação e de discordâncias. O fenômeno de recristalização é dado em temperaturas mais elevadas e tempos mais longos do que os que já são suficientes para ocorrer à recuperação, embora ambos os fenômenos possam coexistir mutuamente. A recristalização é função do tempo e da temperatura, tornando-se mais intensa e mais rápida com o aumento dessas duas variáveis, embora possa sofrer interferência de outros fenômenos, como, por exemplo, a presença de segundas fases dispersas.

O grau de encruamento e a temperatura de trabalho mecânico também influem na recristalização. Em geral o maior grau de encruamento reduz o tempo e a temperatura necessários para que ocorra recristalização. Também de um modo geral a redução da temperatura de trabalho mecânico favorece a recristalização.

A recristalização modifica as propriedades do metal deformado e recuperado, o que continua até que a recristalização se complete. A

recristalização completa restaura as propriedades originais do metal não deformado, com exceção dos efeitos do tamanho de grão e da orientação preferencial.

O recozimento após a recristalização pode produzir crescimento de grão, que pode ocorrer de modos diferentes. O grão pode crescer gradual e uniformemente através de um processo conhecido como crescimento normal de grão, eliminando grãos com formas ou orientações desfavoráveis em relação aos grãos ao redor. Quando o crescimento do grão não é uniforme, e há crescimento de grãos relativamente grosseiros pode ser explicado pela presença de grãos pequenos já recristalizados e altas temperaturas de recozimento.

2.5

Métodos de caracterização de Nanoestruturas

Sabe-se que as propriedades dos materiais estão diretamente relacionadas à sua microestrutura, sendo esta relação mais forte quando se trata de nanomateriais, já que o tamanho influencia nas propriedades dos nanomateriais. Também, cabe destacar, que a caracterização cobra vital importância, uma vez que é necessário entender o comportamento e estrutura de nanomateriais, assim como sua relação com as propriedades. Dessa forma, o rápido crescimento da nanotecnologia trouxe por sua vez desenvolvimento de técnicas de caracterização de materiais mais adequadas. Diversas técnicas de caracterização antes usadas em escala micrométrica, hoje permitem o estudo a nível inclusive atômico. Sendo que, uma completa caracterização abarca a utilização de diferentes técnicas para análises de superfície, estrutural e composicional, pois muitas destas técnicas são complementares.

Entre as técnicas mais usadas estão a microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de transmissão (MET) associadas às diversas espectroscopias, microscopia de ponta de prova, difração e espalhamento de raios X (DRX), descritas a seguir:

2.5.1

Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica de análise cristalográfica, que permite avaliar a cristalinidade, tamanho médio dos cristalitos, as fases cristalinas e sua fração volumétrica através do método de Rietveld com parâmetros fundamentais.

Para análises de difração de pó, geralmente utiliza-se a configuração Bragg-Brentano, no qual o ângulo de incidência, ângulo formado entre a fonte de raios X e a amostra, é sempre igual à metade do ângulo de difração, definido entre o feixe incidente e o detector.

Além da difração de raios X, outras técnicas de espalhamento de raios X são bastante utilizadas na caracterização de nanomateriais, o espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS – small angle X-ray scattering), e a refletividade de raios X. SAXS é uma técnica de espalhamento de raios X em baixos ângulos (geralmente 0.1 a 10°) na varredura de uma amostra que contém heterogeneidades de escala nanométrica regularmente distribuídas na amostra. Pode-se obter informação como tamanho de partícula, morfologia e razão de aspecto.

2.5.2

Microscopia Electronica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica versátil uma vez que, permite obter informações da estrutura e da composição da superfície devido à interação de um feixe de elétrons incidente com os átomos da amostra. No microscópio eletrônico de varredura, o feixe de elétrons varre a superfície da amostra. Na interação deste feixe com os átomos da amostra, entre os diversos sinais produzidos, temos a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados e emissão de raios X característicos. Os elétrons secundários são utilizados para formação de uma imagem que fornece informações de topografia da superfície e estrutura dos materiais, uma vez que são os elétrons de baixa energia (<50eV). Por sua vez, a imagem formada com os elétrons retroespalhados fornece informação de contraste de número atômico, uma vez que o espalhamento é proporcional ao Z do material. Para amostras de superfície perfeitamente polidas, pode-se ainda obter um contraste devido à diferente inclinação dos planos cristalinos de diferentes grãos, chamado *channeling contrast*. Outro método utilizado é a difração de elétrons retroespalhados (EBSD – electron backscattered diffraction). Nesta técnica, a

amostra é inclinada em relação ao feixe incidente. A difração do feixe nos planos atômicos da amostra produz um cone de difração, seguindo a lei de Bragg. A imagem é formada pela interceptação destes cones, chamadas linhas de Kikuchi. A indexação destas linhas pode ser realizada e uma imagem relacionada à difração pode ser formada, ou seja, obtém-se uma imagem equivalente a um mapeamento cristalográfico, que pode ser comparada com a imagem de topografia de superfície e de contraste de Z. Além destas informações, a detecção dos raios X característicos emitidos durante a varredura pode ser utilizada para se obter informações semi-quantitativas de cada ponto de varredura. Estas informações costumam ser processadas de modo a se obter informação de um dado ponto ou região de interesse da amostra, que pode ser selecionado na imagem, ou ainda realizar análises composicionais em linhas de interesse ou fazer um mapeamento composicional da amostra.

2.5.3

Microscopia Eletronica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais em escala nanométrica e subatômica. Sua capacidade de resolução é bastante poderosa, da ordem de angstroms, sendo versátil não apenas para estudos morfológicos, mas também cristalográficos, através da difração de elétrons, e químicos, através das diversas técnicas analíticas como a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDXS) e a de perda de energia dos elétrons (EELS)

As imagens são formadas quando o feixe de elétrons atravessa uma amostra fina e os feixes transmitido e difratados são detectados. Na interação do feixe com a amostra ocorrem mudanças na amplitude e na fase. As mudanças na amplitude permitem a formação do contraste de difração, enquanto a mudança na fase origina o contraste de fase, todos dependendo diretamente da distribuição de intensidade

O contraste por difração é baseado na mudança de amplitude da onda eletromagnética depois que o feixe de elétrons é difratado nos planos de uma amostra cristalina. Se apenas o feixe transmitido for escolhido para contribuir na formação da imagem, esta imagem é chamada de campo claro. Por outro lado, se apenas o feixe difratado em um plano específico é selecionado para contribuir na formação da imagem, esta imagem é chamada de campo escuro. O esquema de seleção dos feixes que vão contribuir na formação da imagem é

ilustrado na Figura 2-8. Para evitar aberrações devido à diferente inclinação do feixe, costuma-se trabalhar inclinando o feixe incidente de modo que o feixe difratado esteja no centro do eixo ótico. Esta configuração chama-se campo escuro centrado como apresentado na Figura 2-8 (c) O contraste de difração é de extrema importância em amostras metálicas, pois trazem informações principalmente dos defeitos característicos devido aos campos de deformação.

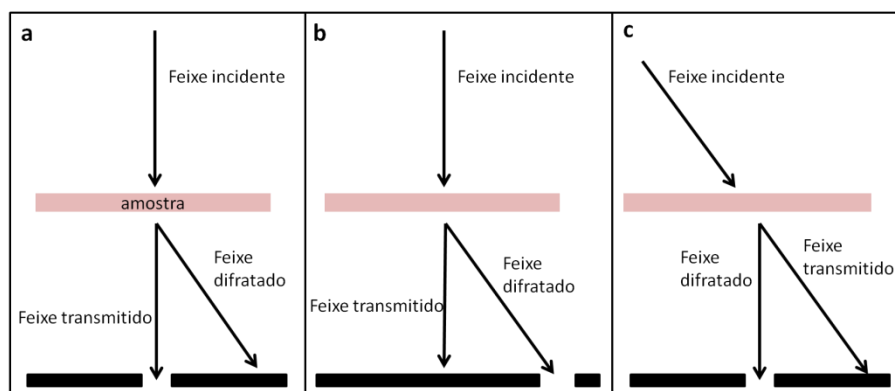


Figura 2-8 Esquema dos feixes coletados para formação da imagem (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) campo escuro centrado.

O contraste de fase, por sua vez, é gerado na interferência entre as fases dos feixes difratados, e muitos feixes devem ser selecionados pela abertura objetiva para a formação das imagens. Estas imagens em alta resolução (HRTEM, do inglês *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) por contraste de fase apresentam franjas que carregam informação do espaçamento e orientação da rede cristalina, porém não são imagens dos átomos ou da própria rede. Este fato deve ficar muito claro, pois uma grande quantidade de pesquisadores costuma dizer estar vendo os átomos do material, quando na verdade o que vêm são estas franjas de interferência (*lattice fringes*).

A sobreposição de franjas de rede de periodicidade muito próxima leva à formação de padrões, chamados de Padrões de Moiré. Estes padrões são extremamente úteis na análise de defeitos cristalinos e precipitados pois trazem informação sobre os cristais que se sobrepõem formando o padrão, mesmo quando as franjas da rede não são visíveis. Quando as franjas sobrepostas estão deslocadas em uma direção apenas, os padrões são chamados translacionais. Mas se a orientação entre as franjas for diferente, formarão padrões rotacionais, como ilustrado na Figura 2-9.

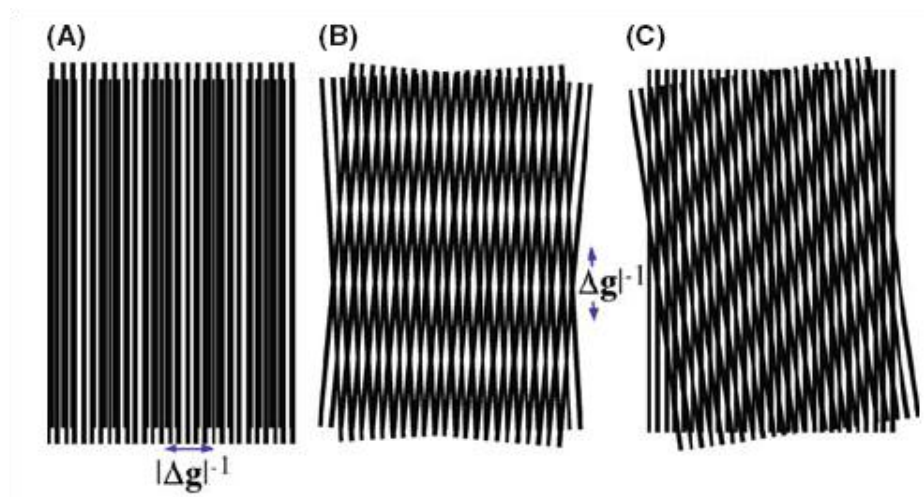


Figura 2-9 Exemplos de Padrões de Moiré (a) translacionais, (b) rotacionais e (c) translacionais somados a rotacionais. [41]

Por outro lado, a microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM) é um modo de operação no qual o feixe de elétrons incidente é focalizado por lentes eletromagnéticas de modo a convergir na amostra. Este feixe convergente varre a amostra e o feixe transmitido e os difratados são coletados por detectores. A imagem é formada devido à diferença de intensidade do sinal transmitido. No modo STEM, porém, a seleção do sinal de interesse não pode ser feita utilizando-se aberturas. Para isso, utilizam-se detectores posicionados estrategicamente de modo a captar o sinal diretamente transmitido (STEM/campo claro), o sinal difratado (STEM/campo escuro anular) e o difratado em alto ângulo (campo escuro anular em alto ângulo HAADF). Na Figura 2-10 está ilustrada a configuração dos detectores no modo STEM. Devido à convergência do feixe incidente, o feixe transmitido e difratado tem um ângulo de coleção muito pequeno comparado com o coletado no modo TEM. Por este motivo, o contraste por difração no STEM é muito pobre e o contraste massa-espessura predomina.

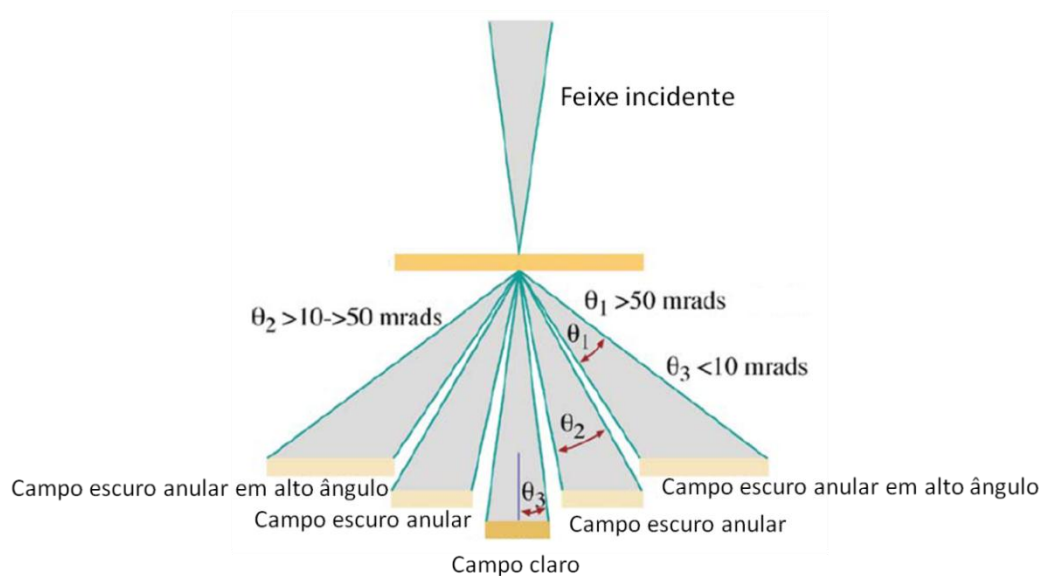


Figura 2-10 Configuração dos detectores utilizados no modo STEM tomado de [41]

Existem outras técnicas de microscopia e caracterização importantes que são apenas nomeadas neste documento, tal é o caso da microscopia de ponta de prova, microscopia de tunelamento, microscopia de força atômica, microscopia de força lateral, microscopia de força magnética e microscopia de força elétrica, entre outras.

Em outras palavras, a técnica de caracterização depende do tipo de amostra e do objetivo da pesquisa.

3

Procedimento experimental

Neste capítulo é descrita a metodologia experimental usada na síntese dos nanocompósitos CuNi/Al₂O₃ os quais foram obtidos mediante uma rota química, fundamentada na decomposição térmica de nitratos seguida de redução seletiva com H₂. Também, estão descritos os métodos de caracterização utilizados: microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS), microscopia eletrônica de feixe duplo (FIB), e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A síntese dos nanocompósitos é dividida em 4 etapas. As duas primeiras correspondem à síntese química enquanto que a terceira e quarta se referem ao processamento termomecânico, conforme ilustrado na Figura 3-1.

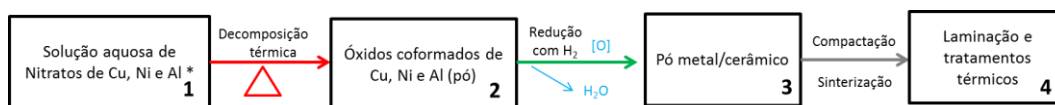


Figura 3-1 Etapas do processo de síntese.

3.1

Sínteses química de nanopartículas de CuNi/Al₂O₃

A primeira etapa do processo é a decomposição térmica a baixa temperatura (aprox. 350°C) dos nitratos conformados de Ni(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·6H₂O e Cu(NO₃)₂·6H₂O, para a formação dos óxidos. O início da decomposição térmica é de fácil visualização, uma vez que envolve a produção de fumaça de cor marrom, associada, principalmente à geração de NO. Após a completa dissociação, os óxidos coformados são coletados em forma de pó e pesado em uma balança analítica (± 0.003g). O esquema da síntese dos óxidos é mostrado na Figura 3-2.

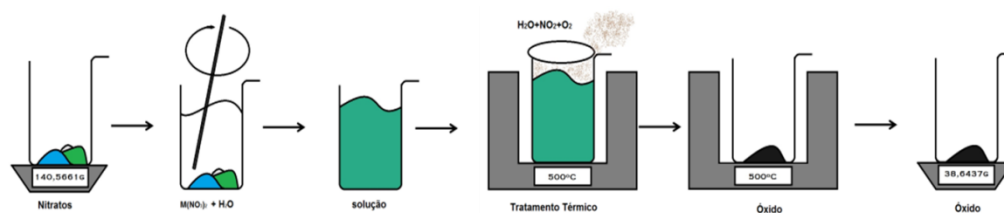


Figura 3-2 Esquema da dissociação de nitratos em óxidos

A segunda etapa do processo é a redução seletiva dos óxidos coformados. As amostras de aproximadamente 1g na forma de pó foram colocadas em barquetes de molita e inseridas em um forno tubular de 3 cm de diâmetro, permanecendo em atmosfera inerte (argônio ultra puro) durante um minuto e posteriormente reduzidas com atmosfera de H_2 com 99% de pureza (fluxo 0.1 L/min). As amostras foram resfriadas no mesmo reator em atmosfera inerte a fim de minimizar reoxidação. Nestas condições os óxidos de Cu e Ni são reduzidos para as suas formas metálicas e o óxido de Alumínio permanece na sua forma original como óxido disperso na fase metálica. O esquema do processo de redução dos óxidos é ilustrado na Figura 3-3. Detalhe do procedimento experimental podem ser obtidos nas referências [7] e [20].

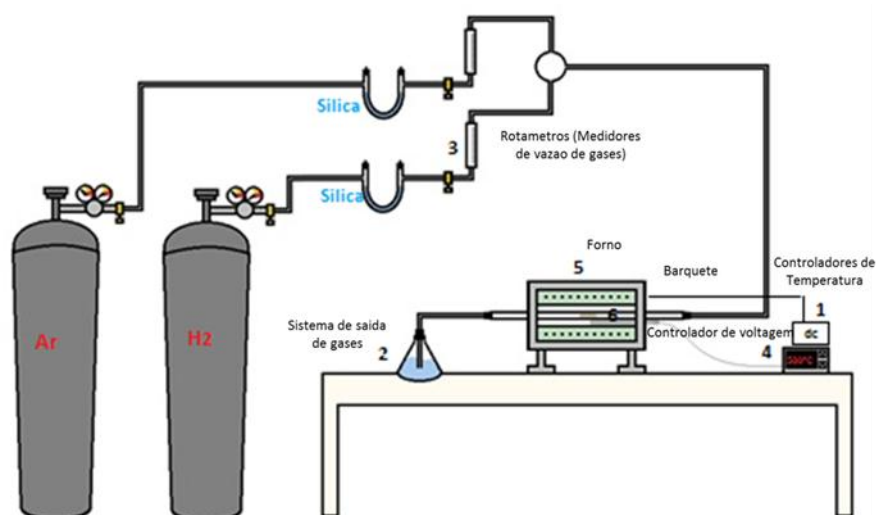


Figura 3-3 Esquema da linha experimental utilizada para as reduções com H_2

3.2

Compactação do pó em forma de pastilha

Na terceira etapa do processo, o composto obtido na etapa anterior é compactado a temperatura ambiente na forma de pastilhas de 1cm de diâmetro

com 1mm de espessura, através de uma pressão uniaxial de 15Mpa por 15 minutos. O esquema da compactação em pastilhas é mostrado na Figura 3-4.

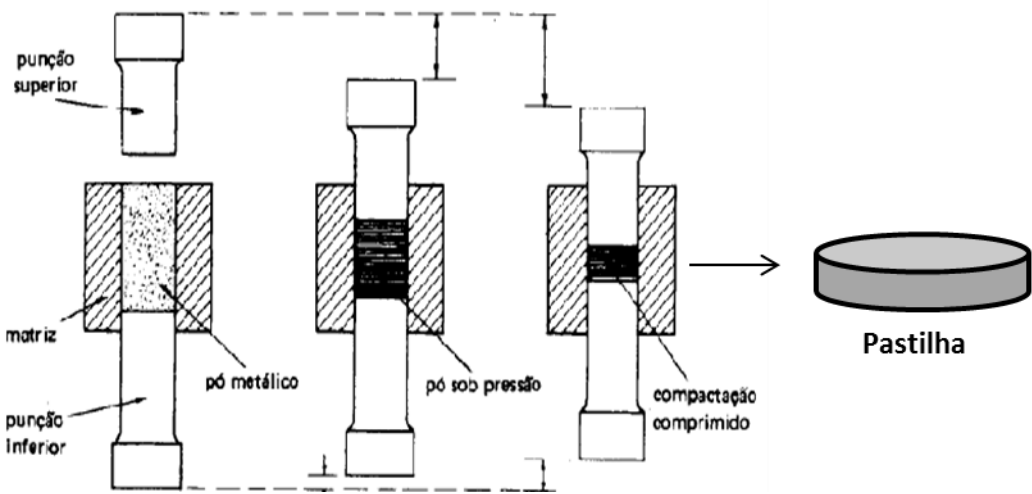


Figura 3-4 Esquema da compactação uniaxial a frio para a formação das pastilhas.

As pastilhas foram sinterizadas em atmosfera inerte por 30 minutos e resfriadas até temperatura ambiente no mesmo reator mostrado na Figura 3-3. A temperatura de sinterização foi usada como 2/3 da temperatura de fusão da liga metálica e os estudos prévios sobre este procedimento estão relatados em [20]. Desta forma, as amostras ricas em cobre foram sinterizadas a 600 °C e as ricas em níquel a 900 °C.

Foram sintetizados dois nanocompositos, de fração volumétrica diferente: 89 wt.% Cu-10wt.%Ni-1wt.%Al₂O₃ chamado de Cu-rich e, 10wt.%Cu-89wt.%Ni-1wt.%Al₂O₃ chamado de Ni-rich. A Tabela 3-1 resume as condições utilizadas nas etapas citadas.

Tabela 3-1 Condições das etapas de preparo das amostras.

Compósito	Nome	Decomposição de Nitratos		Redução dos Óxidos		Sinterização	
		T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
89 wt.% Cu-10wt.%Ni-1wt.%Al ₂ O ₃	Cu_rich	350	40	350	40	600	30
10wt.%Cu-89wt.%Ni-1wt.%Al ₂ O ₃	Ni_rich	350	40	400	40	900	30

3.3

Laminação de pastilhas em fitas

As pastilhas obtidas na etapa anterior constituem, assim, a base para produzir o material final em forma de fitas. Cada pastilha foi laminada a frio com diferentes graus de laminação e posteriormente foram realizados diferentes tratamentos térmicos. Foi empregado o laminador de bancada localizado no laboratório de metalografia (LMTT) da PUC-Rio. As fitas foram laminadas em 3 diferentes graus de redução de espessura: 40, 60 e 80%, como ilustrado na Figura 3-5.

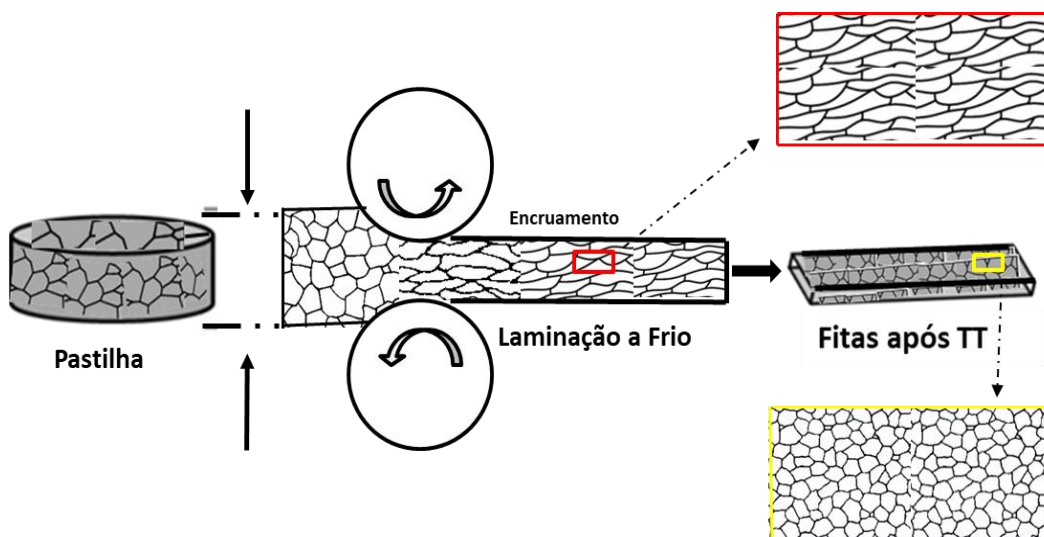


Figura 3-5 Esquema do processamento termomecânico das pastilhas em fitas.

Todas as fitas após laminação foram submetidas a tratamentos térmicos afim de avaliar a evolução microestrutural do nanocompósito, em função do grão de laminação, temperatura e tempo de recozimento assim como a interação das nanopartículas cerâmicas (Al_2O_3) com a matriz metálica. As condições utilizadas estão descritas na Tabela 3-2, a seguir.

Tabela 3-2 Condições operacionais dos Tratamentos Térmicos em função do grão de laminação.

Tipo de amostra e tempo do Tratamento Térmico (minutos)			
		Cu_rich (600°C)	Ni_rich (900°C)
Grau de laminação	80%	5,30, 300 (min)	5,30, 300 (min)
	60%	5,30, 300 (min)	5,30, 300 (min)
	40%	5,30, 300 (min)	5,30, 300 (min)
Total amostras		9	9

A condição destacadas em negrito ganharam especial importância para o desenvolvimento da pesquisa pois as discussões foram mais centralizadas nos resultados obtidos para amostras tratadas nestas condições (80%).

3.4

Análise termogravimétrico dos nanocompósitos

Análises calorimétricas (DSC) foram feitas para estimar a temperatura de recristalização das fitas laminadas. Estas análises foram realizadas no equipamento STA 6000, da marca Perkin Elmer. A temperatura avaliada variou desde a temperatura ambiente até 900°C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min levadas a cabo em atmosfera inerte de Argônio.

3.5

Caracterização estrutural dos nanocompositos produzidos

As técnicas de caracterização empregadas nesta pesquisa foram MEV e MET, a seguir está apresentado um breve relato sobre as principais observações obtidas a partir de cada uma delas assim como objetivos e equipamentos utilizados.

3.5.1

Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural via Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada a fim de avaliar de maneira geral a evolução topológica/morfologia, porosidade e natureza das amostras, inclusive também foi um instrumento para

observar a qualidade de amostras transparentes aos elétrons. No caso do MEV dotado de Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV/EDS) foi importante para o estudo analítico das amostras.

A técnica foi utilizada principalmente para análise de tamanho dos grãos e sua relação nas amostras consolidadas termomecânicamente. Também foi importante na identificação de porosidade e para conferir a fração volumétrica de Al_2O_3 presente nas amostras.

Diferentes tipos de microscópios eletrônicos foram usados, cada um com um propósito específico descrito resumidamente na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 Tipos de Microscópios Usados

Tipo de Microscópio	Especificações	Tipo de Análise Feito	Universidade ou Centro de pesquisa.
MEV	JEOL JSM-6490LV com EDXS.	Análise sistemático das amostras	CBPF/Labnano
MEV-FEG	JSM-7100FT com EDXS	Análise analítico e estrutural.	CBPF/Labnano
MEV-FEG	JSM -7100TF	Análise de tamanho grão.	UERJ/Nanofab
FIB	FEI Hélios-Nanolab 650.	Estudo da estrutural por contraste Channeling -EDXS	Inmetro
FIB	Zeiss HIM Orion Nanofab. Acoplado com feixe de Ga^+ He^+ Ne^+	Estudo estrutural por contraste Channeling usando os 3 tipos de íons.	Inmetro

3.5.2

Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica bastante apropriada para amostras com tamanhos de grão nanométricos. A capacidade de resolução do equipamento permite não só o estudo morfológico detalhado mas também a compreensão de defeitos cristalinos via a difração de elétrons. No MET é possível trabalhar em diferentes técnicas tais como: difração de elétrons, análise química por meio de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDXS) e, a por perda de energia dos elétrons (EELS).

As análises feitas por MET ao longo da pesquisa foram realizadas nos modos convencional (MET), alta resolução (HRTEM) e no modo varredura

(STEM), e alta resolução no modo varredura. Diferentes tipos de microscópios foram utilizados, cada um com especificações diferentes descritas na Tabela 3-4

Tabela 3-4 Tipos de MET Usados

Tipo de Microscópio	Especificações e características	Modos Usados	Univeridad ou Centro de pesquisa.
JEOL JEM-2100F	JEM-2100F FEG (200kV)	TEM/STEM	CBPF/Labnano
JEOL	JEM 2010 LaB ₆ (200KV)	TEM	PUC-RIO
FEI Tecnai F20	FEI Tecnai F20 (200KV)	TEM/STEM/HRTEM	GFE- Aachen
JEM -ARM 200Cs	JEM-ARM 200 Cs-STEM	STEM/EDXS	Lehigh University
TITAN	FEI TITAN. TEM e STEM, (300KV). Cs STEM	TEM/HRTEM /STEM/ HRSTEM	Inmetro
TITAN [44]	FEI TITAN 8-300 Cs-TEM. Modo TEM (300KV)	Alta resolução (HRTEM)	ERC-Julich
JEOL	JEM 1011	STEM/EDXS	UFF

3.5.3

Preparação de amostras

3.5.3.1

Preparação de amostras para microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fitas foram embutidas em baquelita e, em seguida, foi feita a metalografia convencional. A fim de obter amostras totalmente espelhadas foi usado o equipo de polimento automático, Mimimet 100 da Buelher. As amostras já polidas foram atacadas quimicamente com peróxido de Hidrogênio amoniacal por 4 segundos a temperatura ambiente para revelação dos contornos de grão. Uma parcela das amostras polidas mecanicamente foi levada ao FIB para polimento mediante feixe de Ga⁺

As secções transversais das amostras foram analisadas na sua superfície sem necessidade de uma preparação adicional.

3.5.3.2

Preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A preparação de amostras para MET é uma etapa fundamental pois da boa preparação dependerão as análises de amostras livres de artefatos e morfologia não oriunda da amostra. Foram empregadas duas técnicas de preparação de amostra. Inicialmente foi empregado o método convencional que consiste em basicamente 3 etapas descritas a seguir.

Preparação de discos de 3 mm. Os discos foram preparados a partir das fitas previamente desbastadas e polidas de espessura aproximada ente 70 e 100 μm . A fita previamente polida foi cortada em discos de 3.05 mm de diâmetro na cortadora 659 da *Gatan* a fim de obter discos sem danos mecânicos.

A segunda etapa foi o pre-desbaste. O disco é colocado no equipamento de precisão *dimple grinder modelo 656 da South Bay Technology* e a região central da amostra é desbastada mecanicamente até obter uma espessura aproximada de 5 μm como mostrado na Figura 3-6

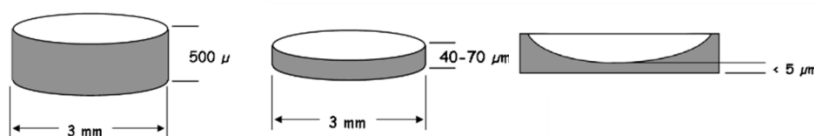


Figura 3-6 Diagrama do pre-desbaste mecânico

A terceira etapa, é o afinamento até transparência aos elétrons da região central da amostra previamente desbastada na etapa anterior. Algumas amostras foram afinadas eletroquimicamente no equipamento *Tenupol-5 da Struers* em uma solução a temperatura ambiente composta de 250 ml de ácido fosfórico, 500 ml de água destilada, 250 ml de etanol, 50 ml de propanol e 5 gramas de ureia e uma voltagem de 15 V para as amostras ricas em cobre adaptado de [11]. Por outro lado, para as amostras ricas em Níquel foi usada uma solução a -30°C de ácido perclórico com etanol e uma voltagem de 18V, adaptada de [42]. É oportuno ressaltar que esta etapa exige a realização de diversos testes com diferentes eletrólitos e condições.

Devido à natureza química das amostras e a porosidade residual, o método eletrolítico não foi o mais eficiente na preparação de amostras, então foi

usado o método de afinamento por íons no equipamento de alta precisão PIPS (*Precision Ion Polishing System*) da marca GATAN, utilizando resfriamento com nitrogênio líquido a -176°C a fim de evitar danificação por aquecimento nas amostras. Os parâmetros de preparação usados no PIPS estão descritos na Tabela 3-5

Tabela 3-5 Parâmetros usados no PIPS

Voltagem (KV)	Ângulo de incidência	Modulação	Rotação	Tempo
4.0	5° Top 3° Bottom	Dual Beam	3 rpm	Antes de perfurar área de interesse
2.5	5° Top 3° Bottom	Dual Beam	3 rpm	Aprox. 5 min
0.5	5° Top 3° Bottom	Dual Beam	3 rpm	Aprox. 2 min para limpar

Como acima citado, o segundo método de preparação de amostras foi usando feixe de íons focalizado (FIB) “*Focused Ion beam*”. O equipamento permite cortar e afinar ionicamente uma lamela de uma região de interesse específica. A preparação de amostras foi feita em dois equipamentos diferentes:

- i) O *Strata FIB 205 da FEI*, com 3 sistemas de injeção de gás, do *GFE (Central Facility for Electron Microscopy)* em Aachen, Alemanha. Trabalha com um voltagem de aceleração de 5 kV a 20 kVe corrente de 1pA a 20pA.
- ii) *FEI SEM /FIB Helios modelo Nanolab 650 do Inmetro (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia)*, com detector de elétrons secundários, retroespalhados e transmitidos, acoplado com detector de análise química por espectroscopia dispersiva de energia (EDS). Também opera com uma voltagem de aceleração de 5 kV a 20 kVe corrente de 1pA a 20pA.

3.6 Medidas de microdureza

Os ensaios de microdureza HV 0.01 foram realizados no microdurômetro de marca Shimadzu, modelo HMV-Microhardness, disponível no laboratório

LMTT da PUC-Rio. A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° , sob uma determinada carga. A máquina que faz o ensaio Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas das diagonais (d) formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide.

O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada (F) pela área de impressão (A) deixada no corpo ensaiado. Essa relação, expressa em linguagem matemática tem se $HV=F/A$.

Foram realizadas 5 medidas para cada condição do nanocompósito, na seção do topo. Para realizar as nanoindentações as amostras foram polidas até espelhamento seguindo a norma ASTM E92-17 [43].

4

Resultados e discussão

4.1

Evolução microestrutural dos nanocompósitos: Cu-rich (Cu-10%Ni-1%Al₂O₃) e Ni-rich (Ni-10%Cu-1%Al₂O₃)

O ponto de partida dos nanocompósitos, foi a produção de nanopartículas metal-cerâmicas: Cu-10%Ni-1%Al₂O₃ (Cu-rich) e Ni-10%Cu-1%Al₂O₃ (Ni-rich), através de síntese química, que compreende a dissociação de nitratos metálicos e a subsequente redução seletiva por H₂ conforme explicado no item 3.1. A pesquisa e caracterização desta primeira etapa do processo foram publicadas no artigo anexo a esta tese [7].

A Figura 4.1 ilustra as nanopartículas obtidas depois da redução com H₂. Na Figura 4-1 (a) é observado em STEM campo claro, as nanopartículas ricas em Cu; e (b) as nanopartículas Ni-rich. As nanopartículas são heterogêneas, com algumas partículas facetadas e macladas, sem diferença marcada entre as nanopartículas Cu-rich e Ni-rich, com tamanho aproximado de partícula entre 5 e 60nm.

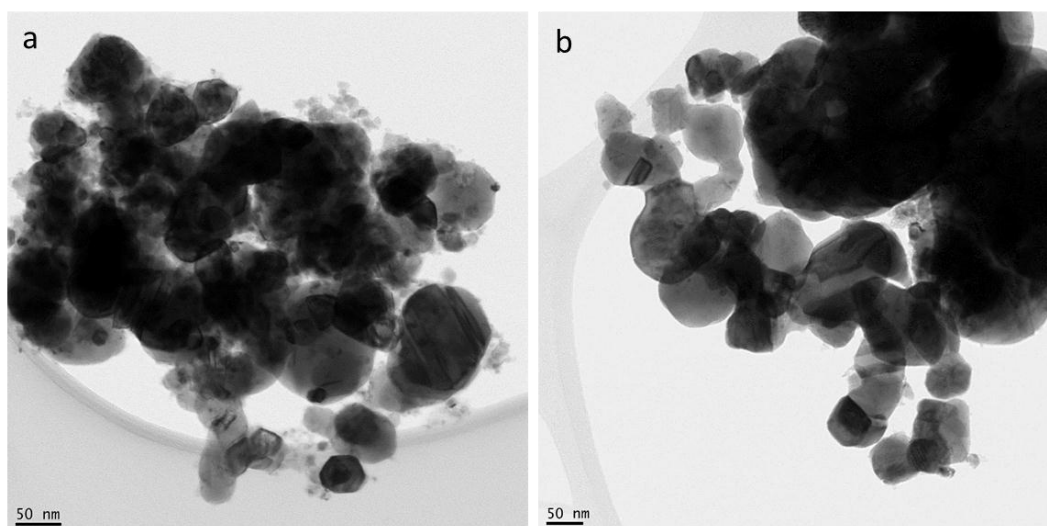
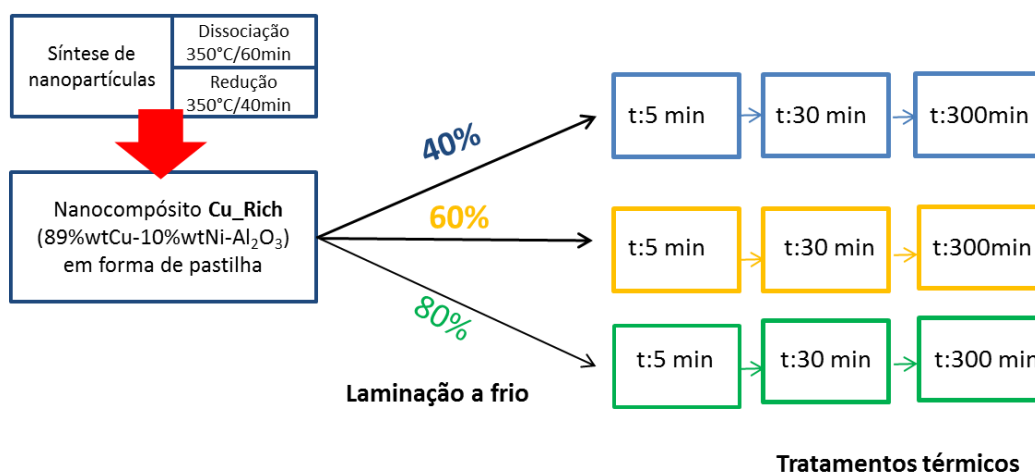


Figura 4-1 Imagens em STEM campo claro das nanopartículas depois da redução em H₂. (a) Cu-rich. (b) Ni-rich. Imagem tomada de [7]. Microscópio Jeol JEM 2100F (200kV)

Da primeira parte da pesquisa foi concluído que o processo químico pode ser implementado satisfatoriamente para a produção seletiva de nanocompósitos metal-cerâmicos. Depois de compactação uniaxial seguido da sinterização as nanopartículas de Al_2O_3 ficaram distribuídas nos contornos dos grãos, algumas dentro da matriz metálica e outras em forma de aglomerados. Algumas medidas de dureza corroboraram a eficiência do Al_2O_3 como reforço cerâmico. Nos compósitos Cu-rich a dureza aumentou em 100% quando comparada sem Al_2O_3 , já nos compósitos Ni-rich a dureza aumentou um 38% com o reforço mecânico[7].

A segunda parte do processo, que compreende a compactação do material metal-cerâmico em pastilhas e a subsequente transformação em fitas, está descrita a seguir.



4.1.1

Caracterização do nanocompósito Cu-rich na forma de pastilha

De maneira a sintetizar as diversas condições estudadas e, assim, facilitar a compreensão da tese, é seguido o esquema mostrado acima. A seta em vermelho indica a condição estudada.

A primeira observação do compósito Cu-rich depois da compactação uniaxial do pó metal cerâmico e sinterização por 30 minutos, foi feita no MEV-FEG J7000. A micrografia da pastilha fraturada (seção transversal) apresentada na Figura 4-2 revelou formação dos pescoços de sinterização, assim como também partículas heterogêneas de tamanho nanométrico, vários aglomerados e alta porosidade.

Estudos anteriores em sistemas metal-cerâmicos produzidos por rota química, reportam homogeneidade tanto na composição química, quanto no tamanho dos grãos [45][46]. Entre tanto, os resultados de este estudo demonstram ser heterogêneos. Nas Figuras 4-2 e 4-3, se observa claramente heterogeneidade na amostra, que pode ser explicada segundo [47-50] pelo uso de precursores hidratados no início do processo. É conhecido que processos aquosos, favorecem a aglomeração das partículas devido as pontes de hidrogênio presentes, assim como também as forças de capilaridade durante a decomposição térmica promovem também a aglomeração do material.

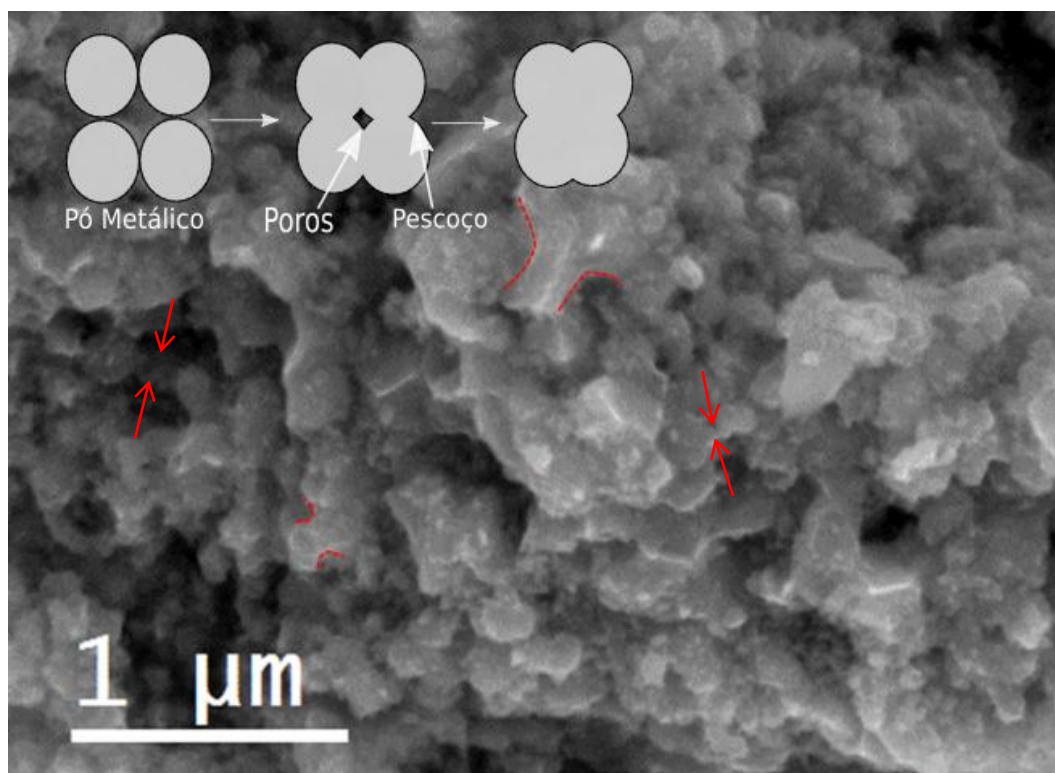


Figura 4-2 Imagem da pastilha fraturada via MEV-FEG, do composto Cu-rich, mostrando os pescoços de sinterização sinalados pela seta em vermelho e, partículas de tamanho nanométrico. Microscópio MEV-FEG JSM 7000

Na Figura 4-3 é apresentada uma micrografia via íons secundários do plano da pastilha, feita no FIB Helios-Nanolab 650, permite por contraste de canalização de feixe de íons, comumente chamado contraste *channeling* (será usado deste modo, pois a tradução em português não é fiel à descrição do processo físico) identificar claramente a diferencia de orientações cristalográficas e dos tamanhos dos grãos. Os grãos menores destacados na magnificação em amarelo, Figura 4-3 (b), variam de 50 a 500 nm, já o tamanho dos grãos

maiores, na magnificação em vermelho na Figura 4-3 (c), está na ordem de alguns microns.

Dito contraste *channeling*, é o processo no qual íons penetram grandes distâncias ao longo de direções cristalinas de baixo índice quando comparadas com direções *non-channelling* ou material amorfo. Vários autores [51-53] tem estudado este contraste, pois é o responsável da drástica variação de sinal em elétrons secundários, permitindo um espetacular contraste entre orientações cristalográficas de amostras policristalinas, como é o caso do CuNi.

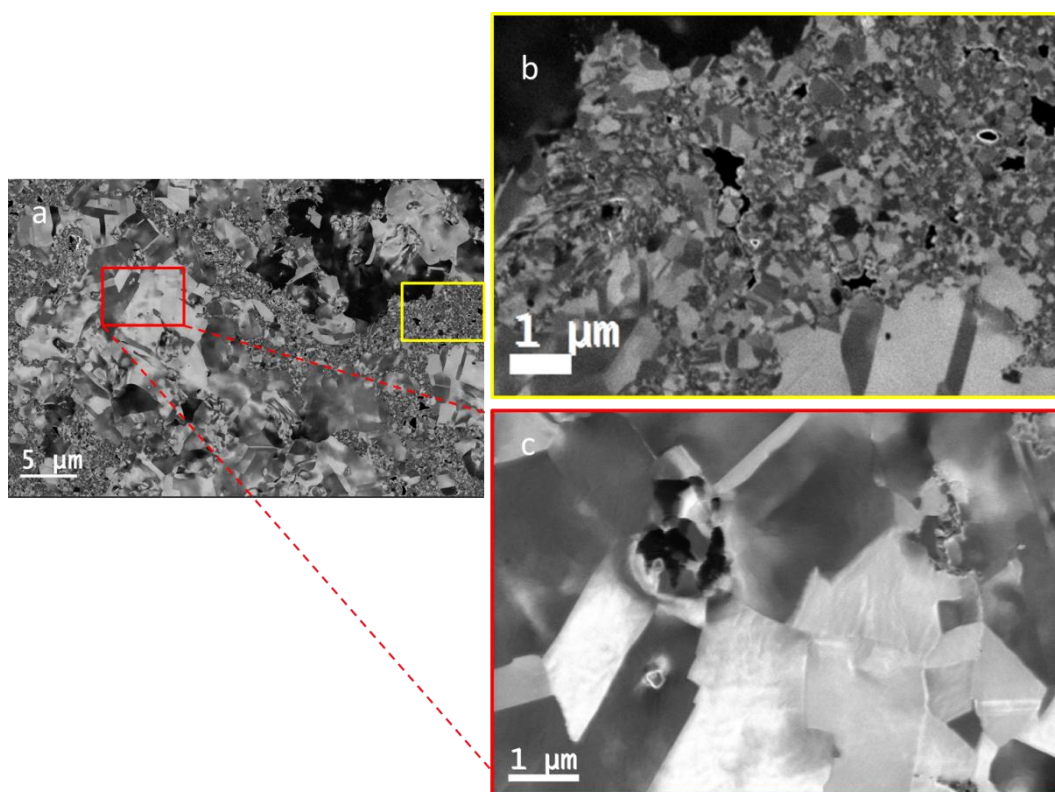


Figura 4-3 Imagem de íons secundários do (a) plano da pastilha Cu-rich mostrando a distribuição heterogênea dos grãos; (b) magnificação da área selecionada em amarelo mostrando os grãos menores; (c) magnificação da área em vermelho mostrando grãos maiores. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

Um exemplo de grãos bem desenvolvidos, com tamanho Aprox.de 400nm exibindo franjas de espessura que auxiliam o contraste de finas partículas similar ao contraste de finas partículas coerentes dentro do grão é apresentado na Figura 4-4, via MET campo claro/campo escuro com o respectivo padrão de difração.

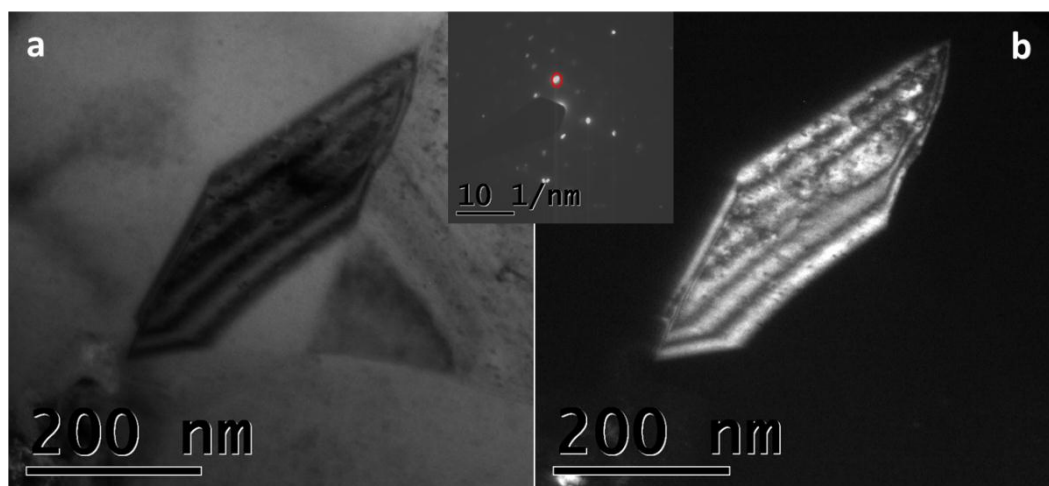


Figura 4-4 Imagem MET do nanocompósito Cu-rich na forma de pastilha (a)par campo claro, (b) campo escuro, com o respectivo padrão de difração, mostrando um grão totalmente desenvolvido com franjas de espessura, algumas partículas dispersas dentro do grão e, alguns defeitos nanometricos. Amostra preparada por PIPS. Microscópio Jeol JEM 2100F (200KV).

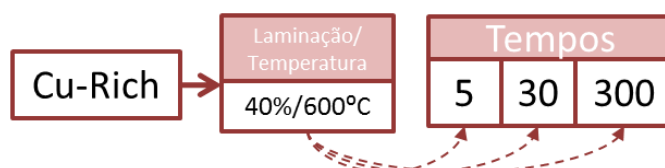
4.1.2

Evolução microestrutural do compósito Cu-rich após diferentes graus de laminação a frio (LF).

As pastilhas foram transformadas termomecanicamente em fitas nanoestruturadas e estão descritas a seguir. Cada seção consta de um diagrama inicial, que representa o grau de laminação, a temperatura usada e os tempos de recozimento após laminação a frio que serão descritos e discutidos.

4.1.2.1

Amostra Cu-rich LF 40%



Conforme acima ilustrado, as pastilhas Cu-rich foram submetidas a diferentes reduções de espessura, sendo que, a temperatura (600°C) e os tempos de tratamentos térmicos (5, 30 e 300 min) foram mantidos a fim de avaliar a evolução microestrutural ao longo do tempo. A temperatura foi escolhida baseados na temperatura de recristalização das ligas CuNi .

A análise de calorimetria, DSC, proporcionou informação sobre a temperatura de recristalização do compósito Cu-rich LF 40%, com um valor

aproximado de 580°C, os gráficos gerados estão no anexo desta tese. Todavia, alguns autores [54], relatam que com 40% de laminação a frio, a energia acumulada é bastante baixa e não é suficiente para ter processo de recristalização.

Um panorama completo sobre a evolução estrutural do compósito Cu-rich LF 40% é apresentado na Figura 4-5. O esquema global da laminação é apresentado na figura 4-5 (a). Imagens de íons secundários do compósito após os tratamentos térmicos de 5, 30 e 300 minutos, feitas no Microscópio FIB-Hélios Nanolab-650 são apresentadas na Figura 4-5 (b), (c) e (d). Destaca-se nas micrografias a heterogeneidade no tamanho dos grãos das amostras. Após 5 minutos de tratamento térmico houve recristalização completa e inclusive crescimento do tamanho de grão, fenômeno que pode ser explicado pelo tamanho nano e submicrométrico dos grãos iniciais, assim como também pela heterogeneidade da amostra.

Note que existe uma correlação direta do tamanho de grão com o tempo de tratamento térmico, observado nas Figuras 4-5 (b), (c), (d). Exibindo grãos maiores na condição de maior tempo de tratamento térmico (300 minutos) Figura 4-5(d). Todas as amostras apresentam grãos bem definidos pequenos da ordem de centenas de nanômetros aprox. de 50 a 500 nm, cercadas de grãos maiores da ordem de poucos micrometros. Este fenômeno é conhecido como recristalização secundária [55] [56].

A fim de elucidar o porquê deste comportamento, escolheu-se uma área bem heterogênea, da amostra com tratamento térmico de 300 minutos, uma vez que a diferença entre os tamanhos de grão é mais marcada, e foi realizado uma análise analítica, via mapeamento dos elementos EDXS, no microscópio FIB Hélios- Nanolab650. O mapeamento elementar é mostrado na Figura 4-6, nesta figura pode se observar claramente a presença de elementos como Cu, Ni, Al e O. Sendo que, os grão maiores correspondem ao CuNi e nos lugares de grãos menores a uma mistura de CuNi com Al e O, o que sugere a presença de Al_2O_3 . Note na mesma figura, a diferença clara entre as Figuras 4-6 (a) e 4-6 (b), a primeira é uma imagem por íons secundários e a segunda por elétrons secundários, como se pode ver, o drástico contraste da imagem por íons secundários nos traz mais informação, permitindo claramente estudar evolução estrutural e tamanho de grão.

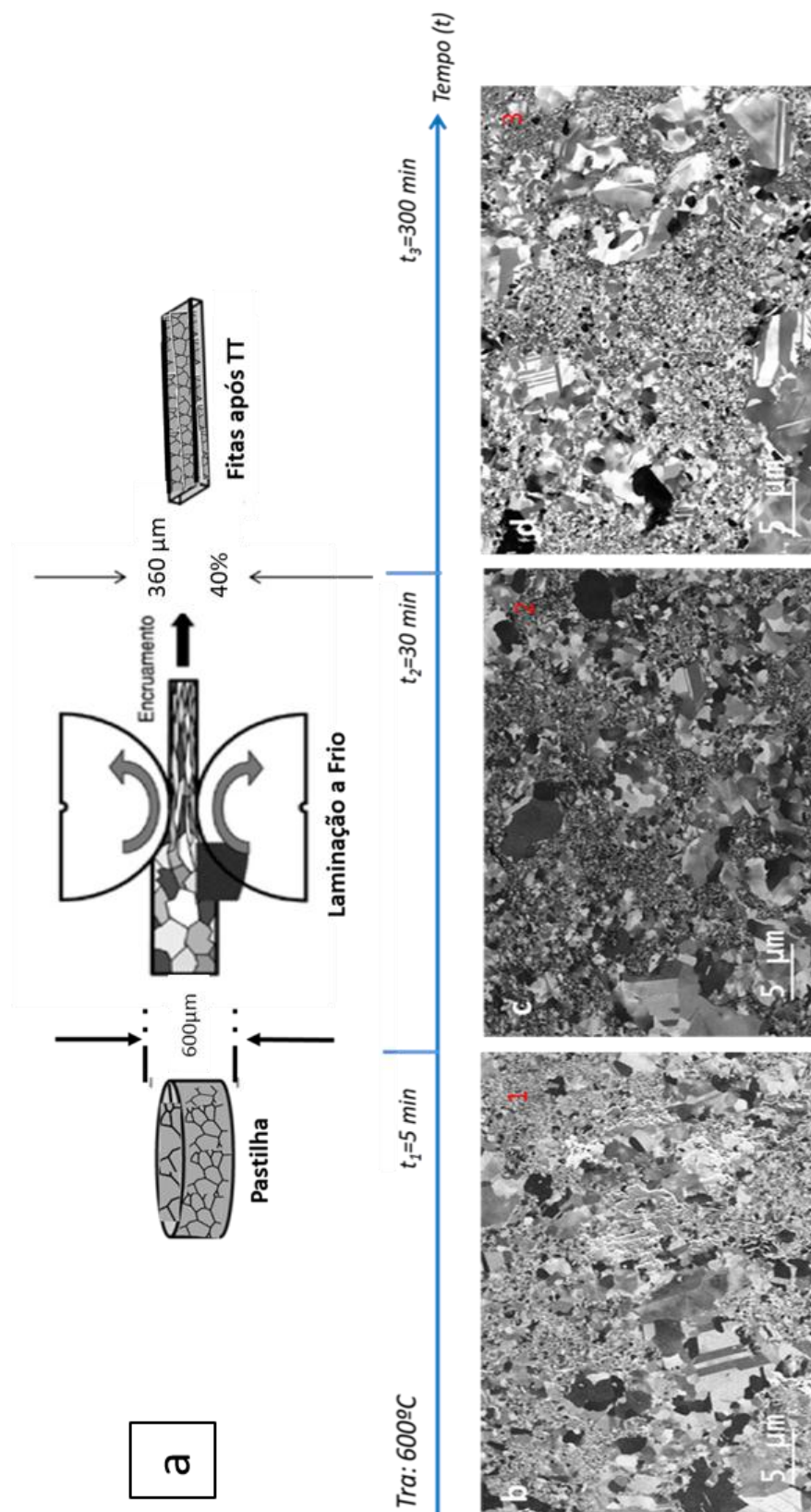


Figura 4-5 Compósito Cu-rich LF40% a) diagrama de laminação; (b) imagem de íons secundários após 5min; c) 30 min; e d) 300 min de tratamento térmico a 600°C. Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

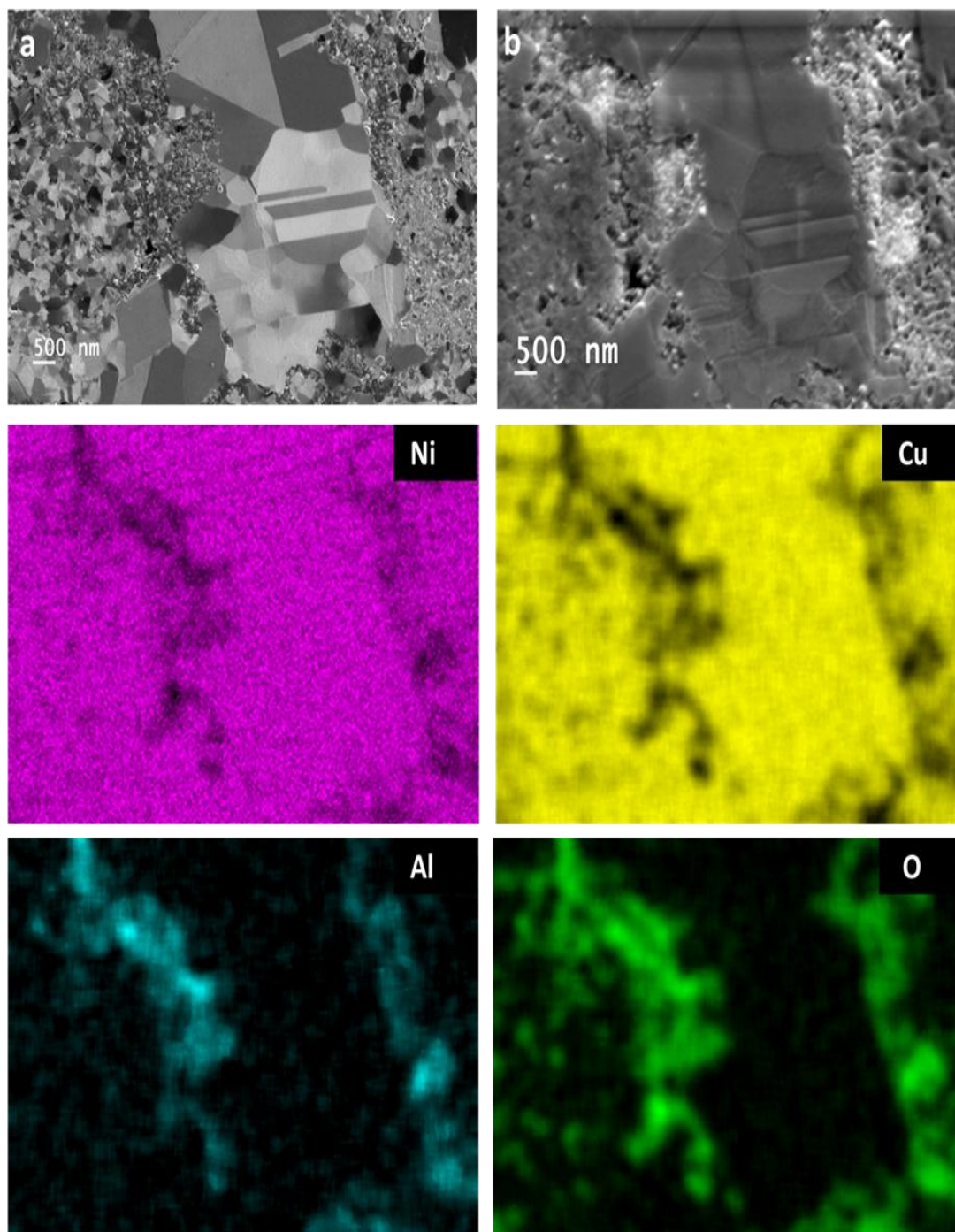


Figura 4-6 (a) Imagem de íons secundários mostrando um drástico *channeling* entre os grãos grandes e pequenos; (b) imagem de elétrons secundários. (c), (d), (e), (f), Mapeamento elemental EDXS do compósito Cu-rich LF 40% TT de 300 min. Amostra preparada com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

A diferença marcada de composição e de tamanhos de grão na amostra permite argumentar que as nanopartículas de Al_2O_3 , não foram totalmente eficazes em delimitar o crescimento de grão. Em outras palavras, nas regiões da fita onde Al_2O_3 está presente, houve inibição do tamanho de grão,

permanecendo 50 e 500 nm, já nas regiões sem Al_2O_3 se exibe crescimento significativo de grãos, atingindo tamanhos de grão de até 10 μm .

De maneira a evidenciar um melhor contraste entre o Al_2O_3 e a matriz metálica, foi utilizado o microscópio Orion Nanofab da Zeiss, acoplado com 3 tipos de gases: Ga^+ , He^+ e Ne^+ . Na Figura 4.7 são apresentadas as imagens respectivas. A diferença entre as imagens radica principalmente no contraste, já que os íons de néon são mais leves que os de Ga^+ , a remoção do material nas análises é feita em menor escala, gerando assim um contraste mais claro. Os íons de hélio são ainda mais leves e pode ser usado para criar estudar nanoestruturas ainda mais finas, mas neste caso não tiveram o melhor desempenho [58].

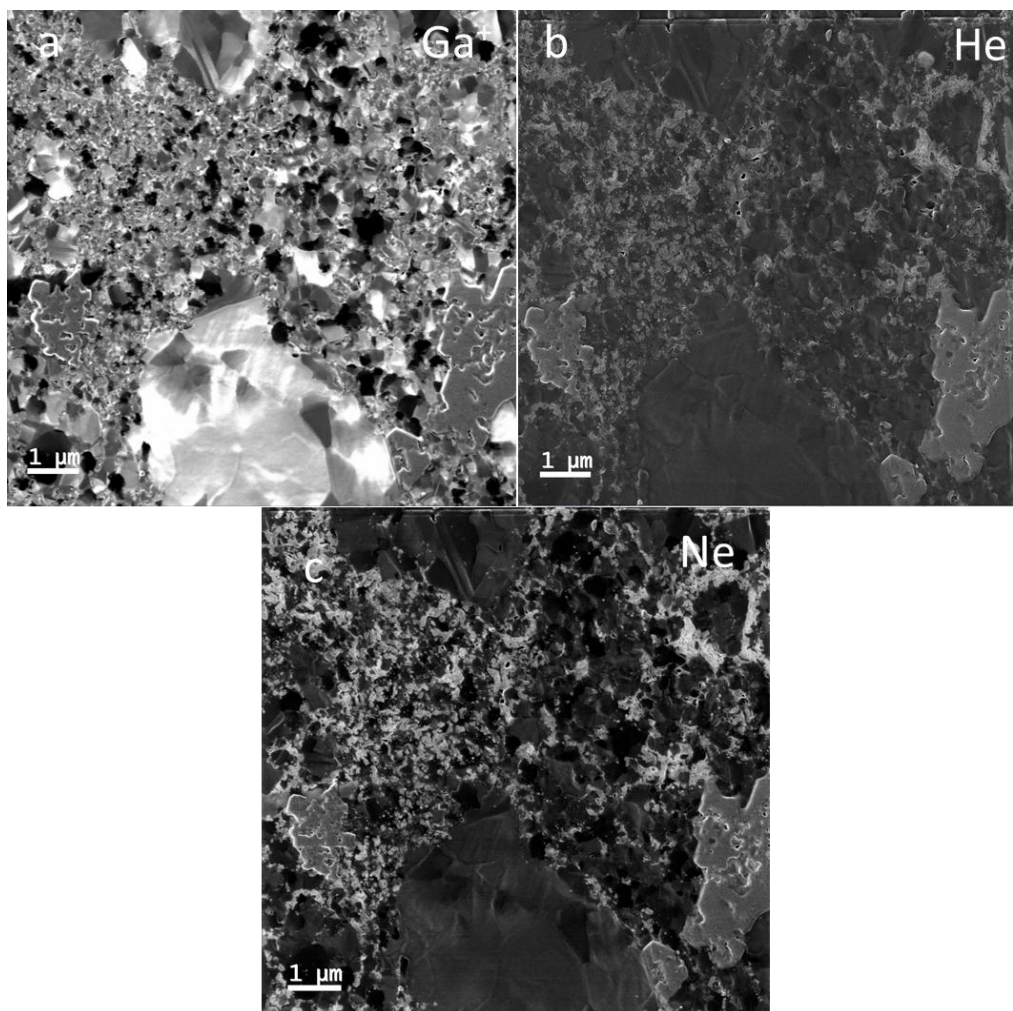
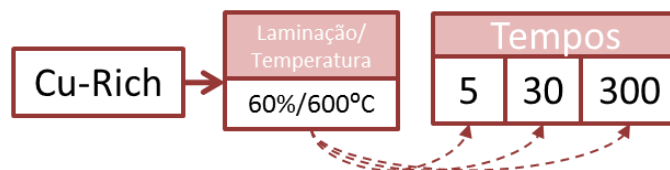


Figura 4-7 Imagem de íons secundários do nanocompósito Cu-rich LF40% TT 300 min, imagens obtidas com íons diferentes a) com íons de Ga^+ b) íons de He c) Íons de Ne. Amostra preparada com metalografia convencional e polimento final com o respectivo gás (Ga, He e Ne). Microscópio Orion. Para explicação vide o texto acima.

4.1.2.2

Amostra Cu-rich LF 60%



Ao incrementar o grau de laminação, a energia armazenada aumenta na mesma proporção, que por sua vez tem efeito na força motriz necessária para o processo de recuperação, recristalização, no entanto, a diferença estrutural quando comparada com o nanocomposito Cu-rich LF40% não foi clara. Com o grau de laminação atual de 60% o fenômeno de recristalização heterogênea se repete.

Na Figura 4-8 é apresentada uma imagem de íons secundários da amostra Cu-rich LF 60%, com tratamento térmico de 30 e 300 minutos respectivamente. A Figura 4-8 (a) mostra claramente a heterogeneidade da amostra após 30 minutos de tratamento térmico, com grãos pequenos de 50 a 500nm e os grãos maiores de alguns microns, já a Figura 4-8 (b) representa a amostra com 300 minutos de tratamento térmico, e difere da anterior apresentando maior quantidade de grãos grandes.

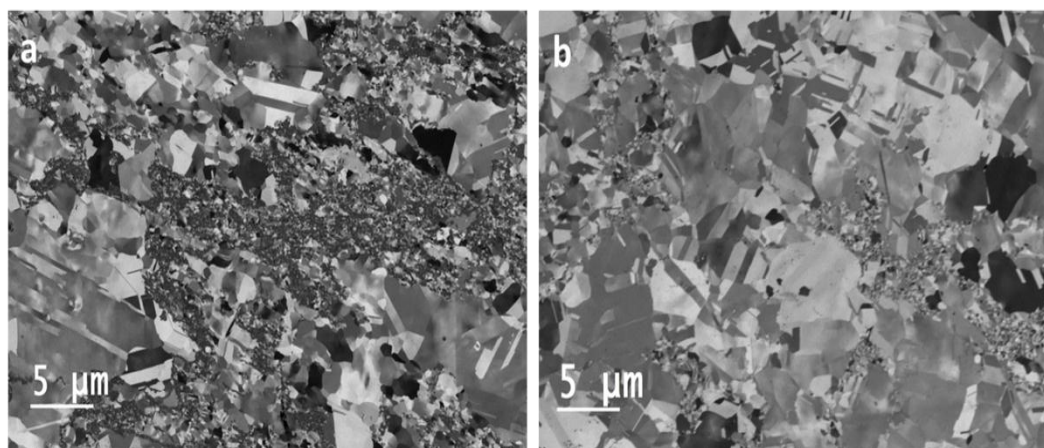


Figura 4-8 Imagem de íons secundários do compósito Cu-rich L60% com TT de a) 30min, mostrando a diferença significativa entre os tamanhos de grão; e (b)300 min, apresentando crescimento do grão em torno aos grãos menores. Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

Estudos da seção transversal e do plano da amostra Cu-rich LF 60% TT 300 min, foram conduzidos via MEV-FEG JSM 7100FT e é estão apresentados nas Figura 4-9 e Figura 4-10. A Figura 4-9 permite observar fratura intergranular, e eventuais planos de clivagem típicos de materiais cristalinos. Da mesma forma que observado na imagem por íons secundários (4-8 (b)) é possível observar grãos menores perto dos grãos maiores. A porosidade do material ganhou destaque com os círculos em vermelho e as setas amarelas apontam as facetas de um grão.

A mesma condição foi analisada numa amostra polida convencionalmente e atacada por peróxido de H_2 amoniacal por 4 segundos, e é apresentada na Figura 4-10, destacando os grãos bem definidos da ordem de 500nm a 10 μ m, heterogêneos e, com maclas de recozimento. A superfície apresenta uma topologia proveniente do super ataque químico.

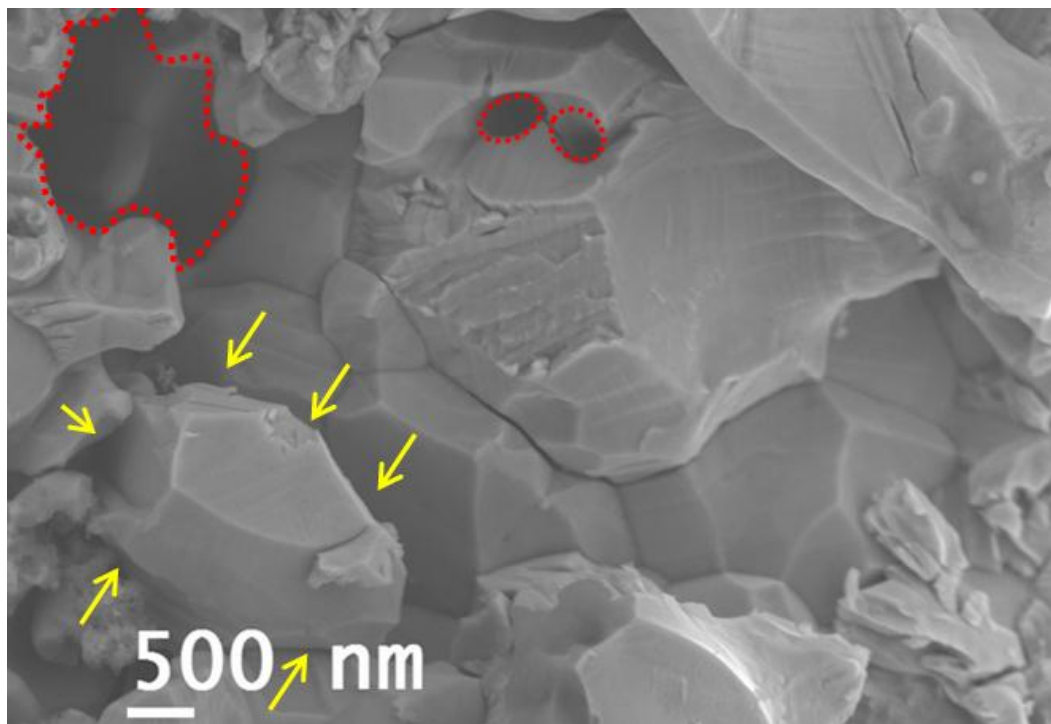


Figura 4-9 Micrografia da fratura via MEV do composto Cu-rich L60% com TT 300 min. Os pontos vermelhos indicam porosidade e as setas em amarelo apontam os planos de clivagem. Microscópio MEV-FEG JSM 7100FT.

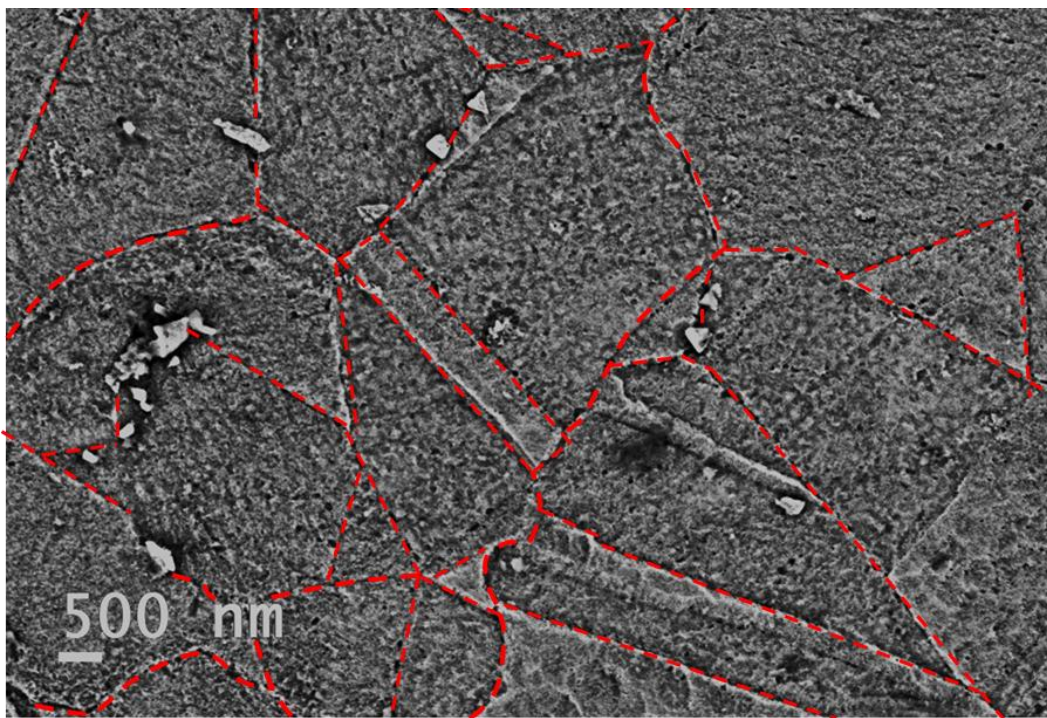
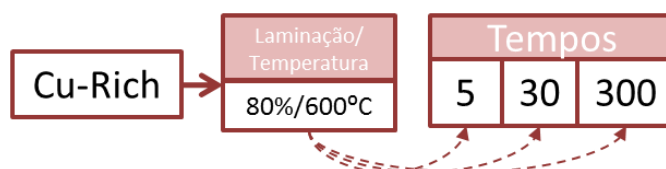


Figura 4-10 MEV do plano do compósito Cu-rich L 60% com TT 300 min. Amostra preparada por Ataque Químico com peróxido de hidrogênio amoniacal. Destaque em vermelho dos contornos de grão. Microscópio MEV-FEG JSM 7100FT.

4.1.2.3

Amostra Cu-rich LF 80%



A amostra Cu-rich LF 80% ganhou especial destaque nesta pesquisa. A alta energia armazenada na amostra, proveniente da deformação plástica severa permitirá visualizar de forma mais marcada a evolução estrutural ao longo do tempo.

Com o intuito de fornecer uma visão global da deformação plástica severa no estágio da amostra sem tratamento térmico, foi realizado um mapeamento dos elementos químicos- EDXS, apresentado na Figura 4-11. Nesta condição, Figura 4-11 (a), observaram-se grãos heterogêneos alongados. A Figura 4-11 (b) é uma magnificação da Figura 4-11 (a), e da qual foi feito o mapeamento de

elementos químicos. Ressalta-se aqui o óxido de alumínio alinhado no sentido da laminação.

De modo geral é apresentado na Figura 4-12 a evolução estrutural do nanocomposito Cu-rich LF 80%, via íons secundários no Microscópio FIB-Hélios, Nanolab 650. Os grãos deformados após a laminação são observados na Figura 4.12 (a). A Figura 4.12 (b) revela a estrutura após 5 minutos de tratamento térmico, constituída de grãos pequenos, 50nm a 2 μ m, mas completamente recristalizada. Por sua vez, nos tratamentos térmicos por 30 e 300 minutos, apresentados nas Figuras 4.12 (c) e (d), se observa maior diferença entre grãos grandes e pequenos, da ordem de 50 nm a 10 μ m, houve completa recristalização e crescimento de grão de forma heterogênea, similar ao apresentada por [55].

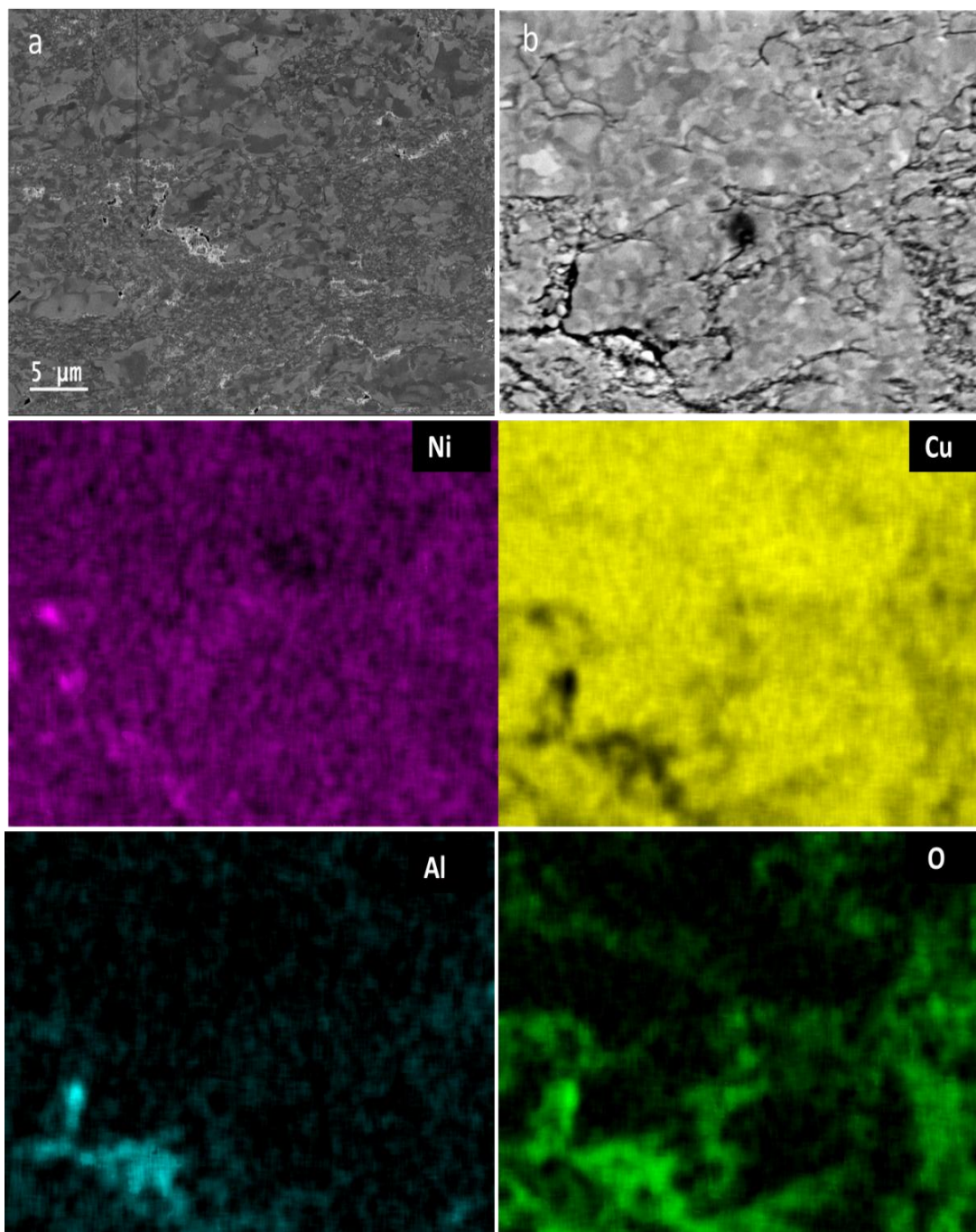


Figura 4-11 (a) Imagem de íons secundários mostrando os grãos deformados do compósito Cu-rich L 80% sem tratamento térmico; (b) imagem de íons secundários da região da Figura 4-11 (a) correspondente ao mapeamento elemental; (c), (d), (e) e (f) Mapeamento elemental EDXS. Amostra preparada por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

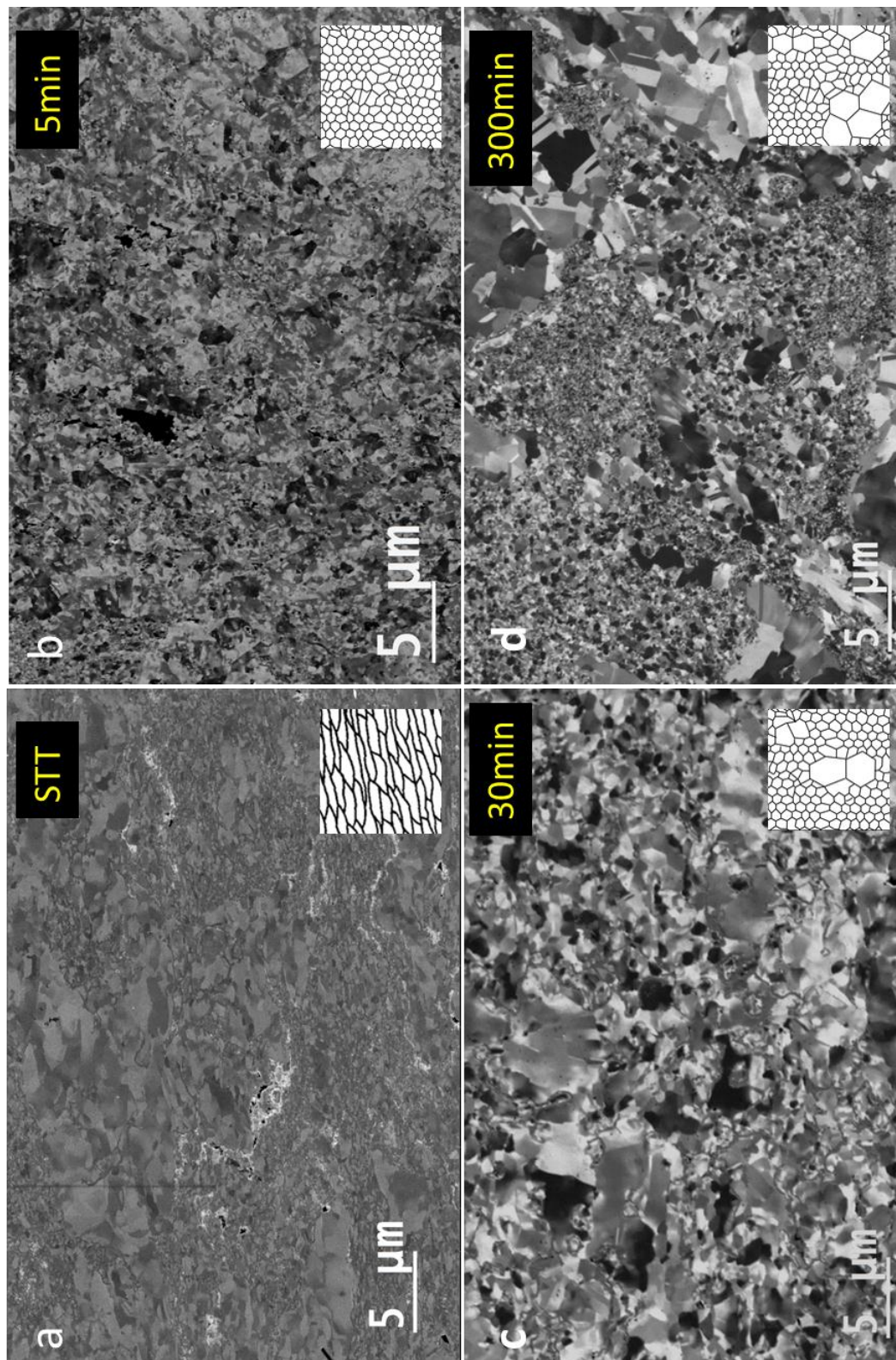


Figura 4-12 Imagem de Ions secundários da evolução microestrutural do composto Cu-rich LF 80% a)sem tratamento termico, após a) 5min c) 30min e d)300 min de tratamento térmico. Amostras preparadas por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

4.1.2.3.1

Amostra Cu-rich LF 80% e TT 5 min

Após 5 minutos de tratamento térmico, houve completa recristalização, que pode ser explicada devido ao alto grão de deformação plástica e a temperatura de recozimento ligeiramente acima do encontrada com a análise calorimétrica (580°C). O drástico contraste de íons secundários da Figura 4.13, permite ver claramente grãos maiores e outros de tamanho menor, em uma relação de 1-20, quando comparado de forma nanométrica. As setas em amarelo apontam a grãos menores, aprox. 50nm a 500nm, as setas vermelhas apontam para grãos maiores, aprox. 1µm a 10µm.

Uma análise da seção transversal foi realizada via FIB e é mostrada na Figura 4.14, observando-se heterogeneidade na amostra e ganhando destaque uma trinca ao longo da seção transversal, que pode ser explicada pelo alto grau de deformação.

A mesma condição foi analisada via MEV-FEG numa amostra polida convencionalmente e atacada quimicamente com peróxido de hidrogênio amoniacal, a fim de revelar os contornos dos grãos da matriz, a eventual distribuição do Al_2O_3 e a porosidade remanente, entre outras, é mostrada na Figura 4.15.

Na Figura 4.15, as setas em amarelo (PC) apontam para as partículas de Al_2O_3 , os pontos em verde (M) sinalam uma macla, as setas em laranja (P) mostram um poro, e a letra G um grão bem definido. Esta micrografia é bastante representativa da estrutura de nanocompositos metal-cerâmicos. No entanto, existem várias questões a serem levadas a consideração na caracterização destes nanocompositos. A primeira é evidente que os métodos de caracterização convencionais não são suficientes para o estudo detalhado da estrutura, por exemplo, os métodos anteriormente apresentados, não permitiram estudos de interfaces, não entanto, são ótimos para avaliar a estrutura de forma global. Outros métodos com limitações estatísticas, mas com melhor resolução espacial, como o MET é usado na seguinte condição da amostra.

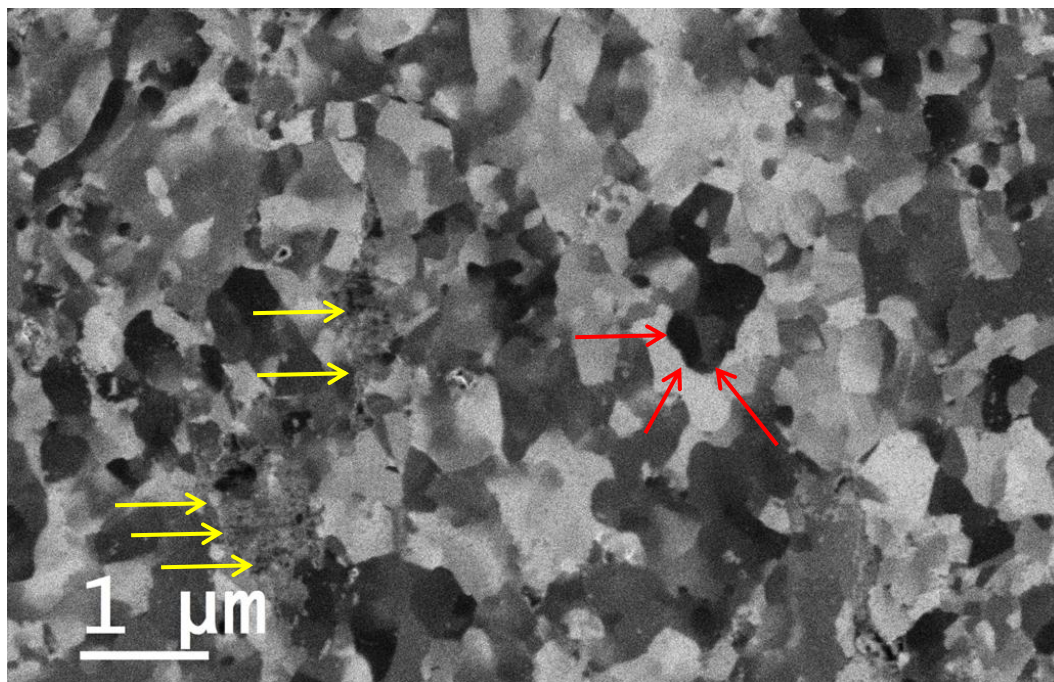


Figura 4-13 Imagem de íons secundários da amostra Cu-rich L 80% com TT de 5 min. As setas amarelas apontam para grãos pequenos e as setas vermelhas para grãos maiores, ilustrando a heterogeneidade da recrystalização. Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

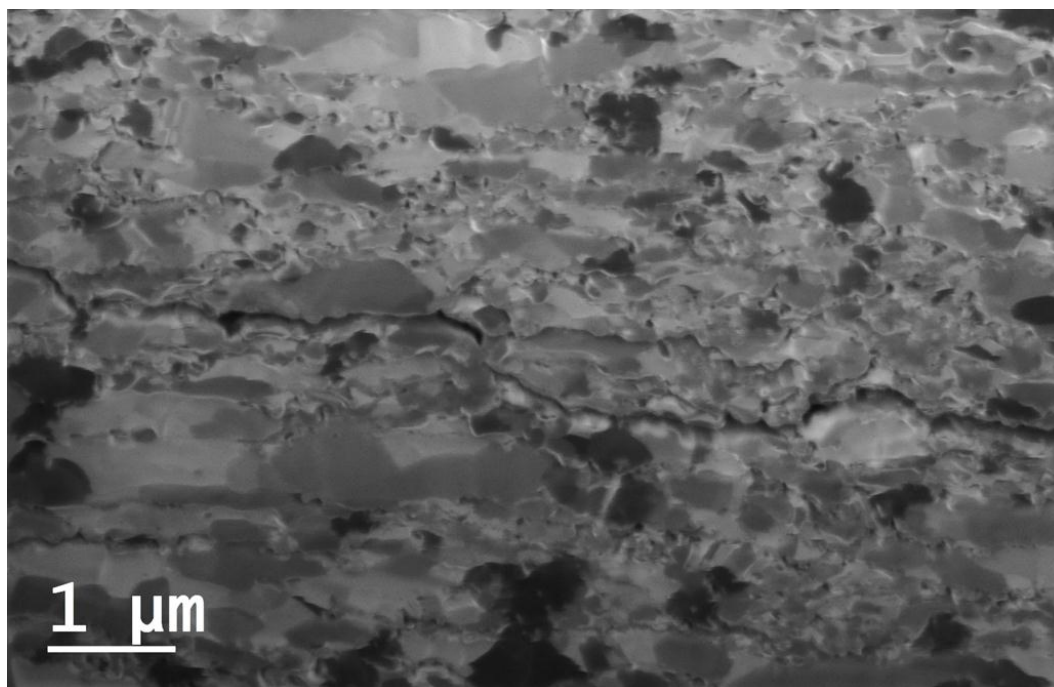


Figura 4-14 Imagem de íons secundários da seção transversal da amostra Cu-rich L80% com TT de 5 min. Em destaque uma trinca ao longo da amostra. Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

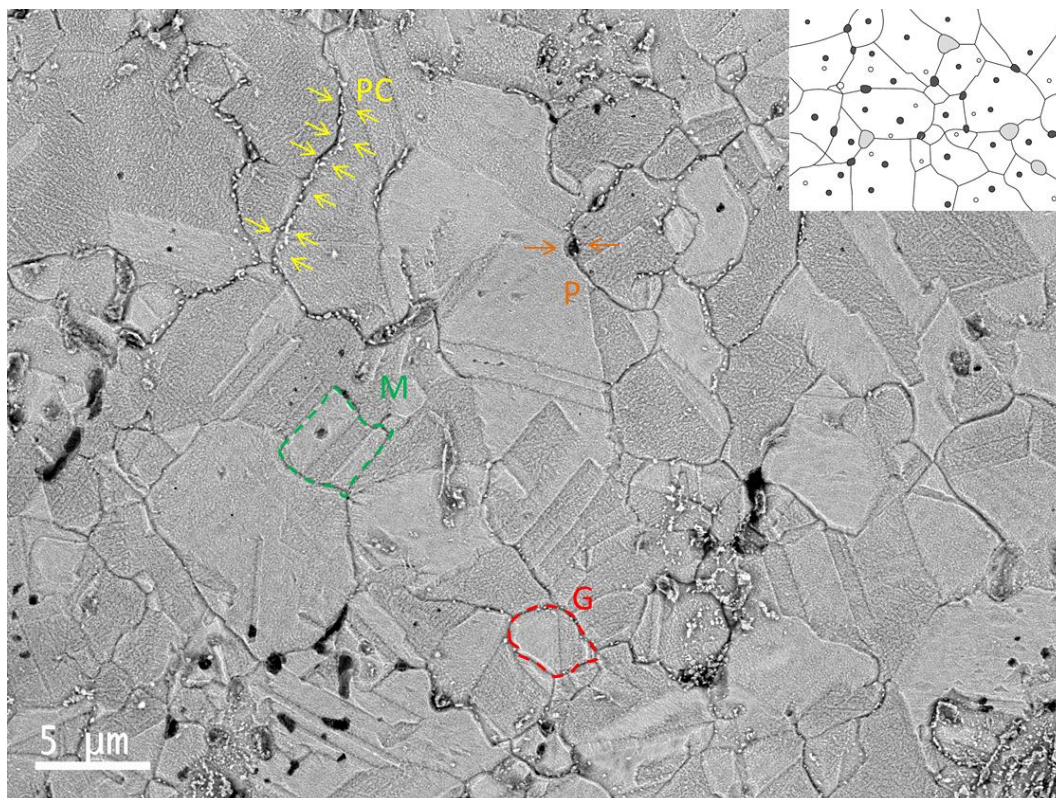


Figura 4-15 Imagem de MEV-FEG do plano do nanocomposito Cu-rich L80% com TT de 5 min. Alguns pontos principais são sinalados na imagem, as setas em amarelo (PC) apontam para as partículas cerâmicas, os pontos em verde (M) sinalam uma macla, as setas em laranja (P) mostram um poro, e a letra G um grão. Amostras preparadas com metalografia convencional e ataque químico com peróxido de hidrogênio amoniacal. Microscópio MEV-FEG JSM 7100F

4.1.2.3.2

Amostra Cu-rich LF 80% e TT 30min

Após 30 minutos de tratamento térmico, a amostra apresenta recristalização heterogênea. Na Figura 4.16 via íons secundários feita no microscópio FIB- Hélio é observado dito fenômeno. Grãos grandes e pequenos coexistem na mesma amostra, a seta amarela marcada com R, representa uma estrutura totalmente recristalizada com grãos de tamanho entre 50 a 500nm. A região central desta micrografia, marcado por G, exibe crescimento significativo dos grãos apróx. 10 μm .

A mesma condição da amostra foi polida e atacada quimicamente com peróxido de hidrogeno amoniacal. Aqui foram revelados grãos, maclas e as partículas de Al_2O_3 e esta apresentada na Figura 4-17.

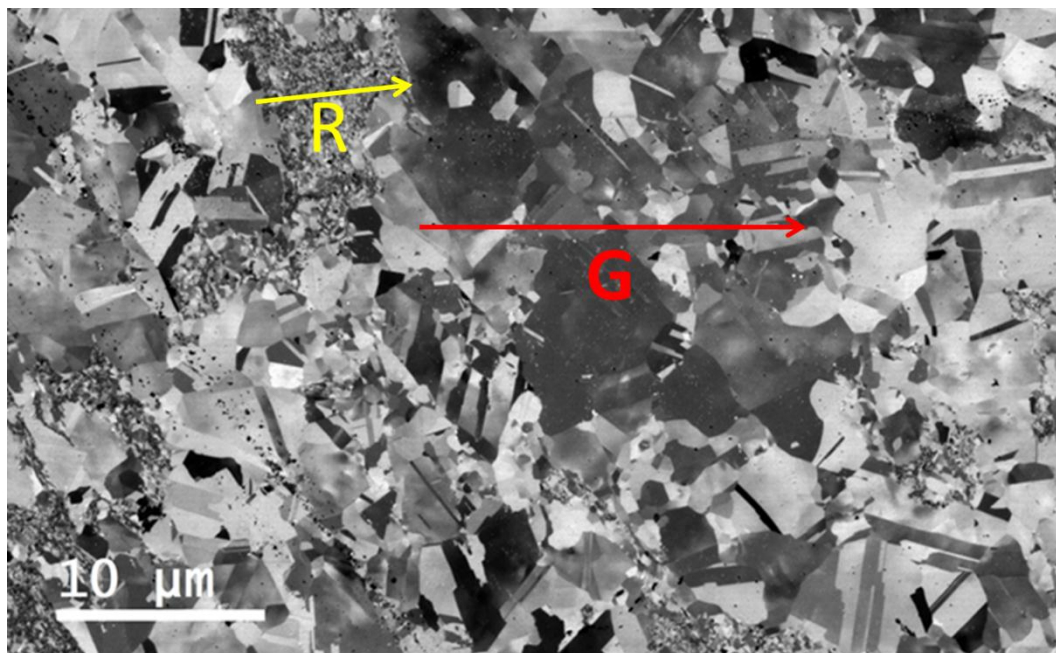


Figura 4-16 Imagem de íons secundários da amostra Cu-rich L 80% com TT de 30 min. A seta amarela marcada com R, representa uma estrutura totalmente recristalizada com grãos de tamanho entre 100 a 500nm. A região central desta micrografia, marcado por G, exibe crescimento significativo dos grãos aprox. 10 μm . Amostras preparadas com metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

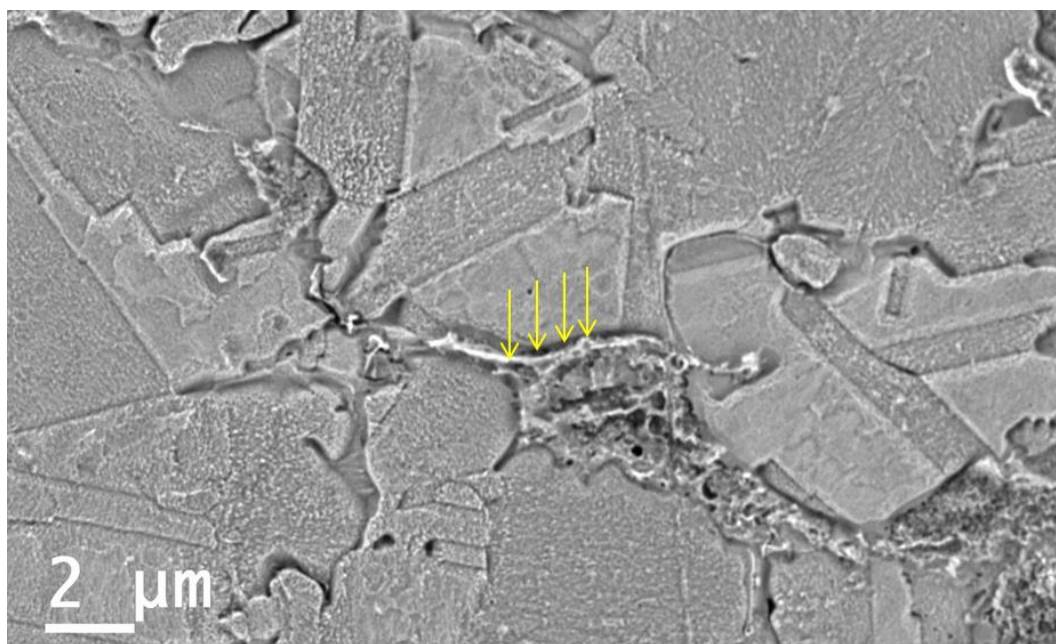


Figura 4-17 Imagem de elétrons secundários, MEV-FEG, da amostra Cu-rich L80% com TT 30 min apresentando maclas de recozimento, as setas em amarelo apontam para Al_2O_3 . Amostras preparadas com metalografia convencional e ataque químico com peróxido de hidrogênio amoniacal. Microscópio MEV-FEG JSM 7100FT

Uma análise mais detalhada foi feita via MET nos modos convencional, STEM, HRTEM. Um par típico de MET, campo claro/campo escuro com o seu correspondente padrão de difração, é apresentado na Figura 4.18, aqui é possível apreciar uma completa recristalização da estrutura, com grãos de tamanho diferentes, ordem de 50 a 200 nm, algumas discordâncias remanentes são produtos da deformação plástica severa.

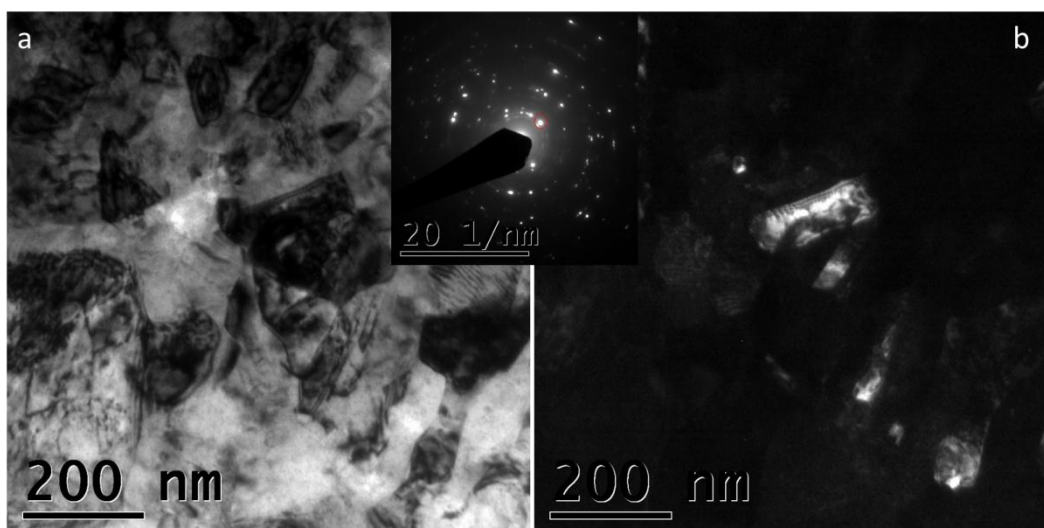


Figura 4-18 Par campo claro (BF), campo escuro (DF) de MET convencional do compósito Cu-rich L80% com TT 30 min, evidenciando completa recristalização e grãos de tamanho nanometrico. Preparação de amostras por PIPS. Microscópio Jeol 2100.

Outra imagem em campo claro com seu correspondente padrão de difração indexado como CuNi no programa @JEMS, é mostrada na Figura 4.19 (a), aqui vários grãos de baixo angulo foram alinhados em eixo de zona na direção [001]. Na imagem em alta resolução HRTEM, do grão central da Figura 4-19 (b), são visíveis colunas atômicas, estas foram realçadas selecionando a área em vermelho, na qual foi feita uma transformada de Fourier no programa digital Micrograph (@2017 Gatan, Inc.) com posterior aplicação de uma máscara e transformada de Fourier inversa. A imagem resultante está ilustrada na mesma Figura 4-19 (b) no quadro superior da figura, o distanciamento interplanar foi medido na região apontada pelas setas brancas e o valor aprox. foi 0.209 nm, espaçamento interplanar correspondente aos planos (110) do CuNi.

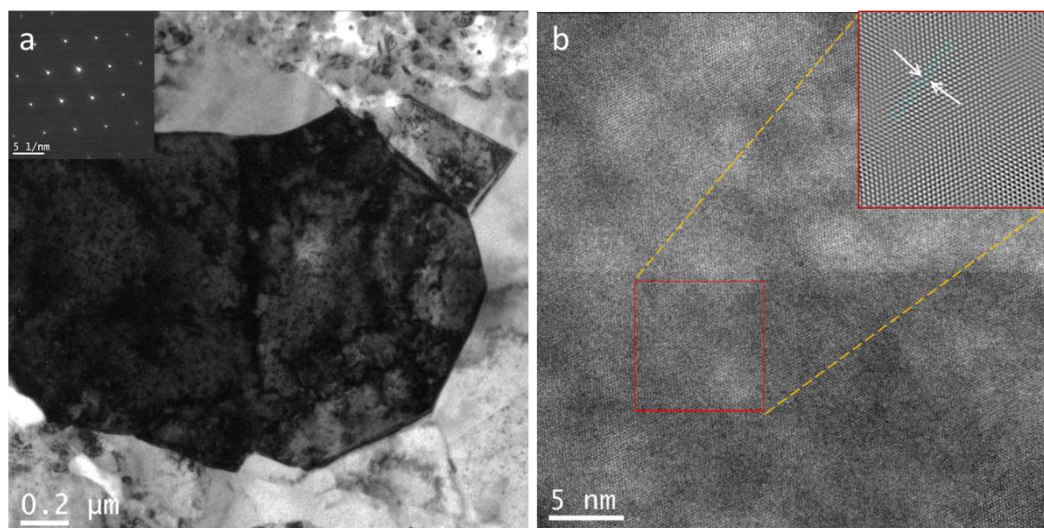


Figura 4-19 Imagens ME do compósito Cu-rich L80% com TT 30 min T a) campo claro com padrão de difração, mostrando um grão em eixo de zona [001]; b) HRTEM do centro do grão com distância interplanar 0.209 nm correspondente aos planos (110) do CuNi. Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300 (300KV).

Por outro lado, a distribuição de Al_2O_3 e composição química do compósito se estudaram via STEM, principalmente no modo campo escuro anular, HAADF (do inglês *high angular anular dark field*), que proporciona um contraste Z dos elementos, permitindo uma interpretação clara. Na imagem STEM campo claro/escuro da Figura 4-20 (a) e (b) é apresentado um panorama global típico da amostra, com tamanho de grão heterogêneo de aprox. 200 nm a 500 nm, onde se pode verificar a presença de partículas menores de tamanho entre 1 nm a 20 nm, alocadas nos contornos de grão e na direção da laminação.

Um contraste “parecido” com partículas finas dentro dos grãos é bastante evidente principalmente no modo campo claro, campo escuro, Figura 4-20 (a) e (b), o que sugere ser danos por bombardeamento de feixes e é reportado e amplamente estudado por vários autores [41,51,59-63]. O HAADF, na Figura 4-20 (c) apresenta um maior contraste entre as nanopartículas de Al_2O_3 e a matriz metálica, alinhadas no sentido da laminação. Uma imagem HAADF da área selecionada em vermelho da Figura 4-20 (c), com os respectivos EDXS, confirmando que as partículas escuras são Al_2O_3 e é apresentada na Figura 4-21.

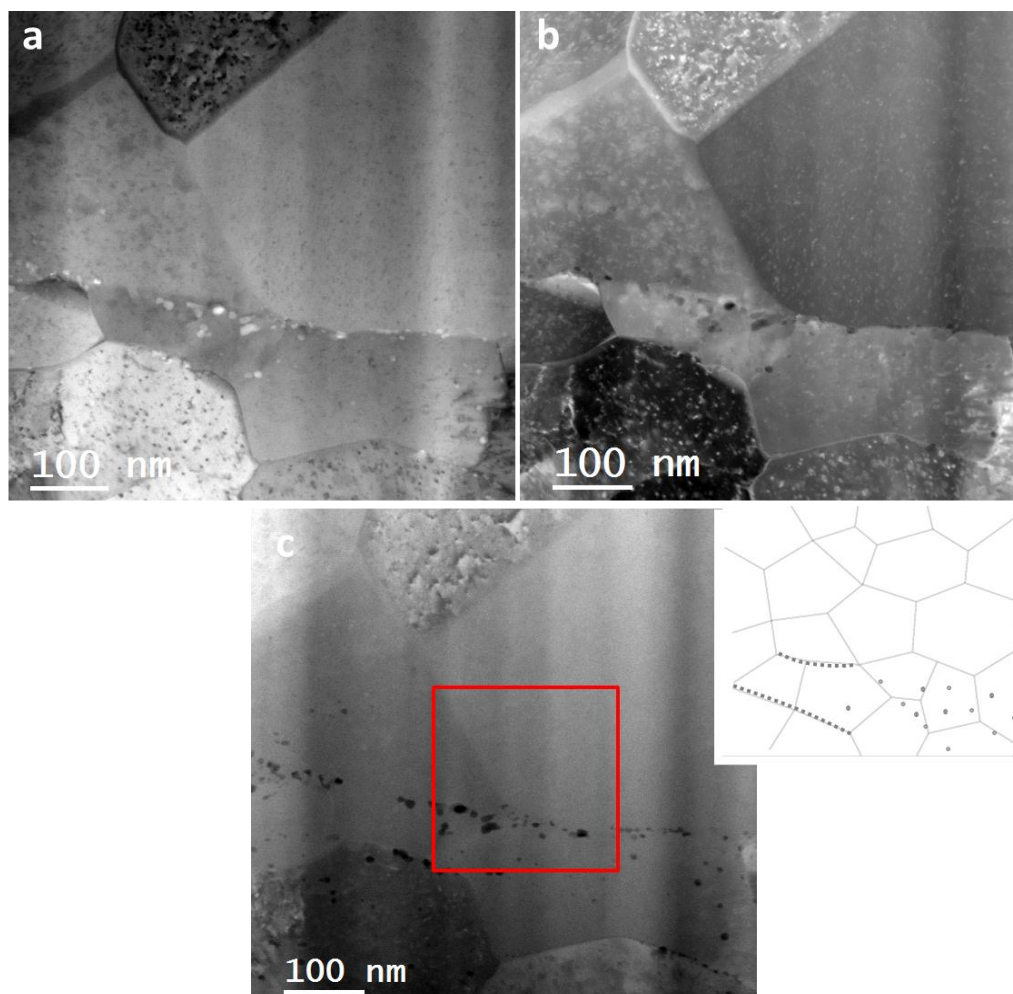


Figura 4-20 STEM do compósito Cu-rich LF 80% com TT de 30 min a) campo claro b) campo escuro c) HAADF, evidenciando partículas de Al_2O_3 alinhadas e mais contrastadas devido ao contraste Z. Amostra preparada por FIB. Microscópio FEI TECNAI.

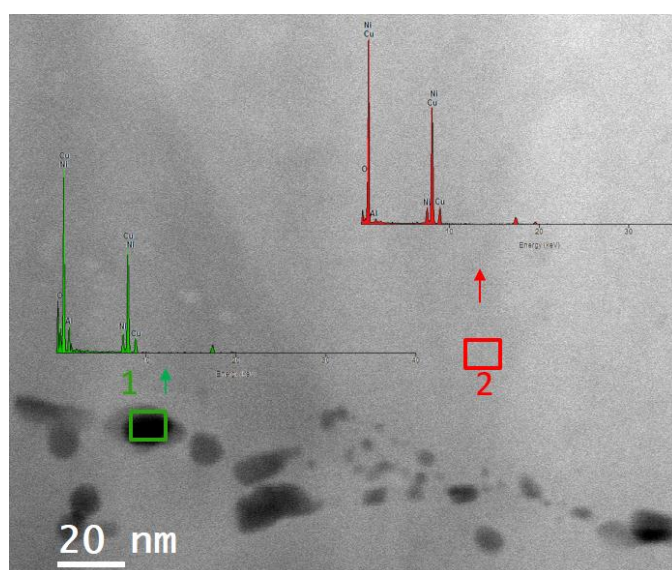


Figura 4-21 STEM EDS da figura 4-20 (c) em vermelho corroborando a presença de Al_2O_3 . Amostra preparada por FIB. Microscópio FEI TECNAI.

Nesta mesma condição, no microscópio JEOL ARM com corretor de aberração esférica, específico para análises químicas, foram feitas algumas análises via campo claro/campo escuro anular, HRSTEM e mapeamento dos elementos e estão apresentadas nas Figuras 4-22 a 4-24.

No par campo escuro anular/campo apresentado na Figura 4-22, se observa a diferença de contraste entre a matriz metálica e o Al_2O_3 .

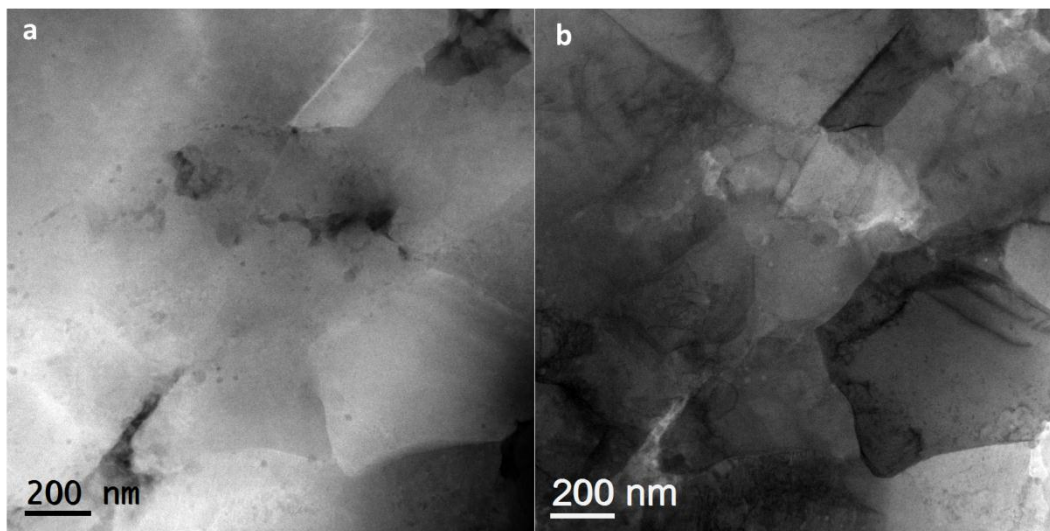


Figura 4-22 STEM do compósito Curich LF80% TT 30min (a) HAADF evidenciando zonas escuras que sugerem a presença de Al_2O_3 ; (b) BF mostrando grãos heterógenos. Preparação da amostra por PIPS. Microscópio JEOL ARM.

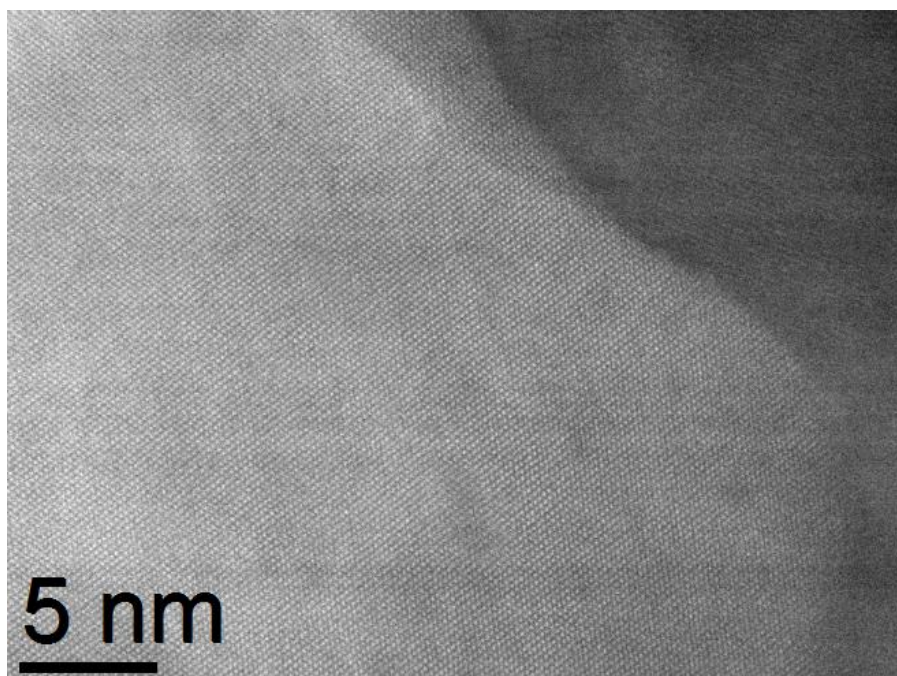


Figura 4-23 Detalhe entre dois grãos da Figura 4-22 (a) em HAADF. Preparação da amostra por PIPS. Microscópio JEOL ARM.

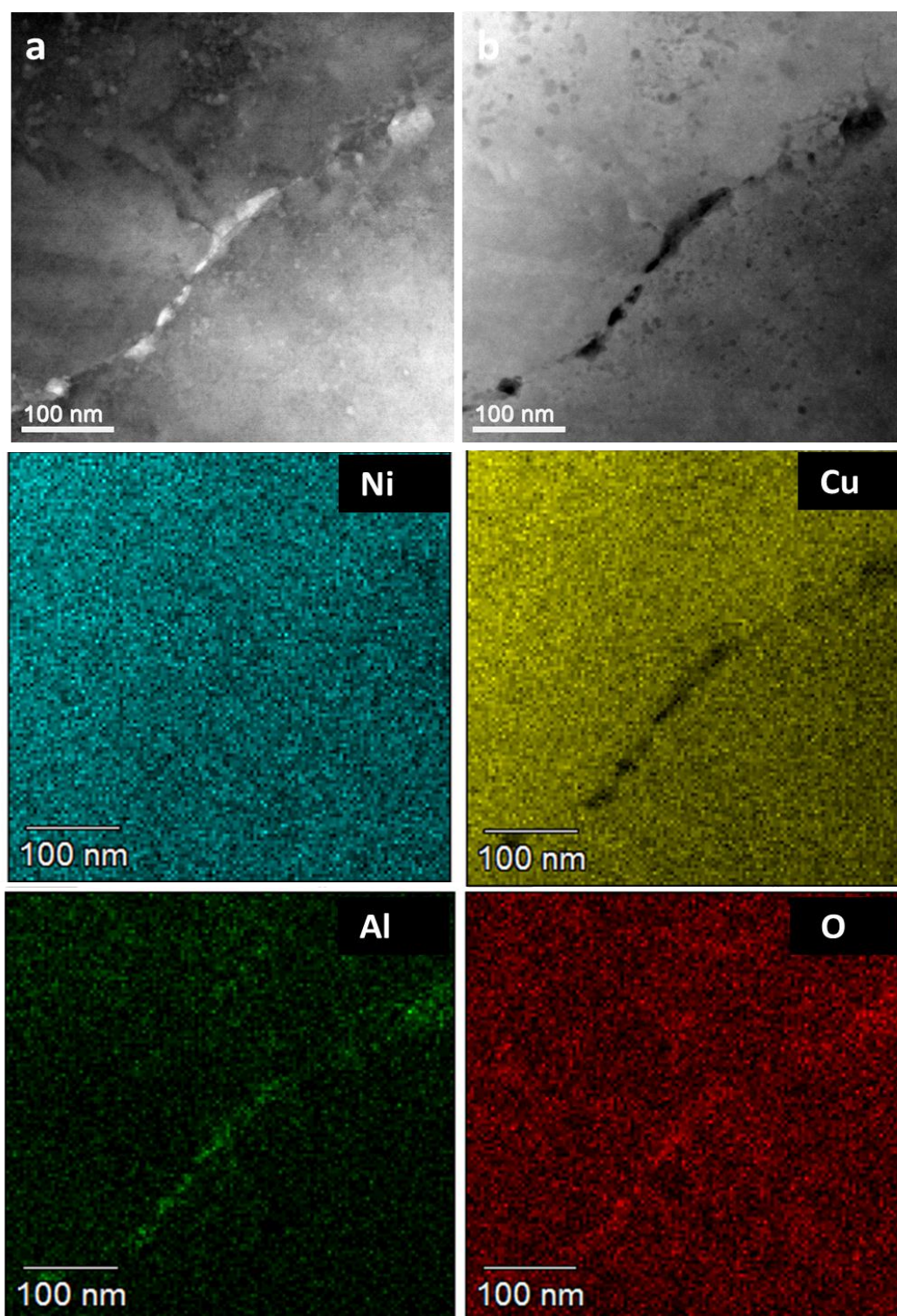


Figura 4-24 Amostra Cu-rich LF80% TT de 30 min. (a) Campo claro; (b) HAADF evidenciando Al_2O_3 ao longo do contorno do grão; (c), (d), (e) e (f) Mapeamento dos elementos químicos. Preparação da amostra por PIPS. Microscópio JEOL ARM.

No mapeamento dos elementos químicos EDXS foi possível evidenciar Al_2O_3 ao longo do contorno do grão como apresentado na Figura 4-24.

Para determinar a forma alotrópica do Al_2O_3 , na amostra Cu-rich LF 80% e TT 300 min, foi feita uma alta resolução de uma das partículas observadas na Figura 4-20 (c) usando o microscópio FEG Titan 80-300@ERC, apresentada na Figura 4-25

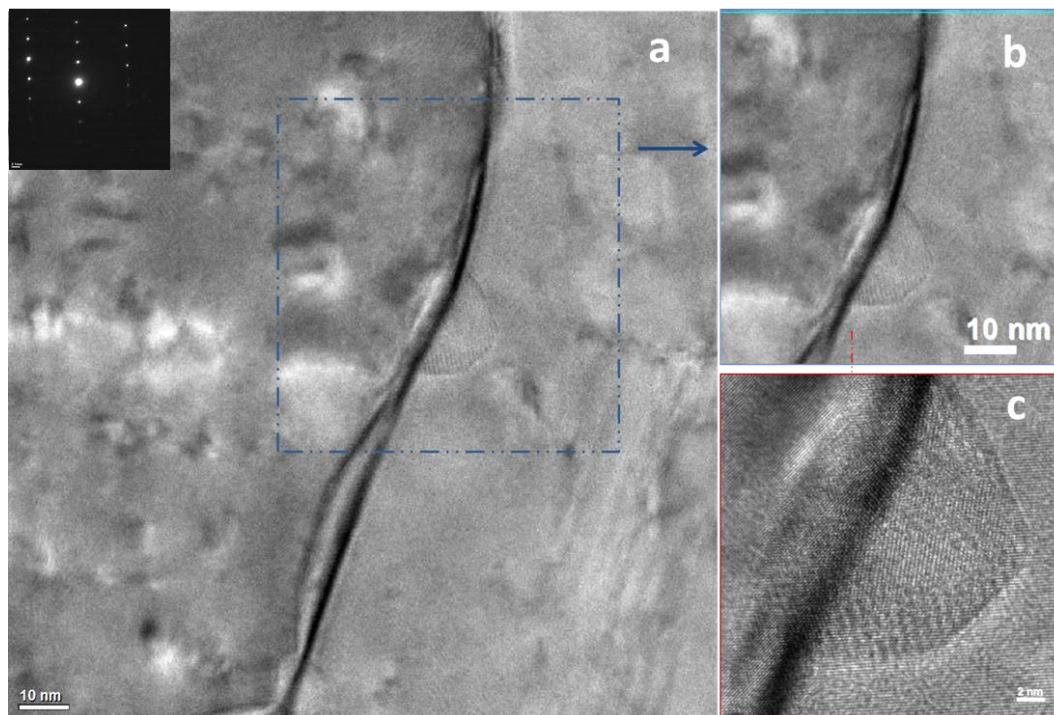


Figura 4-25 TEM da amostra Cu-rich L80% com TT de 30 minutos. (a) Baixo aumento em BF com padrão de difração, indexado como CuNi; (b) destaque da região marcada em azul, mostrando o contorno e a partícula facetada; (c) HRTEM da figura (b). Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300@ERC.

A análise em alta resolução da Figura 4-25 (c) é apresentada na Figura 4-26. Para ressaltar os planos atômicos presentes na imagem do quadro em vermelho da Figura 4-26 (a), indexados como CuNi, correspondentes ao plano (222) e apresentados na Figura 4-26 (b), foi feita uma transformada de Fourier rápida (Figura 4-26 (c)), aplicado uma máscara (Figura 4-26 (d)). Do mesmo modo, foi estudada a partícula facetada delineada com as linhas em amarelo. A distância interplanar de esta partícula é diferente da anterior, sugerindo ser Kappa –Alumina.

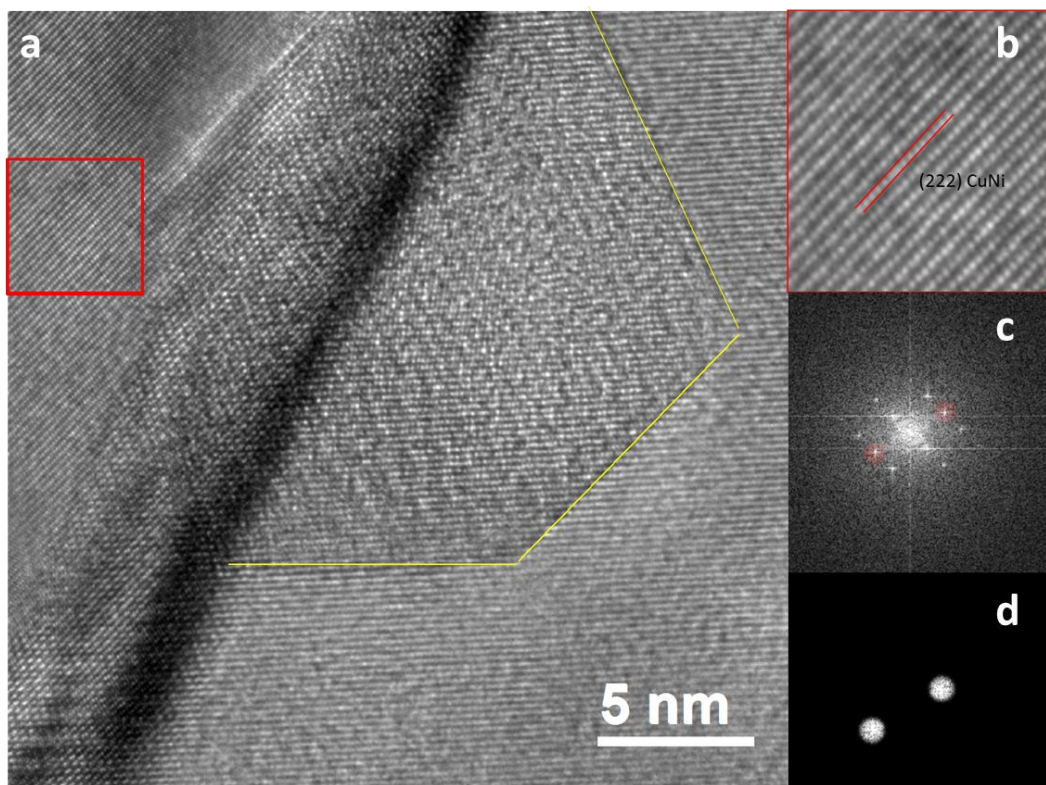


Figura 4-26 Alta resolução HRTEM, da figura 4-25 (c) marcada em vermelho, destacando os diferentes parâmetros de rede, correspondentes aos planos CuNi e a partícula destacada em amarelo a Al_2O_3 . Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300@ERC.

Da Figura 4-25 (a) sinalada em azul, foi feita outra análise de alta resolução HRTEM e é apresentada na figura 4-27. Esta figura ganha destaque no quadro em vermelho, aqui mostra claramente as colunas atômicas bem definidas, com distancia interplanar (0.209 nm), correspondente à matriz metálica CuNi.

Existem diversas formas alotrópicas do Al_2O_3 [64] [65], encontrando-se entre as mais estáveis, γ β Θ . No entanto a Kappa Al_2O_3 é difícil de diferenciar dos outros tipos de Alumina por serem muito similares [10] [11].

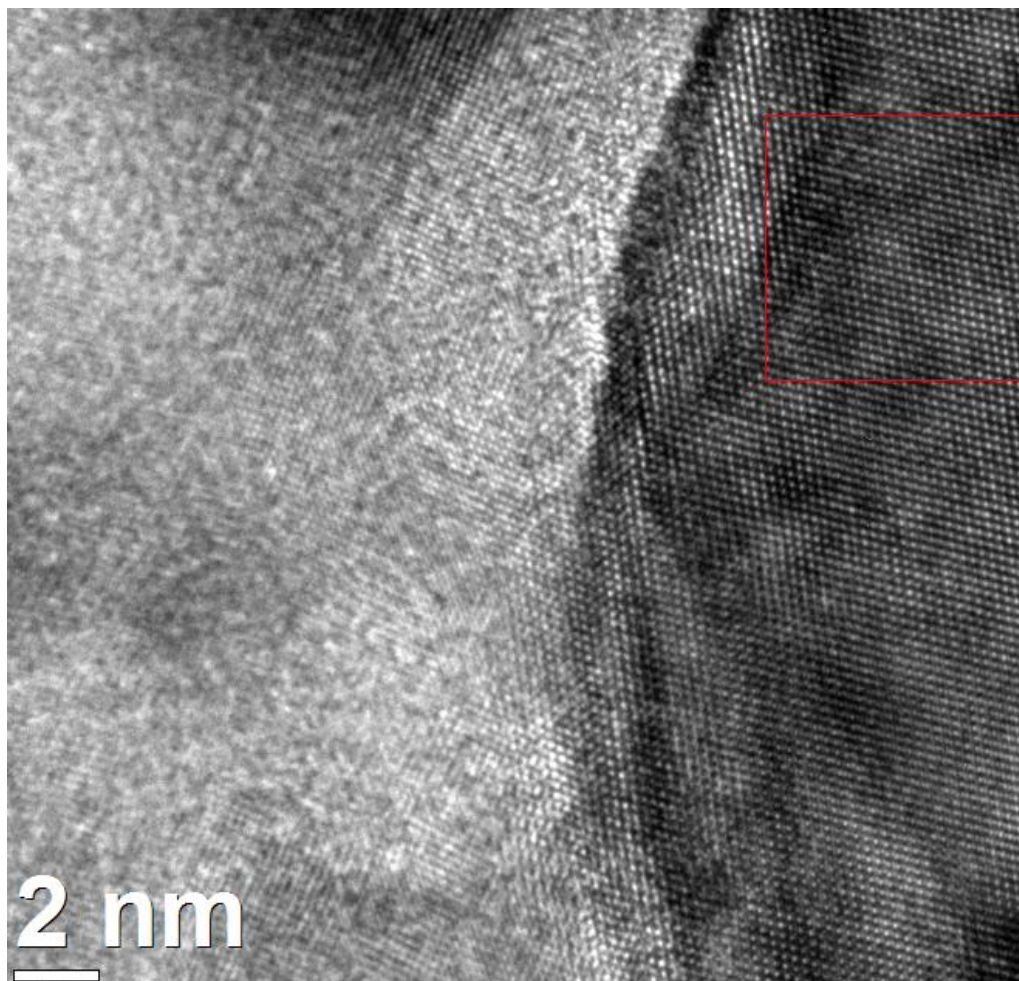


Figura 4-27 HRTEM de outra parte do contorno da figura 4.25 a. Os planos atômicos no quadro em vermelho correspondem ao CuNi. Amostra preparada por FIB e afinamento final no Nanomill. Microscópio FEG Titan 80-300@ERC.

4.1.2.3.3

Amostra Cu-rich LF 80% e TT 300 min

Após 300 minutos de tratamento térmico o grão cresce seguindo o mesmo comportamento das amostras anteriores. Em uma visão global da microestrutura, apresentada na Figura 4-28, é possível identificar claramente a recristalização secundária. O quadro em amarelo da Figura 4-28 é destacado a fim de visualizar a heterogeneidade dos grãos, a diferença entre os grãos grandes é de até 100 vezes os grãos menores, comparados nanometricamente.

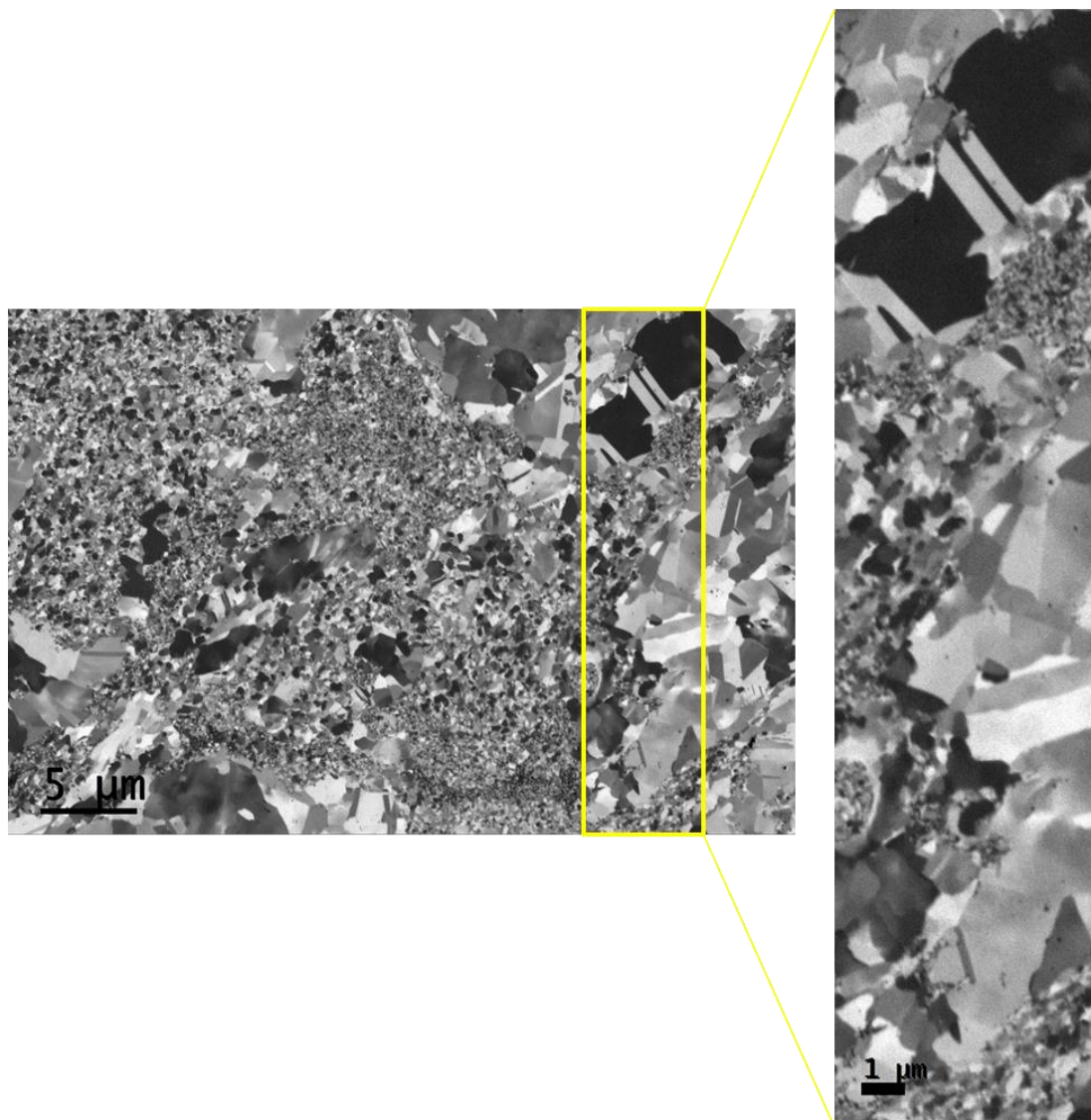


Figura 4-28 Imagem de íons secundários da amostra Cu-rich L 80% TT 300 min. A magnificação em amarelo destaca a recristalização secundária, mostrando grãos com diferença de até 100 vezes os grãos menores. Amostra preparada por polimento mecânico e polimento final por íons de Ga^+ . Microscópio FIB-Hélios.

Esta amostra foi estudada em detalhe via MET. Um par campo claro/campo escuro, com seu respectivo padrão de difração é apresentado na Figura 4-29. Nesta figura é apreciada completa recristalização, grãos heterogêneos e maclados produto do recozimento, também são evidentes, no entanto o Al_2O_3 não está evidente em esta análise.

Através de análises por HRTEM, mostrada na Figura 4-30, foi verificado a presença de tipos de redes cristalinas diferentes. Destacou-se em amarelo e vermelho as que correspondem ao Al_2O_3 . A origem da HRTEM está sinalada na figura com setas em vermelho.

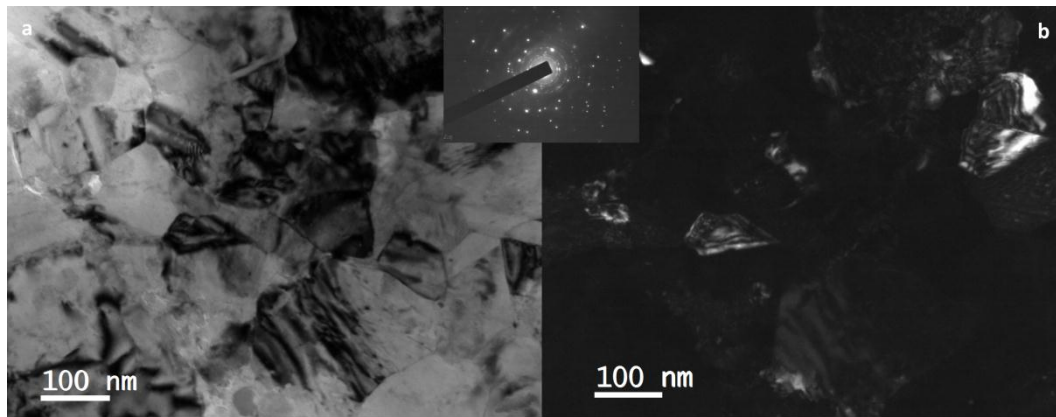


Figura 4-29 Imagem MET, par campo claro/campo escuro com seu respectivo padrão de difração, mostrando completa recristalização, grãos heterogêneos e maclas de recozimento. Amostra preparada por PIBS. Microscópio Jeol JEM 2100F.

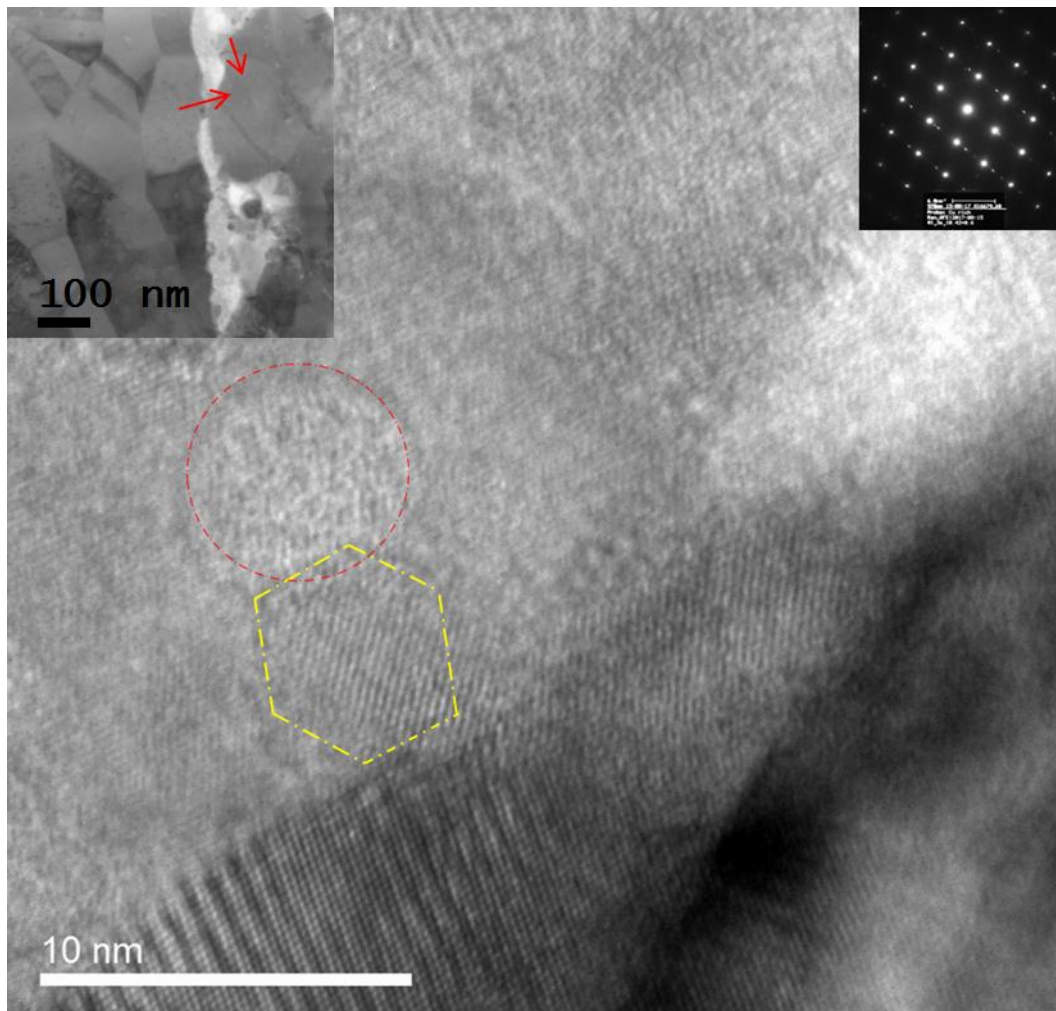


Figura 4-30 HRTEM. Destaque em amarelo e vermelho para partículas de Al_2O_3 . Amostra preparada por FIB Lamela. Microscópio FEI TECNAI.

Nas análises via MET convencional não foram observados claramente o tamanho de grão e a distribuição do Al_2O_3 . Por outro lado, as análises no modo STEM permitem identificar mais claramente os tamanhos dos grãos e a distribuição das partículas de Al_2O_3 . Na Figura 4-31 é apresentado um par campo claro/campo escuro no modo STEM, observando uma completa recristalização com tamanho de grão heterogêneo na ordem de 100 nm a 1 μm .

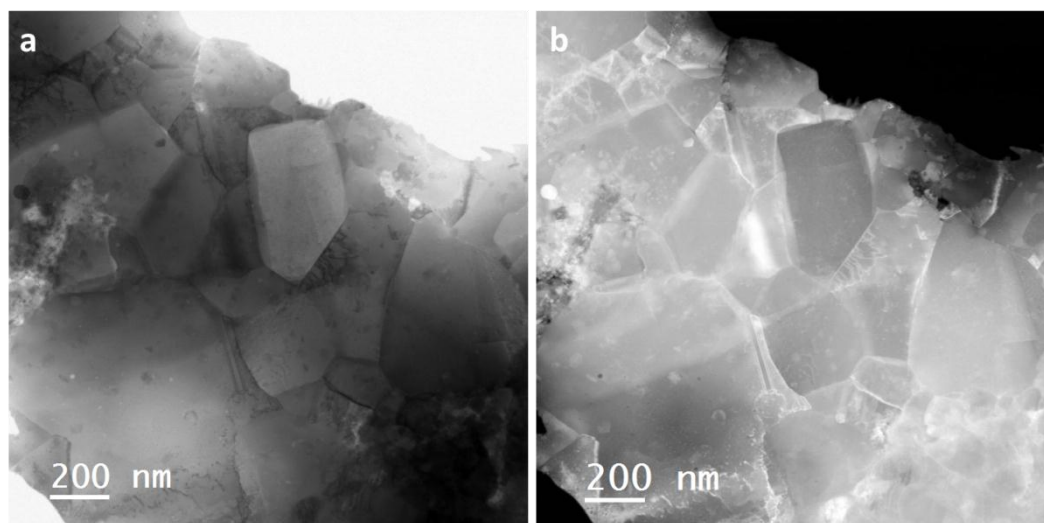


Figura 4-31 Imagem STEM do nanocompósito Cu-rich LF80% TT300 min (a) campo claro (BF) (b) campo escuro (DF) mostrando heterogeneidade no tamanho dos grãos e completa recristalização. Amostra livre de danos. Amostra preparada por PIPS. Microscópio FEI TECNAI.

Da mesma forma que na Figura 4-31, observou-se recristalização completa na Figura 4-32, possibilitando a identificação do crescimento de grão. Na Figura 4-32 (a), observa-se o movimento dos contornos de grão, já na Figura 4-32 (b), é apresentado um detalhe de um grão menor sendo consumido por um grão maior.

Na Figura 4-33 (a), é mostrada a interação de nanopartículas com as discordâncias e contornos de grão. No entanto, este fato é mascarado pelos defeitos provocados pelo bombardeio de íons. Na Figura 4-33 (b) os danos por bombardeio de íons são mais evidentes.

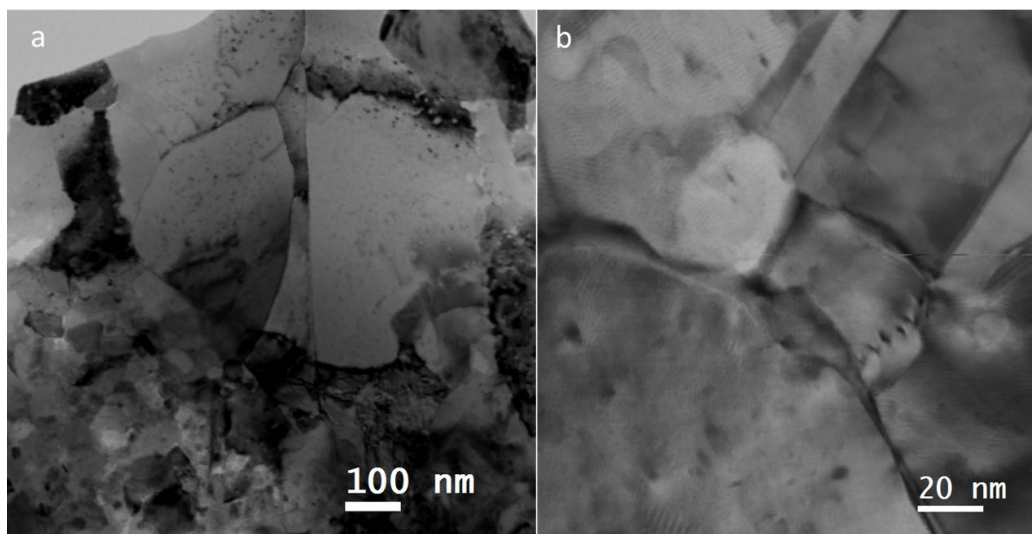


Figura 4-32 Imagens STEM campo claro (BF) do nanocompósito Cu-rich LF80% TT300 min mostrando crescimento de grão onde em (a) observa-se a transição dos contornos de grão; (b) detalhe da movimentação de um contorno de um grão maior consumindo os grãos menores. Amostra preparada por PIPS. Microscópio Jeol JEM 2100F [66].

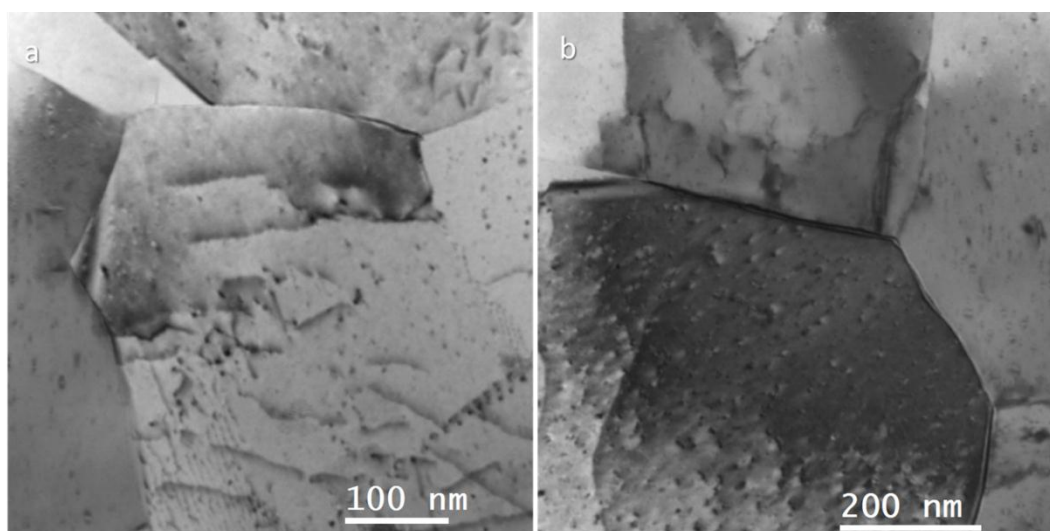


Figura 4-33 Imagem STEM campo claro (BF) do nanocompósito Cu-rich LF80% TT300 min (a) interação de nanopartículas com discordâncias e contornos de grão; (b) danos por bombardeio de íons. Amostra preparada por PIBS. Microscópio Jeol JEM 2100F

Nas análises STEM, principalmente HAADF foi possível observar de forma clara a distribuição de Al_2O_3 na matriz metálica. Na Figura 4-34 é apresentado um conjunto de imagens: campo claro (a), campo escuro (b) e HAADF (c). O contraste das nanopartículas de Al_2O_3 fica mais evidente no modo HAADF.

Deste modo, a Figura 4-34 (c) apresenta um destaque (Figura 4-34 (d)) enfatizando nas partículas de contraste mais marcado. O EDXS em HAADF desta figura corroborou que as partículas escuras são Al_2O_3 .

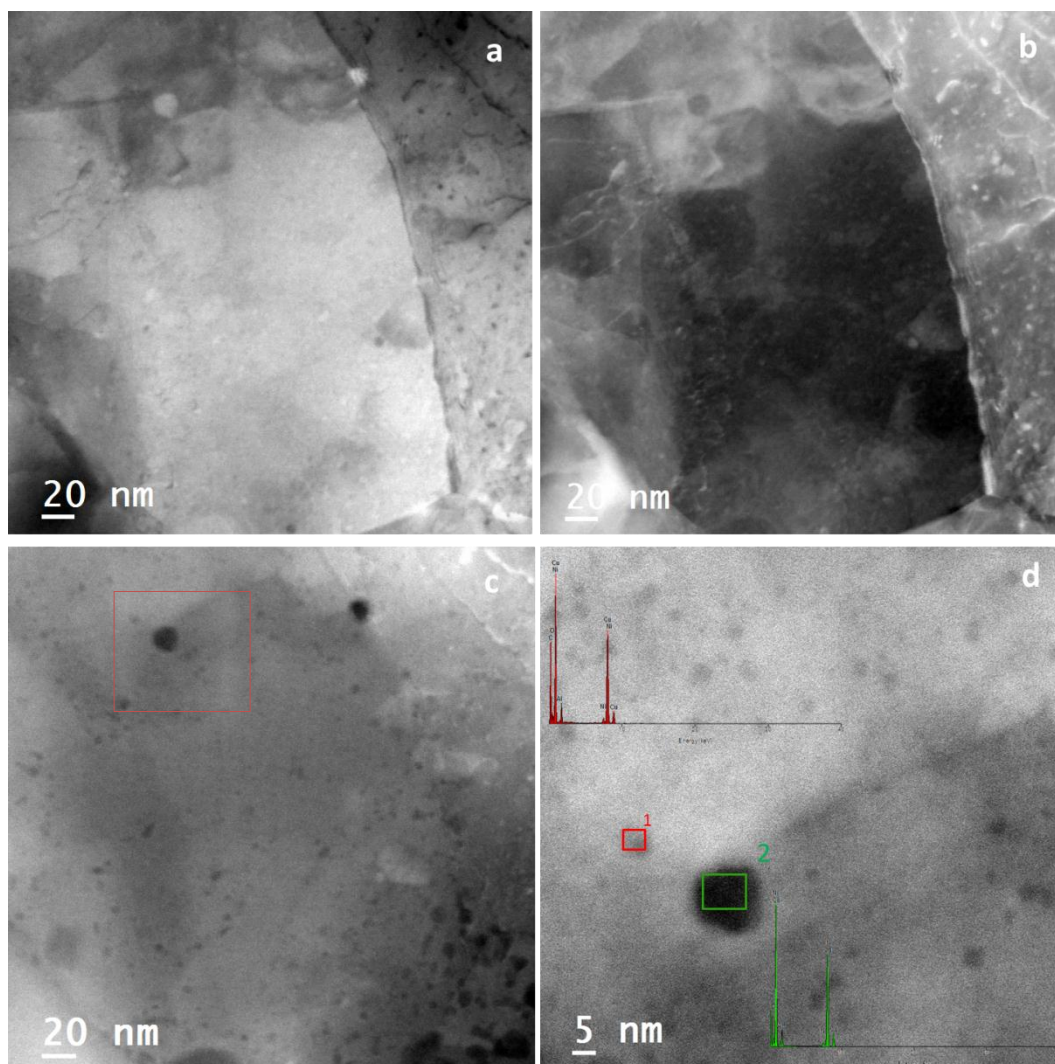


Figura 4-34 STEM do compósito Cu-rich LF80% com TT de 300 min, (a) Campo claro (BF), (b) campo escuro (DF), (c) Campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), (d) Alta resolução STEM (HRSTEM) com EDXS indicando a presença de Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEI TECNAI.

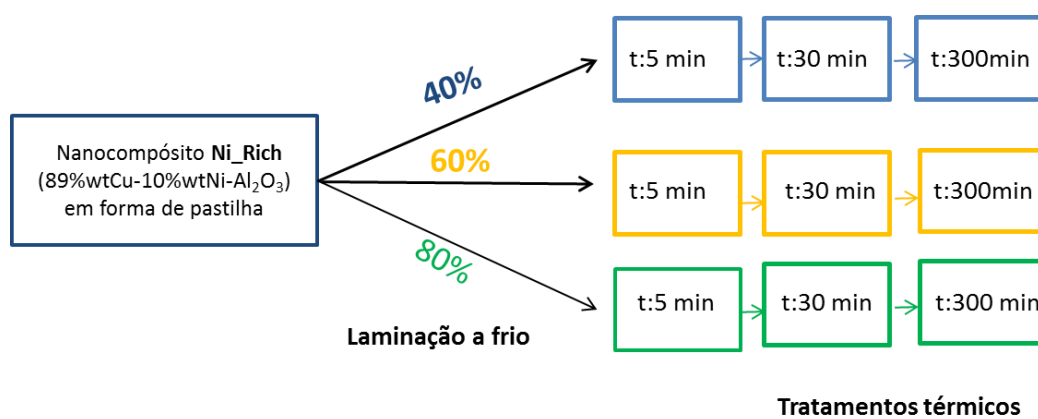
4.1.3

Caracterização microestrutural da amostra Ni-rich

4.1.3.1

Caracterização do nanocomposito Ni-rich na forma de pastilha (como sinterizada)

O estudo do compósito Ni-rich seguirá o esquema mostrado abaixo. A seta em vermelho indica a condição estudada neste item.



A análise por íons secundários apresentada na Figura 4-35 mostra um panorama geral do plano do nanocomposito. Nesta análise, pode ser verificado o tamanho de grão heterogêneo, no entanto, prevalecem os grãos pequenos, da ordem de 100 nm a 1µm. Na mesma figura, foram feitos dois destaques, marcados em amarelo e vermelho, Figura 4-35 (a) e (b), respectivamente. Nesta figura, observaram-se tamanhos de grão diferentes e menos heterogêneos que os encontrados com o nanocomposito Cu-rich.

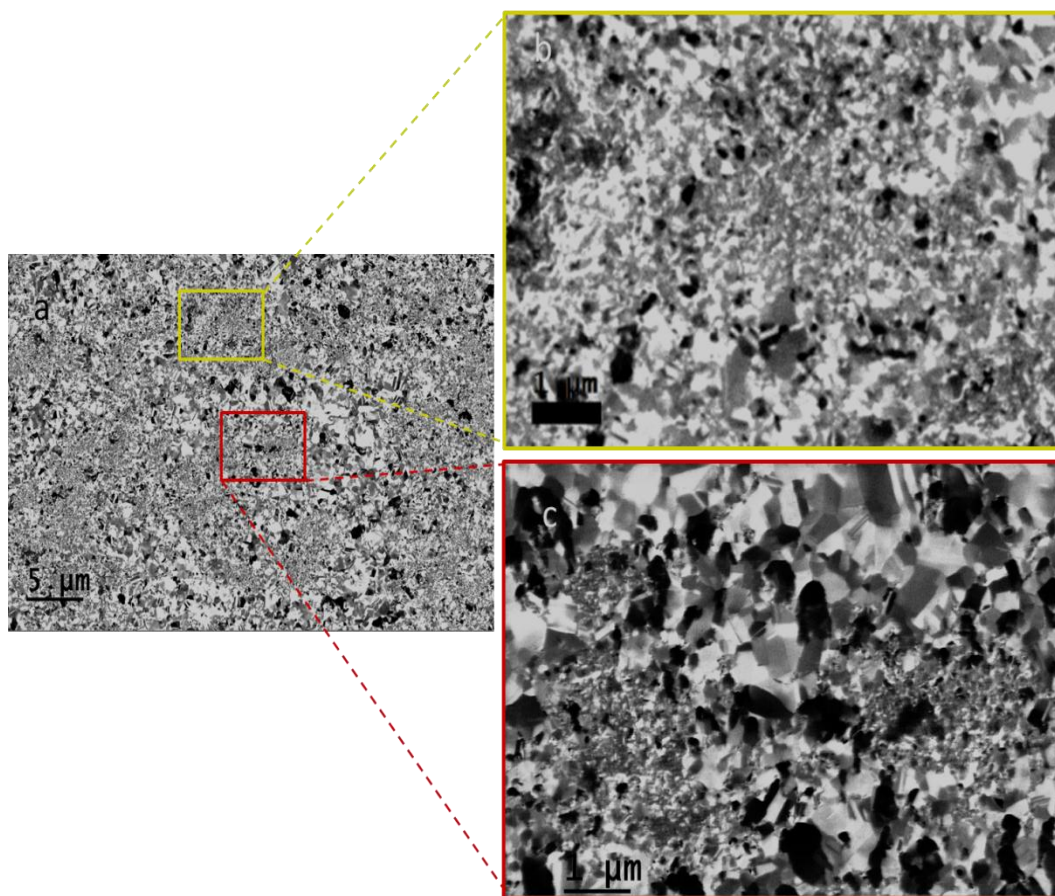
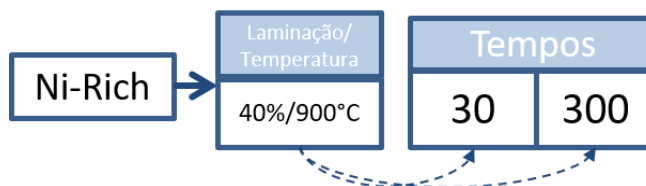


Figura 4-35 Imagem de íons secundários de FIB do plano da pastilha Ni-rich (a) pastilha Ni-rich mostrando a estrutura heterogênea e (b) magnificação da área selecionada em amarelo mostrando grãos menores (c) magnificação da área em vermelho mostrando grãos grandes e algumas maclas. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

As pastilhas Ni-rich foram laminadas em 3 grãos diferentes: 40, 60 e 80% e recozidas a 900°C em diferentes tempos. Os resultados estão apresentados e discutidos abaixo.

4.1.3.2

Amostra Ni-rich LF 40%



Conforme acima ilustrado, a amostra Ni-rich foi laminada 40% e feitos dois tratamentos térmicos a 900°C, de 30 e 300 minutos.

Após 30 minutos de tratamento térmico, a amostra recristalizou completamente como mostrado na Figura 4-36 (a). Desta figura, é possível observar tamanho de grão da ordem de 1 a 3 μm . Aumentando o tempo de tratamento térmico para 300 minutos, houve crescimento do grão, porém o crescimento não foi significativo como mostrado na figura 4-36 (b), os grãos tem tamanho da ordem de 1 a 5 μm .

A diferença dos nanocompósitos Cu-rich e Ni-rich, na mesma condição, foi que no compósito Ni-rich não aconteceu recristalização secundária e sim crescimento do grão. Este fato pode ser explicado pela mobilidade atômica do Ni.

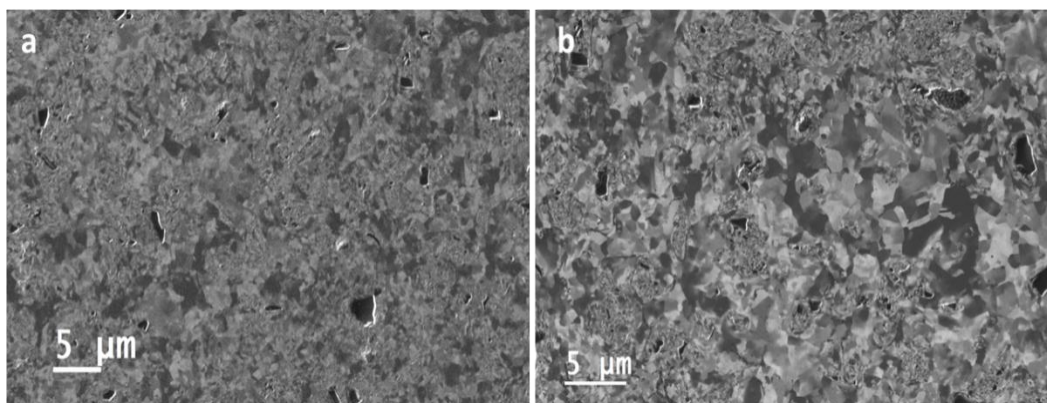
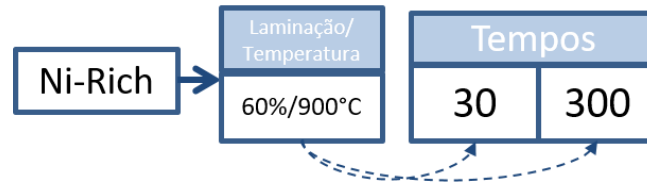


Figura 4-36 Imagem de íons secundários via FIB do compósito Ni-rich LF40% mostrando o efeito *channeling* dos grãos com tratamento térmico (a) de 30min e (b) de 300 min, exibindo crescimento dos grãos. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

4.1.3.3

Amostra Ni-rich LF 60%



Mudando o grau de laminação, a força motriz para o processo de recuperação e recristalização varia, esperando obter mais nitidez na observação destes fenômenos. Porém, nesta condição a diferença da evolução estrutural não foi notória, como mostrado na Figura 4-37.

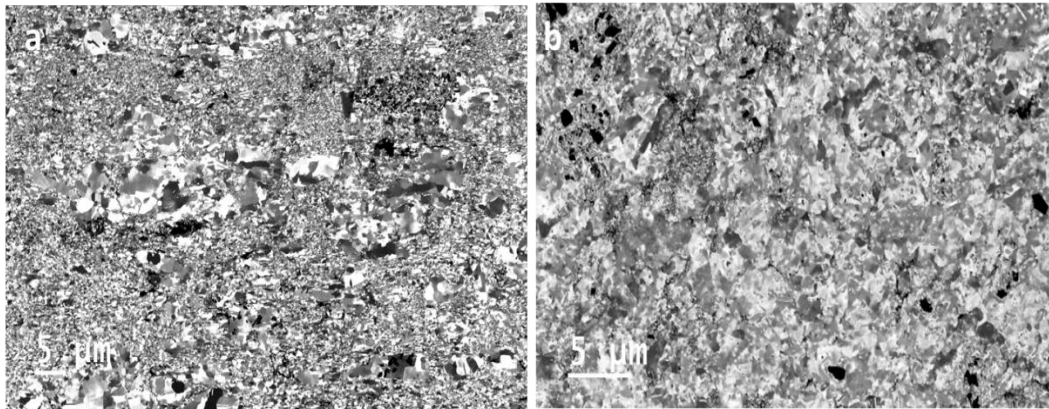
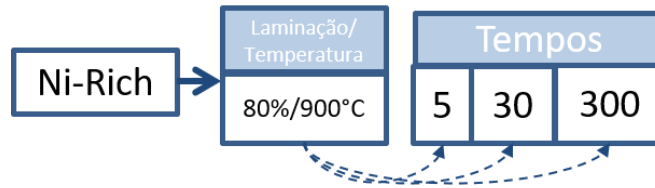


Figura 4-37 Imagem de íons secundários via FIB do composto Ni-rich Lf60% com tratamento térmico (a) de 30min, exibindo crescimento do grão e (b) com TT de 300 min, com grãos ainda maiores. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

4.1.3.4

Amostra Ni-rich LF 80%



Do mesmo modo que no compósito Cu-rich, os compósitos Ni-rich com 80% de laminação ganharam especial destaque. Uma visão global da evolução estrutural ao longo do tempo é apresentada na Figura 4.38.

Imagens via íons secundários da amostra laminada após 5, 30 e 300 minutos são apresentadas na mesma Figura 4-38 e na mesma magnificação, para fins comparativos, permitindo rapidamente ver a evolução estrutural não marcante ao longo do tempo.

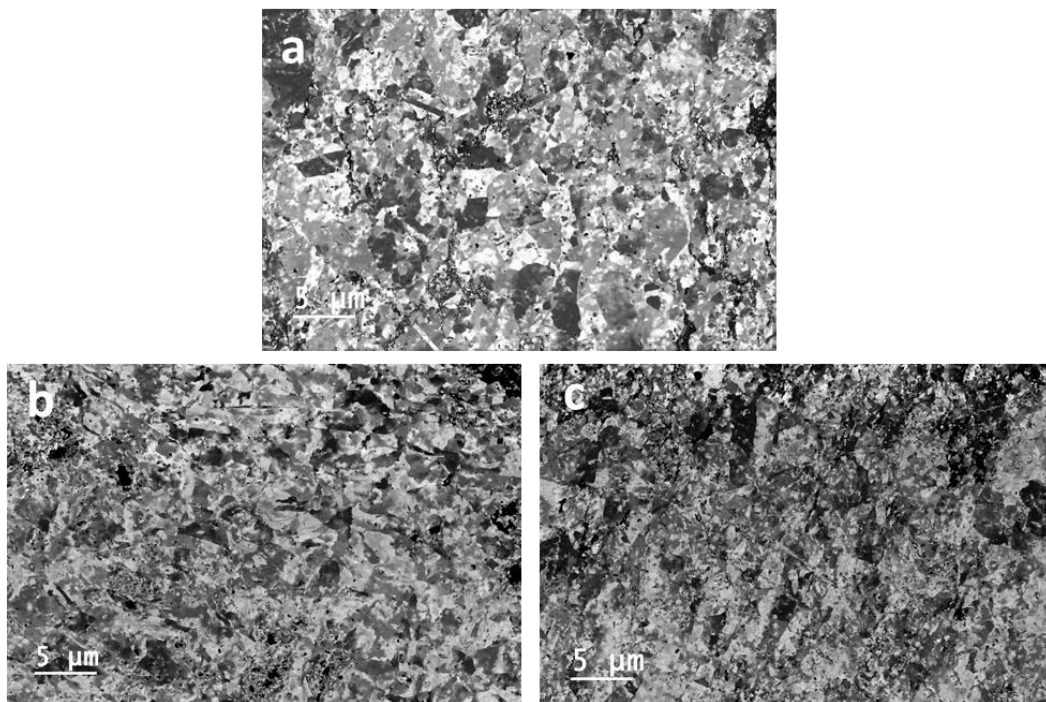


Figura 4-38 Imagens de íons secundários via FIB do compósito Ni-rich LF80% comparando os 3 tempos de tratamento térmico. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

4.1.3.4.1

Amostra Ni-rich LF80% e 900°C/ 5min.

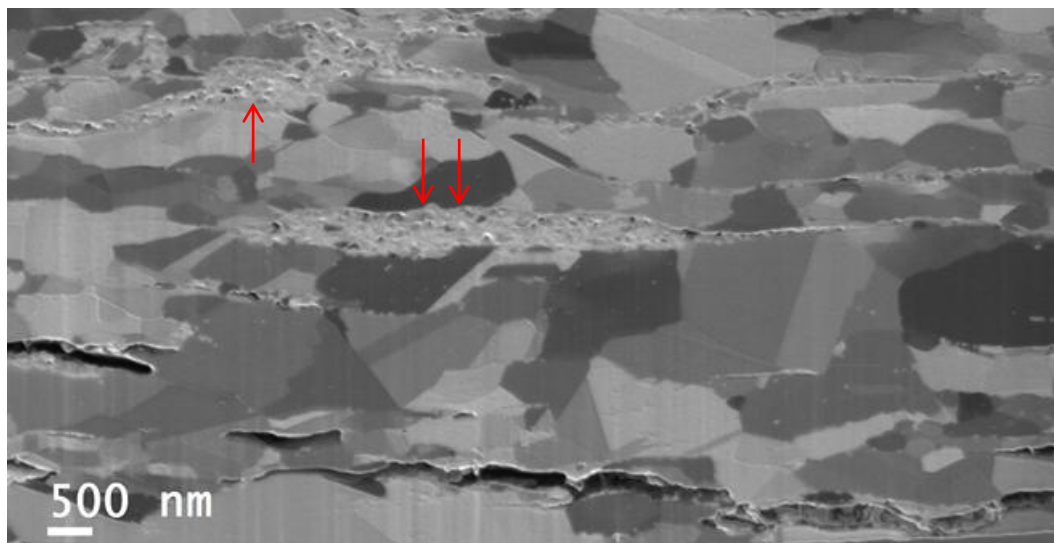


Figura 4-39 Imagens de íons secundários via FIB, da seção transversal do compósito Ni-rich LF 80% TT5 minutos. Destacando aglomerado policristalino sinalado com as setas em vermelho e trincas. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

Na análise de seção transversal apresentada na Figura 4-39 observou-se tamanho de grão heterogêneo, na ordem de 20nm a 3 μm . Na imagem é ressaltado um aglomerado policristalino no sentido da laminação, sinalado pelas setas em vermelho. No mesmo sentido da laminação também são observadas trincas produto do esforço mecânico.

Um mapeamento elemental do plano do compósito é apresentado na Figura 4-40. O quadro em vermelho da Figura 4-40 (a) é a área que originou o mapeamento EDXS. A energia usada para o mapeamento foi de 5KV, a fim de obter sinal proveniente só de elementos mais leves. No mapeamento, observaram-se claramente aglomerados de Al e O (Figuras 4-40 (c) e (d)) oriundas do Al_2O_3 .

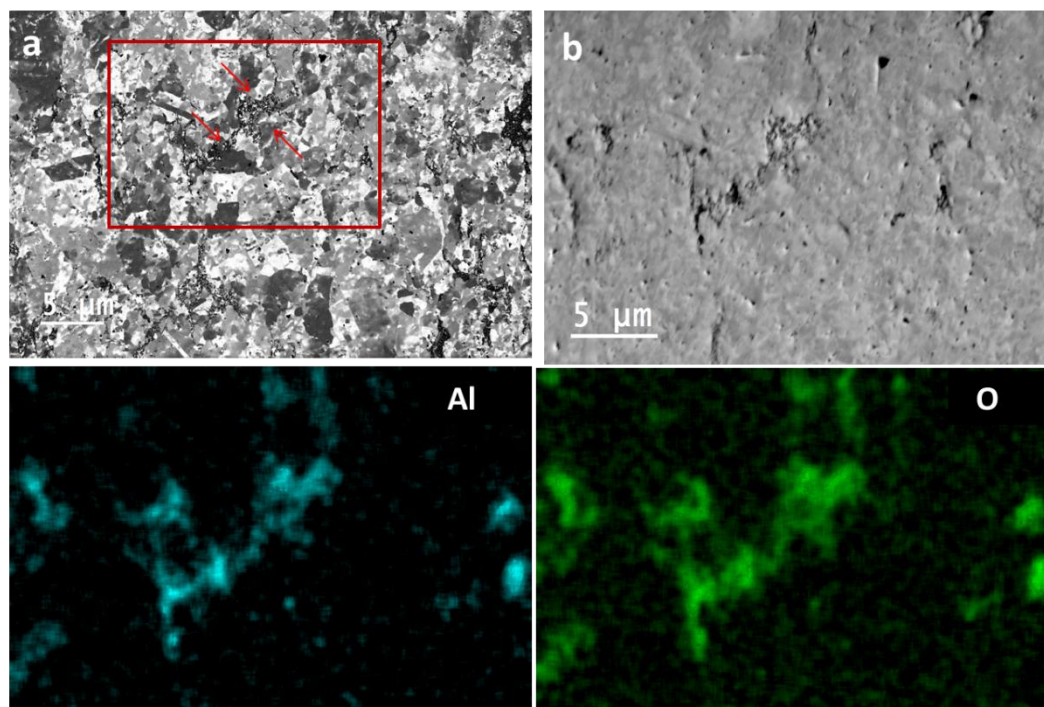


Figura 4-40 Compósito Cu-rich LF 80% com TT 5 min (a) imagem de íons secundários, as setas em vermelho apontam a finas partículas; (b) imagem de elétrons secundários da área em vermelho da figura que foi feito o EDXS; (c) e (d) Mapeamento elementar do Al e O. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

4.1.3.4.2

Amostra Ni-rich LF 80% 900°C/30 min

A evolução estrutural com respeito ao tempo de recozimento não foi notória. Uma imagem por íons secundários, apresentada na Figura 4-41, mostra o tamanho dos grãos que estão em torno de 100 nm a 3 μm , com alguns grãos ligeiramente maiores de 5 μm .

Análises por MET vieram a complementar a informação proporcionada pelas imagens de íons secundários (Figura 4-41). Na Figura 4-42, é apresentada uma imagem campo claro com o seu correspondente padrão de difração. As setas em vermelho da figura apontam para um contraste diferente, que segue o sentido da laminação, também observado na amostra com 5 minutos de tratamento térmico. Esta mesma área foi estudada no modo STEM e foram feitas análises de EDXS, apresentadas nas Figuras 4-44 e 4-45.

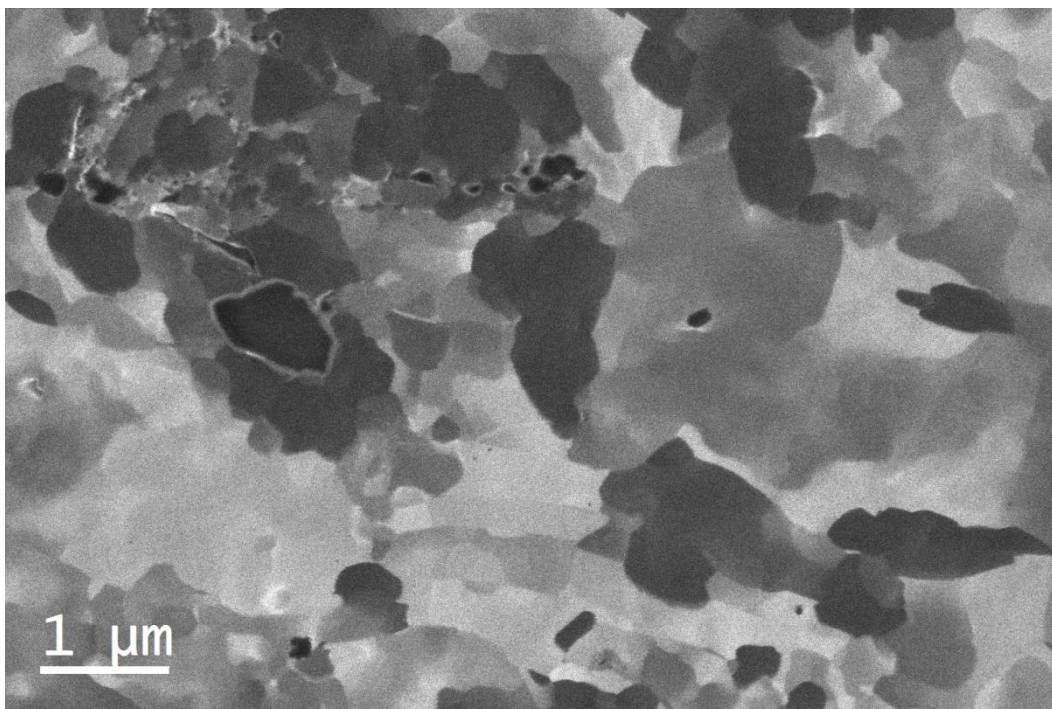


Figura 4-41 Imagens de íons secundários do compósito Ni-rich LF80% com TT 30 min. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB- Hélios, Nanolab 650.

A interface sinalada pelas setas em vermelho da Figura 4-42 é analisada em alta resolução HRTEM, e é apresentada na Figura 4-43. As setas em amarelo apontam para uma rede cristalina diferente da apontada pelas setas vermelhas. Foi medido o distanciamento interplanar com o software Digital Micrograph @ 2017, encontrando valores de (0,393 Å) e (0.197 Å) correspondentes as distancias de Al_2O_3 e CuNi, respectivamente.

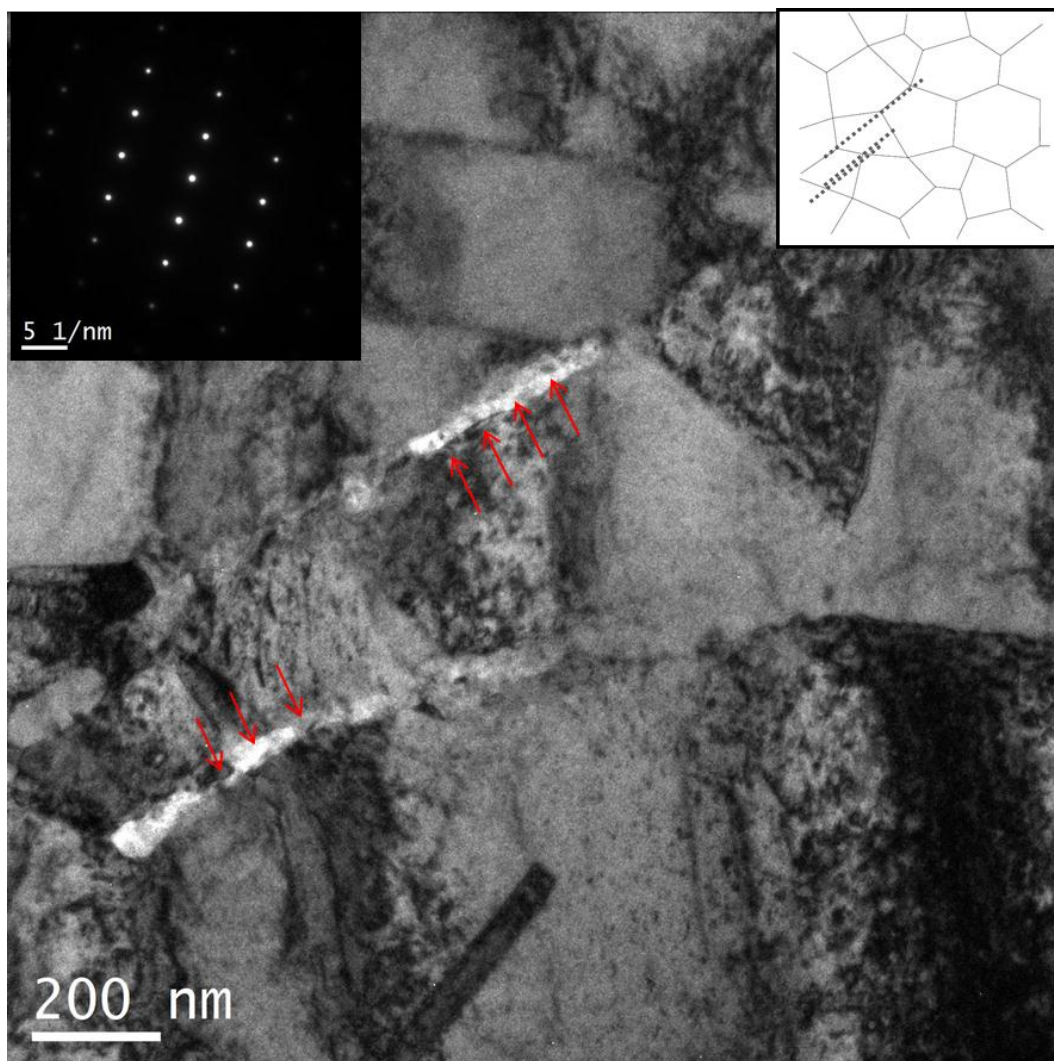


Figura 4-42 Imagem MET campo claro com padrão de difração da amostra Ni-rich LF80% com TT de 5 min. As setas em vermelho apontam para um contraste diferente no sentido da laminação. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

A Figura 4-42 foi analisada em STEM é mostrada na Figura 4-44. Nesta imagem por STEM– HAADF, o contraste entre o Al_2O_3 e a matriz metálica é bastante notório. O quadro pontilhado em amarelo destaca dito contraste. Análises pontuais de EDXS da mesma área são apresentadas na Figura 4-45, onde foi observada a diferença clara entre matriz CuNi e Al_2O_3 . Os espectros que evidenciam este fato estão inseridos dentro da figura.

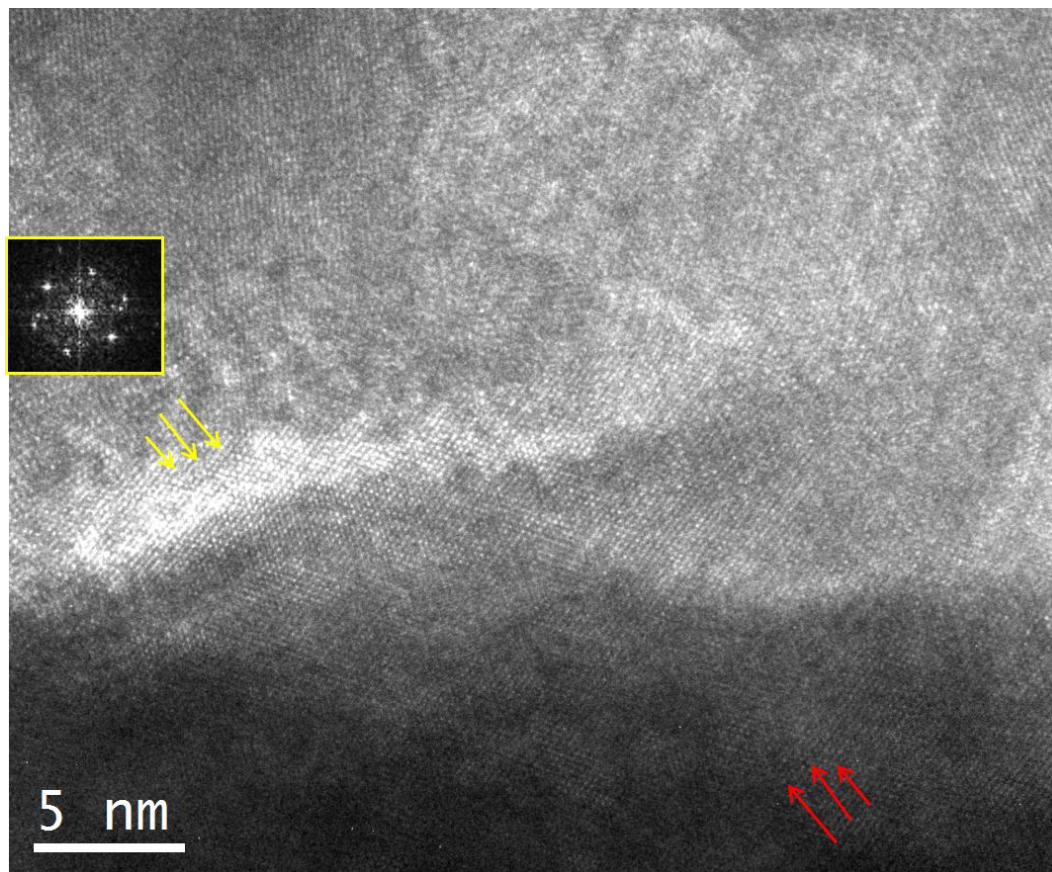


Figura 4-43 HRTEM da interface marcada na figura 4-42. As setas em vermelho apontam para um parâmetro de rede diferente quando comparado com o marcado pelas setas amarelas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

Outra área da amostra rica em Al_2O_3 foi analisada por STEM – HAADF e é mostrada nas Figuras 4-46 e 4-47. Na figura 4-45 é feito um mapeamento dos elementos químicos da área marcada em laranja, acusando de forma clara a presença de Al_2O_3 e CuNi. Note que, nos lugares que há presença de Al_2O_3 , o CuNi fica ausente e vice-versa. Para corroborar este fato, além do mapeamento elementar, foram feitos EDXS pontuais e são mostrados na Figura 4-47.

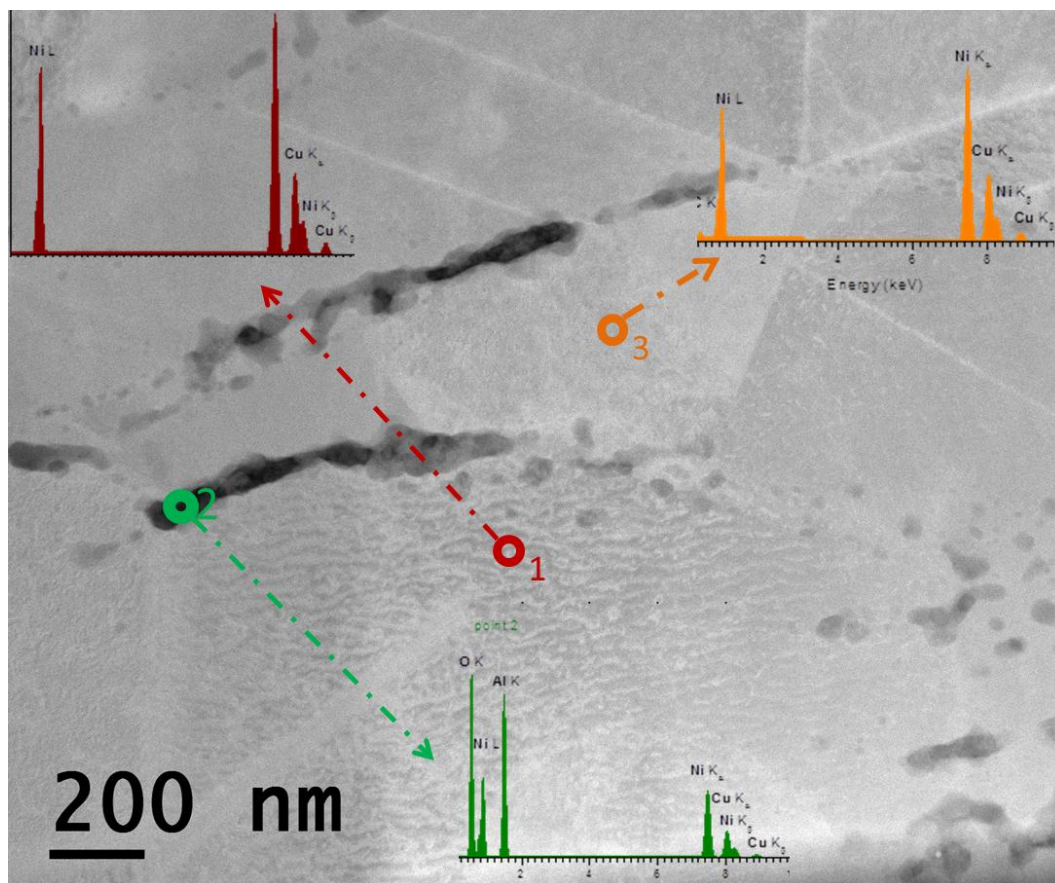


Figura 4-44 EDXS pontual de diferentes pontos corroborando a diferença entre matriz metálica e partículas cerâmicas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

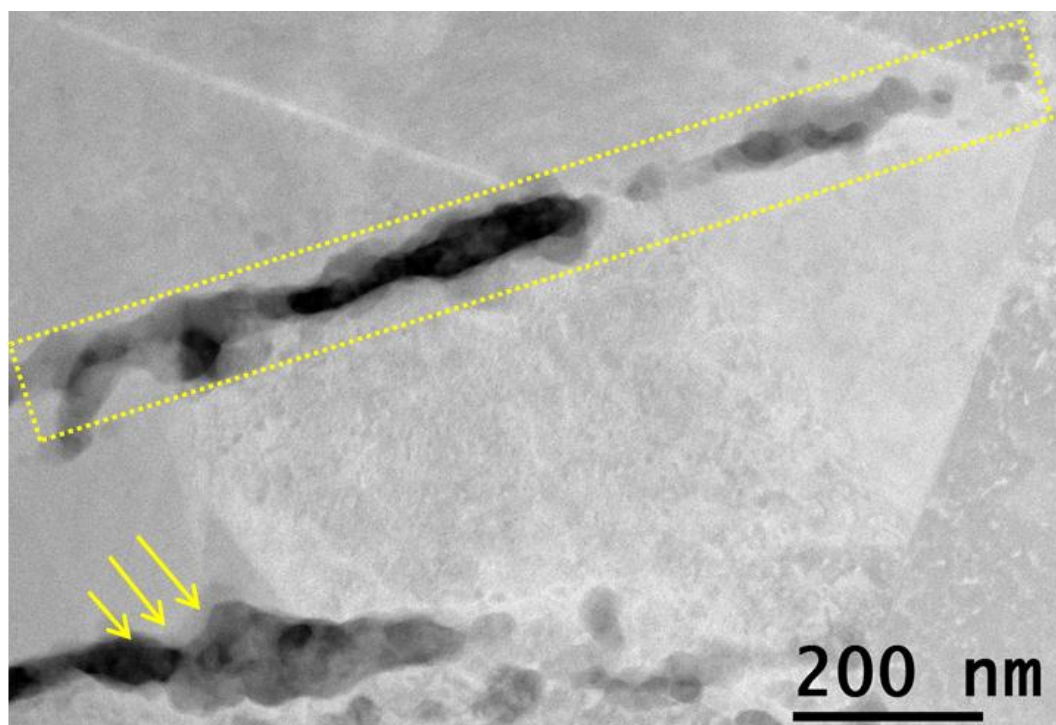


Figura 4-45 HAADF da imagem 4.42. O destaque em amarelo e as setas em vermelho apontam para aglomerados de Al₂O₃. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

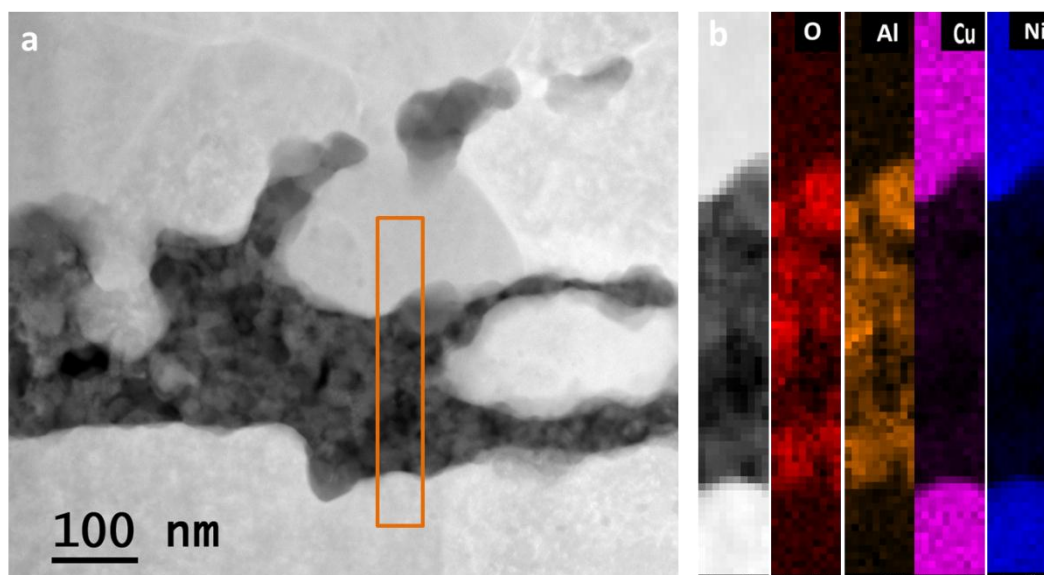


Figura 4-46 Mapeamento elemental do destaque em laranja, identificando Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

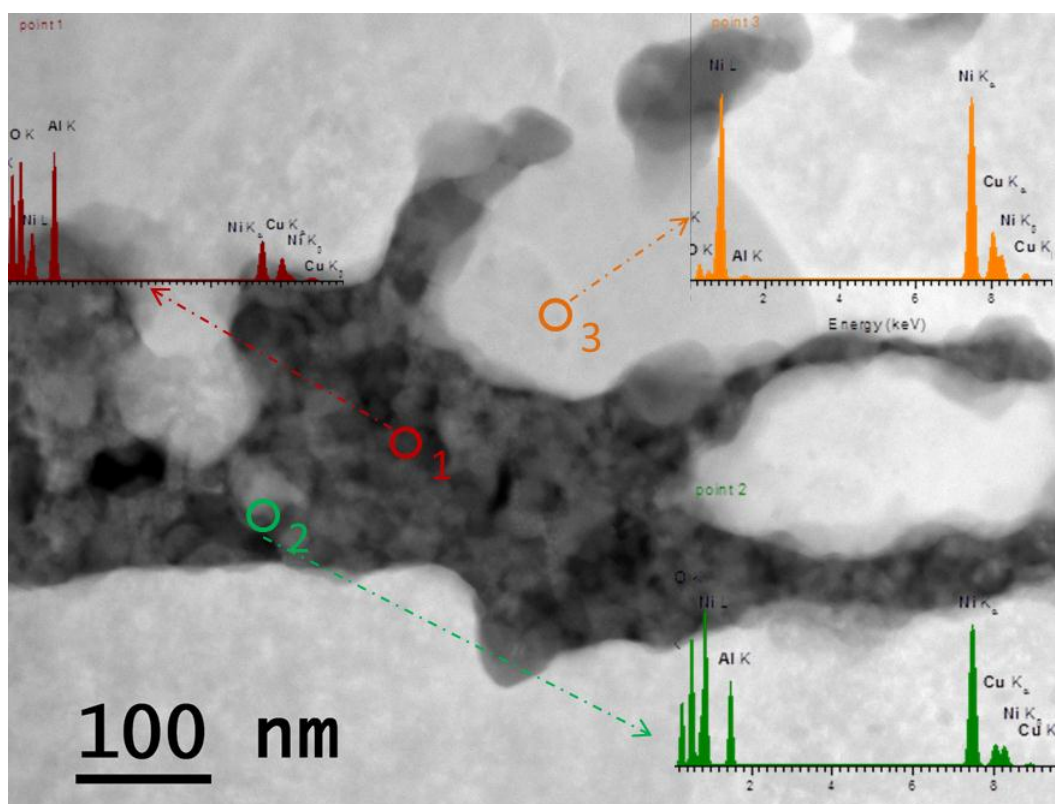


Figura 4-47 EDXS pontual corroborando a diferença entre a matriz metálica e partículas cerâmicas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

4.1.3.4.3

Amostra Ni-rich LF 80% e TT 300 min

Ao aumentar o tempo de recozimento o tamanho de grão aumentou, mas não de maneira significativa. Alguns grãos atingiram tamanhos de 3 a 5 μm e outros continuam na ordem de 200 a 500 nm, como pode ser observado na Figura 4-48.

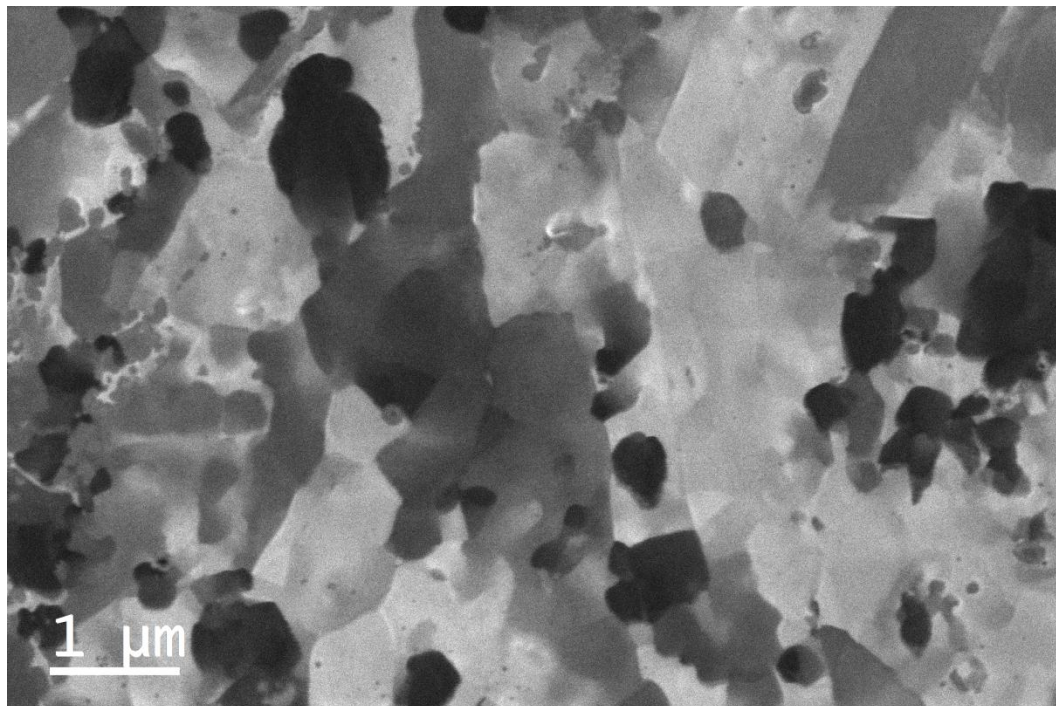


Figura 4-48 Imagens de íons secundários do compósito Ni-rich L80% com TT 300min. Preparação da amostra por metalografia convencional e polimento final com íons de Ga^+ . Microscópio FIB-Hélios, Nanolab 650.

Na Figura 4-49 é apresentada uma imagem MET campo claro com uma imagem de alta resolução. Na figura 4-49 (b), a partícula sinalada pelas setas em amarelo foi indexada como Al_2O_3 e está no contorno de um grão de CuNi.

Várias análises foram feitas no modo STEM, a modo de revelar a distribuição do Al_2O_3 e são apresentadas nas Figuras 4-50 a 4-52. Na figura 4.52 é mostrado um campo claro (a), campo escuro (b) e HAADF(c), sendo que na análise HAADF o contraste de Al_2O_3 na matriz é mais evidente. Desta figura nota-se as partículas cerâmicas em alguns contornos dos grãos e outras em forma de aglomerados policristalinos.

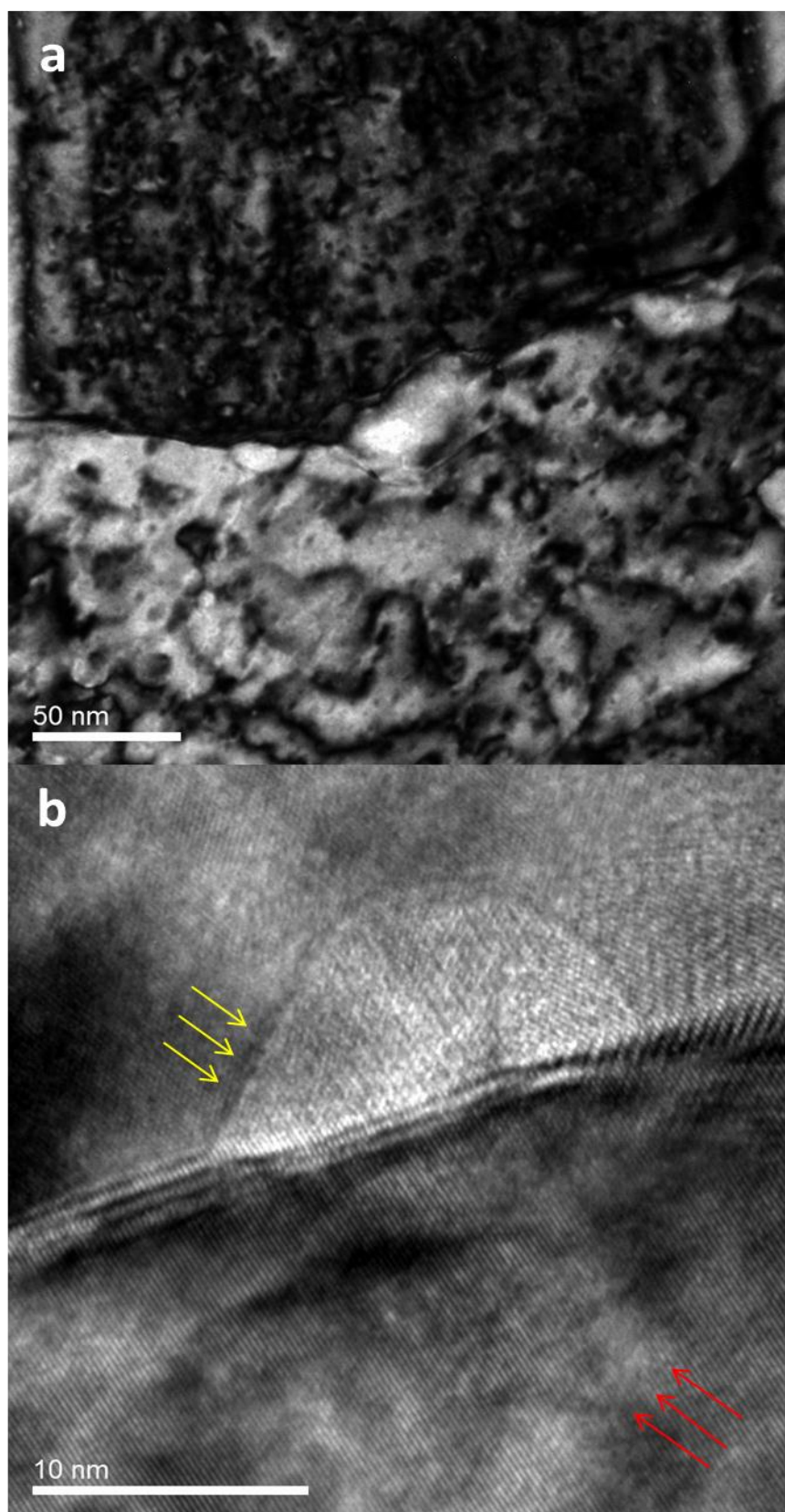


Figura 4-49 a) Imagem MET campo claro com padrão de difração da amostra Ni-rich L80% com TT de 300 min. b) HRTEM, as setas em vermelho apontam para distancias interplanares provenientes da matriz metálica, já as setas em amarelo apontam para uma partícula de Al_2O_3 . Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEI TECNAI.

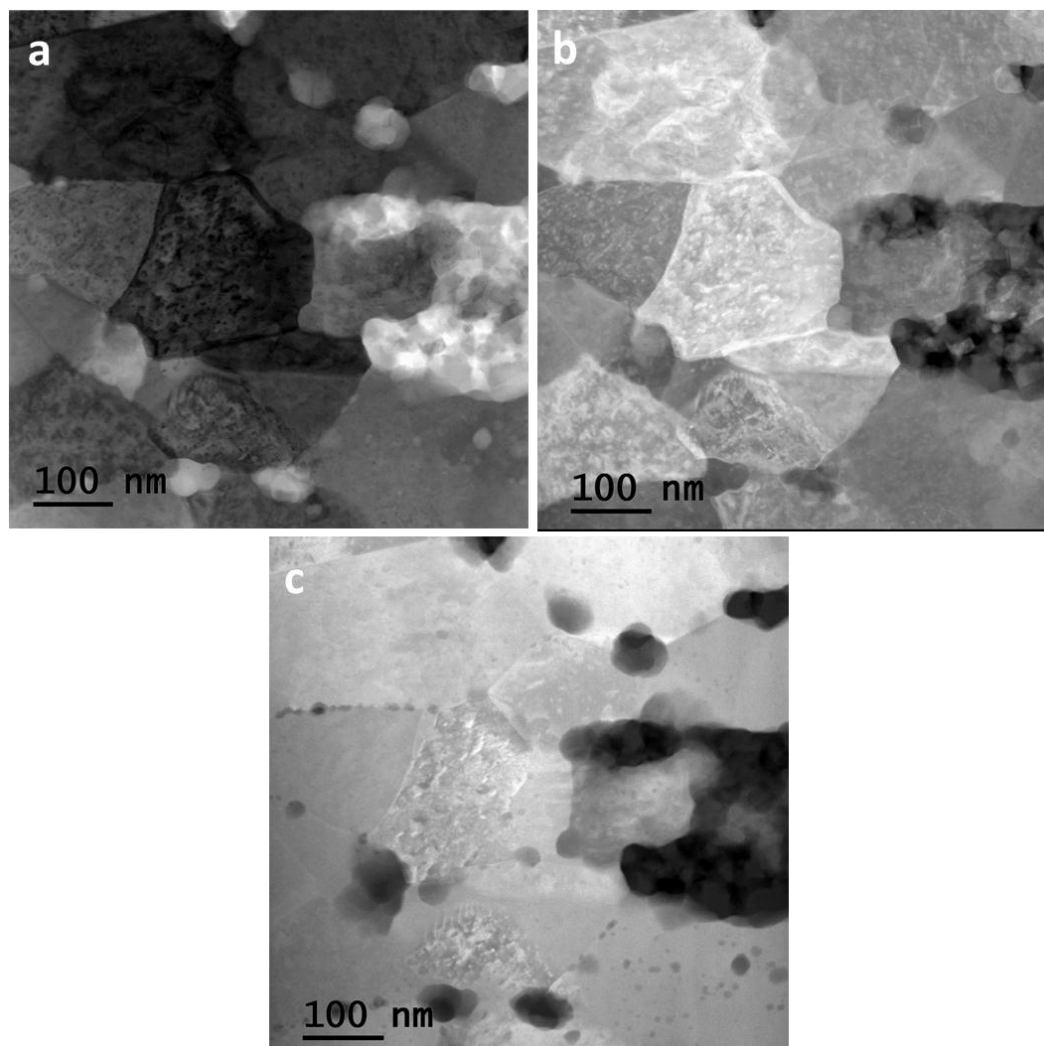


Figura 4-50 STEM do compósito Ni-rich L 80% com TT de 300 min a) campo claro b) campo escuro c) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), evidenciando aglomerados de Al_2O_3 altamente contrastados devido ao contraste Z. Amostra preparada por FIB. Microscópio FEI TECNAI.

EDXS pontoais da imagem 4-50(c) são apresentados na Figura 4-51, corroborando o anteriormente dito, ressalta-se aqui, alguns picos dos espectros correspondentes ao Molibdênio, este elemento está presente por ter usado uma grade de este material para preparar a FIB lamela.

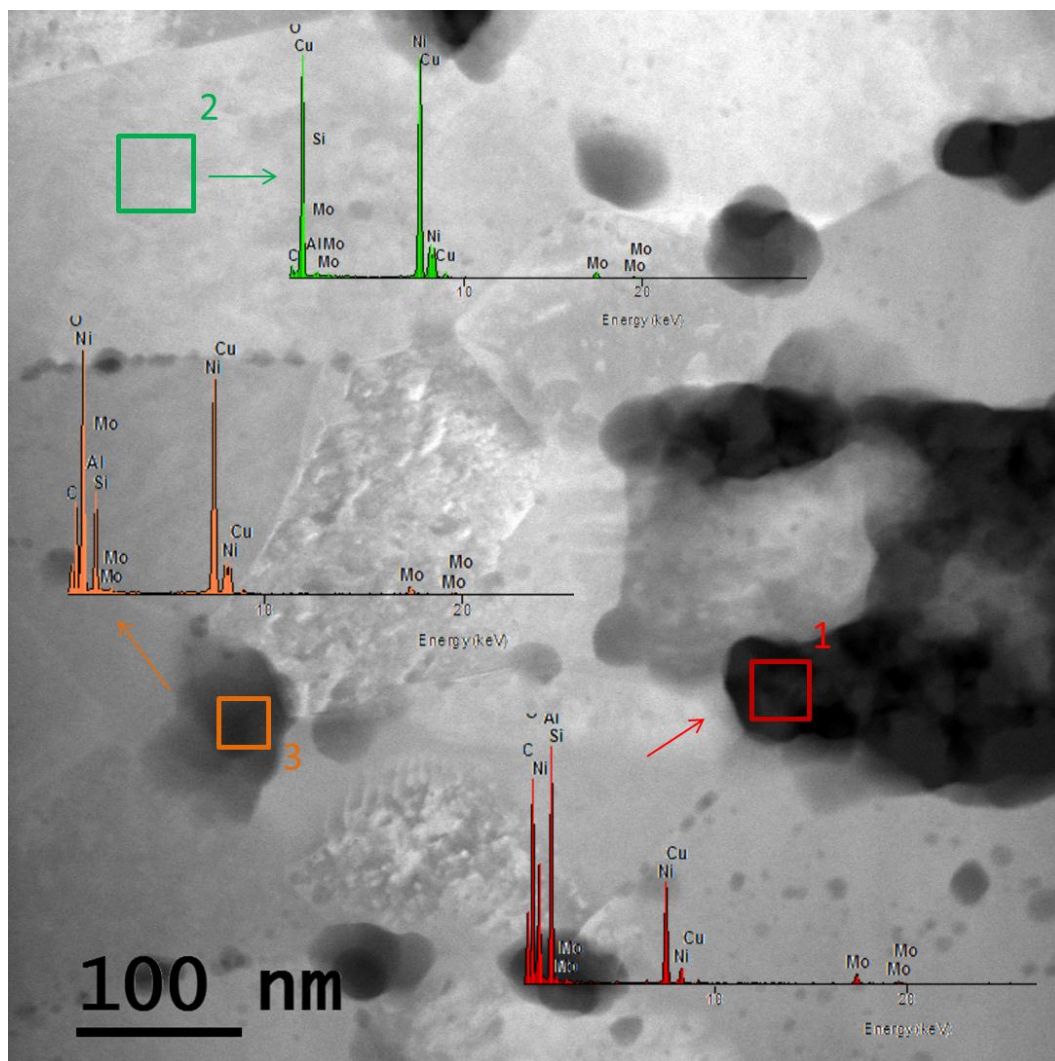


Figura 4-51 EDXS pontual da figura 4.48 C. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEG Titan 80-300.

Uma última análise foi feita no modo STEM, e é apresentada na Figura 4-52. Esta amostra foi preparada por métodos eletrolíticos, ganhou relevância ao apresentar uma estrutura livre de danos. De esta figura pode se observar também o tamanho do grão que em esta região varia de 500 nm a 3µm.

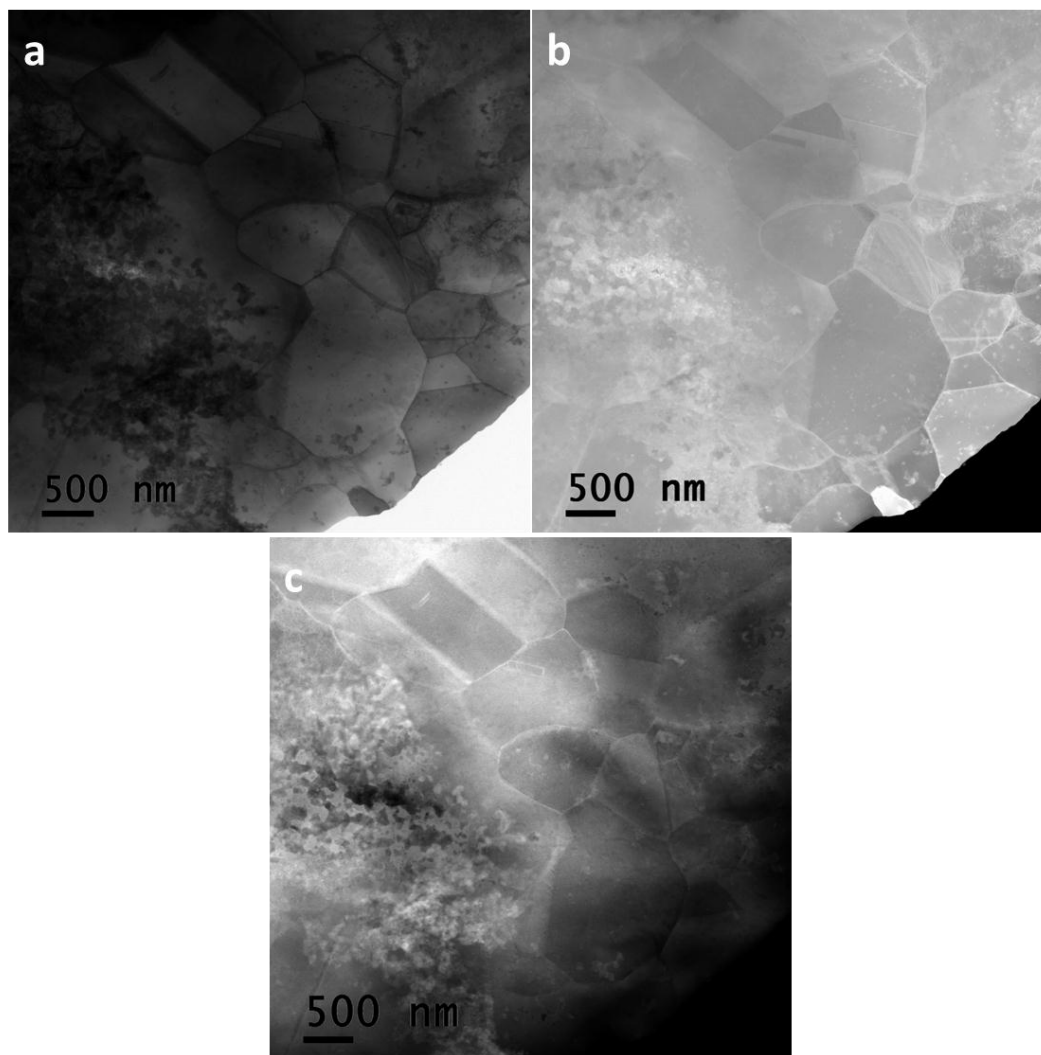


Figura 4-52 Imagens STEM do compósito Ni-rich L 80% com TT de 300 min a) campo claro b) campo escuro c) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF), grãos livres de danos. Amostra preparada por Tenupol. Microscópio FEI TECNAI.

No compósito Ni-rich, foi mais evidente observar a aglomeração de Al_2O_3 , porém em ambos compósitos o Al_2O_3 está na direção da laminação com algumas partículas dispersas dentro da matriz da matriz.

A evolução microestrutural foi descrita nas seções anteriores, para complementar o estudo foram realizadas medidas de microdureza e estão relatadas a seguir.

4.2

Medidas de microdureza

É bem conhecido que reforços cerâmicos, como o Al_2O_3 melhoram consideravelmente a dureza do material. Por outro lado, tratamentos termomecânicos também podem modificar a dureza do material. Este fato foi

corroborado comparando inicialmente pastilhas com e sem adição de Al_2O_3 . A Figura 4.53 mostra o comparativo entre pastilhas dos compósitos Cu-rich e Ni-rich com e sem Al_2O_3

Nas Figuras 4-53 a 4-57 estão reportadas em forma de gráfico os valores encontrados da microdureza Vickers, todas as gráficos apresentaram o um comportamento padrão, para as amostras com menor tempo de recozimento e grau de laminação, a dureza é maior, já quando a o tempo de recozimento aumenta a dureza diminuiu.

Na figura 4.56 está representada a dureza Vickers, para o compósito Cu-rich com 80% de laminação a frio. A dureza para o compósito sem tratamento térmico foi 29% maior quando comparada com o a dureza medida para o compósito com menor tempo de recozimento (5min).

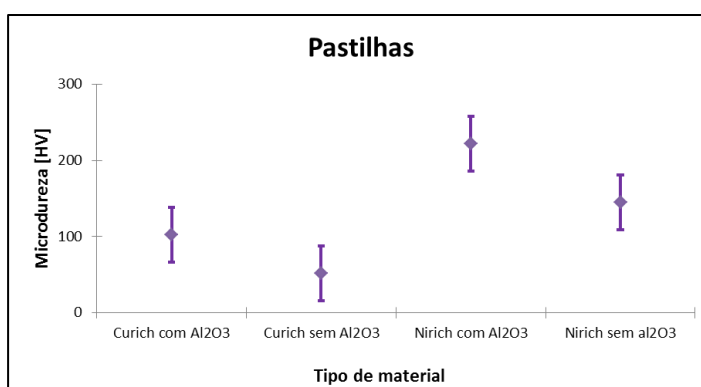


Figura 4-53 Comparativo da Microdurezas HV 0.01, dos nanocompósitos com e sem Al_2O_3

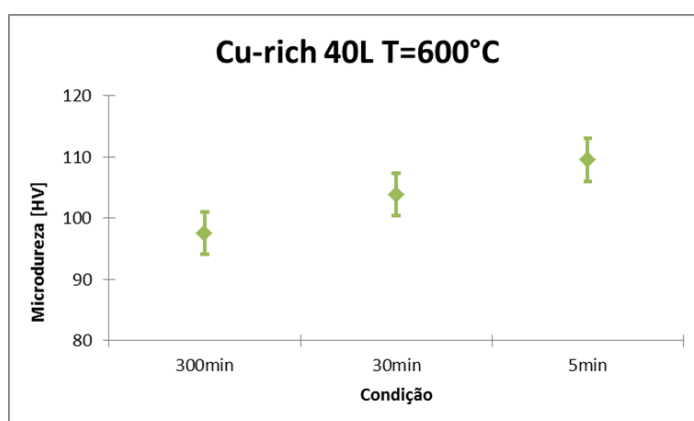


Figura 4-54 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Cu-rich LF 40%

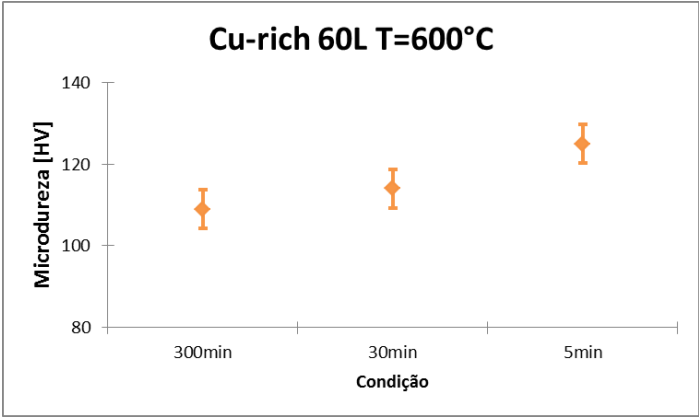


Figura 4-55 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Cu-rich LF60%

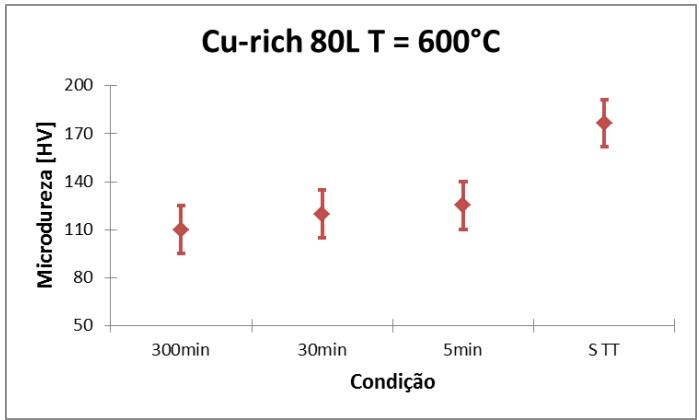


Figura 4-56 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Cu-rich LF80%

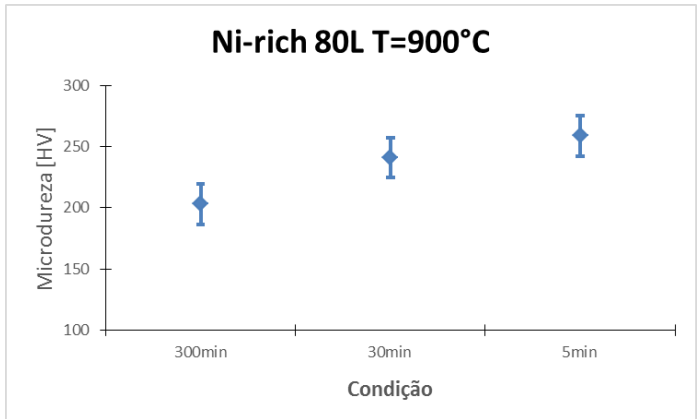


Figura 4-57 Microdurezas HV0.01 dos nanocomposito Ni-rich LF80%

4.3

Análise da evolução microestrutural dos nanocompósitos Cu-rich e Ni-rich

Nesta subseção são discutidos os resultados relatados nas subseções 4-1 e 4-2. A discussão está dividida em quatro partes: a evolução microestrutural das pastilhas, a evolução microestrutural das fitas, os mecanismos de endurecimento e finalmente a discussão sobre artefatos e danos na microestrutura provenientes da preparação das amostras.

4.3.1

Evolução microestrutural das pastilhas

Como era esperado, após compactação e sinterização ocorreu a transformação das partículas em grãos bem definidos. Neste processo, as partículas, que possuem alta área superficial e, portanto, alta energia de superfície, sofrem sinterização transformando-se em um compósito *bulk*, contendo grãos bem definidos. A força motriz para esta transformação é a redução da energia superficial. As micrografias do pó antes da compactação e sinterização estão reportados e discutidos em [7].

A temperatura de sinterização foi de aproximadamente $2/3$ da temperatura de fusão da liga metálica, e os estudos prévios sobre este procedimento estão reportados em [20]. Uma vez escolhida esta temperatura, sendo 600°C nas amostras Cu-rich e 900°C nas amostras Ni-rich estudou-se a microestrutura. As micrografias destas amostras estão ilustradas nas Figuras 4.1, 4.4 e 4.35 respectivamente.

Em ambos os casos, as pastilhas já sinterizadas, precursoras às fitas nanoestruturadas, apresentaram grãos de tamanho heterogêneo, da ordem de poucos nanômetros até dezenas de micrometros, como ilustrado na Figura 4-3. Outro ponto importante a ressaltar é a porosidade remanente, mostrada claramente nas Figuras 4-2 e 4-9, o que sugere que a sinterização não foi completa, fato explicado pela compactação a frio e tratamento térmico em atmosfera inerte. A fim de minimizar este fato, seria necessária compactação a quente e sinterização a vácuo [21]. Para reduzir o tamanho dos poros poderia se utilizar procedimentos de sinterização a vácuo e alta temperatura.

A heterogeneidade no tamanho dos grãos das pastilhas também pode ser explicada desde o uso dos precursores (nitratos) em forma aquosa. Processos aquosos favorecem a aglomeração das partículas devido às pontes de hidrogênio presentes. A força de capilaridade durante a decomposição térmica promove também a aglomeração do material [47-50]. O método de produção dos óxidos metálicos por decomposição de nitratos não permitiu um controle do crescimento das partículas, originando assim um material bastante heterogêneo, contendo partículas com tamanho de 50 a 200 nm [7]

Durante o processo de redução com hidrogênio, o Al_2O_3 disperso nas pastilhas também favorece no processo de nucleação heterogênea dos novos grãos metálicos e, por outro lado, as nanopartículas de Al_2O_3 agem como obstáculos à movimentação dos contornos de grão, essencialmente no eventual estágio de crescimento de grão durante o processo de sinterização. É importante ressaltar que as pastilhas já são heterogêneas enquanto a tamanho de grão.

4.3.2

Evolução microestrutural das fitas

É bem estabelecido em engenharia metalurgia que a laminação a frio de uma liga é tipicamente executada para transformar o material, quanto a morfologia e tamanho de grão. A deformação a frio conduz ao incremento de energia armazenada. Este incremento de energia é microestruturalmente associada com a acumulação de defeitos cristalinos principalmente de discordâncias. A alta densidade de defeitos gera mudanças em um grande número de propriedades físicas e mecânicas. No entanto, a grande parte da energia é dissipada na forma de calor no momento da laminação a frio. A energia armazenada remanente após a laminação ainda é alta o suficiente para servir como força motriz nos fenômenos de recuperação, recristalização, dependendo do grão de deformação a frio.

Normalmente, para esses processos de recuperação e recristalização ocorrerem, o grau de laminação a frio tem que estar acima de certo valor limite crítico, normalmente entre 30-50% de redução de espessura, mas este valor é específico para cada material metálico. Por exemplo, alguns autores reportam para ligas de Cu uma redução de 40% de espessura é suficiente para ocorrerem fenômenos de recuperação e recristalização [72]. Nesta pesquisa foram adotadas 40, 60 e 80% de redução de espessura. Nesse contexto, a

recuperação, a recristalização e o crescimento de grão são os mais importantes fenômenos que possam ocorrer, após o processamento termomecânico.

Conforme procedimento descrito no capítulo 3 e relatado nas subseções 4.1-2 e 4.1.3, as pastilhas foram facilmente transformadas em fitas com tamanho de grão variando entre dezenas de nanômetros e poucos micrometros. A evolução microestrutural das 18 condições correspondentes aos 3 diferentes grãos de laminação permitiu claramente ver a recristalização heterogênea do material e, inclusive, crescimento de grão do material estudado. Estes graus de laminação foram escolhidos com o intuito de acelerar os processos de recuperação, recristalização e eventual crescimento de grão.

A temperatura e tempo de recristalização são as variáveis fundamentais no estudo da evolução da microestrutura. Nesta pesquisa as temperaturas de recozimento após laminação foram determinadas como 600 °C para as amostras Cu-rich e 900 °C para Ni-rich. Estas temperaturas foram escolhidas baseadas no fato de que usualmente, para temperatura de recristalização em torno de metade da temperatura de fusão da liga, o material severamente encruado recristaliza totalmente. Vale a pena ressaltar que a temperatura de $\sim 0,5 T_F$ é apenas uma referência, pois mesmo pequenos teores de uma segunda fase podem afetar substancialmente a nucleação de novos grãos, elevando ou diminuindo a temperatura de recristalização.

Alguns autores que estudaram a laminação a frio de ligas CuNi e Cu submicrométricas, usaram uma faixa de temperatura 700 °C a 1100 °C [72] [73], encontrando diferenças significativas na microestrutura quando se varia o grau de laminação e a temperatura de recozimento. Como já citado anteriormente, não existem estudos de transformação termomecânica de nanocompósitos CuNi/Al₂O₃.

Para determinar a temperatura de recristalização de um nanocompósito é indispensável o estudo por calorimetria, para conseguir observar as mudanças de absorção ou liberação de energia do material, para identificar a mudança da microestrutura. Outro método, um tanto mais trabalhoso e possivelmente menos preciso são análises *in-situ*, que permitiriam estudar a evolução da microestrutura em relação à temperatura e tempo, pois se trata de um material novo que não apresenta comportamento similar ao material *bulk* estudado nas teorias clássicas. Na ausência de instrumentação adequada acessível para tais experimentos, os mesmos são propostos como sugestão de pesquisa adicional neste tema.

Na condição de 40% de laminação da amostra Cu-rich era esperado ver o processo de recuperação, ou o início da recristalização, após tratamento térmico de 5 minutos a 600 °C. No entanto, nesta amostra foi observado recristalização completa, e em algumas regiões inclusive crescimento de grão. A mesma microestrutura foi observada em amostras nos 3 tempos de recozimento utilizados a esta temperatura: 5, 30 e 300 minutos, como apresentado nas figuras 4-5 e 4-6. O fato de termos completa recristalização é explicado pela alta temperatura usada no processo de recozimento, assim como também pela alta energia interfacial proveniente dos grãos nanométricos das pastilhas precursoras.

Cabe se destacar na condição de 40% de laminação a heterogeneidade dos grãos. Coexistem grãos grandes de até 10 µm e pequenos da ordem de 100 nm, os grãos pequenos estão próximos de aglomerados em forma de ripas de Al₂O₃ como visto na Figura 4-6. Este fenômeno pode ser atribuído à presença de partículas de segunda fase e será discutido em detalhe no seguinte subitem.

Da mesma forma, na condição de 60% de laminação, a amostra é completamente heterogênea, sendo evidente a recristalização e crescimento de grão, como mostrado nas Figuras 4-8 a 4-10. Este fenômeno era já esperado, pois a energia armazenada é ainda maior que nas outras duas condições de laminação, e os tratamentos térmicos foram usados igualmente para todas as condições.

A condição de laminação de 80% compósito Cu-rich estão ilustrados nas Figuras 4-11 a 4-34. Como era esperado, nesta condição, a recristalização foi evidente. Esta condição de laminação foi a mais explorada via MEV, FIB e MET pois era esperado ver o fenômeno de recristalização de forma rápida e completa. Por exemplo, na Figura 4-11 é apresentado o compósito como laminado sem tratamento térmico. Observa-se claramente as trincas provenientes da alta deformação plástica do material e uma dispersão heterógena de Al₂O₃. Um esquema ilustrado que permite uma análise comparativa desta condição está apresentado na Figura 4-12. Nesta figura é clara a evolução do tamanho de grão quando comparado com o tempo de recristalização juntamente com um forte processo de maclação típico de ligas de Cu. Por tanto, ocorre significativo crescimento de grão. Com 5 minutos de tratamento térmico os grãos são menores quando comparados com os grãos formados após 30 e 300 minutos de tratamento térmico a 600 °C.

Por outro lado, é importante destacar a presença da segunda fase nos nanocompósitos. As segundas fases provocam retardamento no crescimento de

grão e também podem melhorar as propriedades mecânicas em consequência do efeito de ancoramento na migração dos contornos de grão, como discutidos mais adiante.

4.3.3

Mecanismos de endurecimento nos nanocompósitos

Como é bem conhecido, existem diversos mecanismos para aumentar a resistência mecânica do material. Neste trabalho destacam-se claramente dois mecanismos, o primeiro é por refino de tamanho de grão, que obedece a relação de Hall Petch fundamentada no capítulo 2, e o segundo é devido a presença de partículas de segundas fases.

No mecanismo de endurecimento por refino de grão, durante a deformação plástica, os contornos dos grãos atuam como uma barreira ao movimento das discordâncias por duas razões: quando os grãos têm orientações diferentes, uma discordância que passe para o grão B terá que mudar a direção do seu movimento; isso se torna mais difícil conforme aumenta a diferença na orientação cristalográfica. A outra razão é a falta de ordem atômica na região do contorno de grão resultará em uma descontinuidade dos planos de deslizamento de um grão para o outro. Materiais com tamanho de grão menor apresentam maior área total de contornos de grão para impedir movimento das discordâncias, portanto apresentam maior dureza e são mais resistentes que um material com tamanho de grão maior.

Nos nanocompositos Cu-rich de mesma fração volumétrica de alumina, foi evidente o aumento de dureza por este tipo de mecanismo. Por exemplo, nos compósitos laminados 80% com 5 minutos de recozimento apresentaram menor tamanho de grão e maior dureza em comparação com o mesmo compósito com 300 minutos de tratamento térmico, como apresentado na Figura 4.56. Nas Figuras 4-53 a 4-57 foram reportadas em forma de gráfico os valores encontrados da microdureza Vickers. Todos os gráficos apresentaram um comportamento padrão. Para as amostras com menor tempo de recozimento e grau de laminação, a dureza é maior, enquanto quando o tempo de recozimento aumenta a dureza diminui.

Outro mecanismo de endurecimento descrito é a incorporação de segundas fases, neste caso particular, pela dispersão de Al_2O_3 na matriz metálica. O mecanismo, neste caso, é o ancoramento dos contornos de grão pelas partículas da segunda fase. Contudo, como descrito anteriormente, para uma mesma fração de alumina obtivemos diferentes valores de dureza,

associados aos diferentes tamanhos de grão. Contudo, apesar de não atuar no ancoramento dos contornos de grão diretamente, provavelmente devido à distribuição e tamanho heterogênea das partículas de Al_2O_3 . Por este mesmo motivo estas atuaram retardando seu crescimento. Deste modo, de uma maneira indireta a presença de Al_2O_3 atuou indiretamente no aumento da resistência mecânica uma vez que as regiões ricas em Al_2O_3 apresentam menor tamanho de grão. Este fato pode ser visto na Figura 4-28. Aqui coexistem grãos grandes e pequenos, os grãos pequenos estão próximos à região rica em Al_2O_3 . A fase cerâmica, por um lado, delimita o crescimento dos grãos envolta e por outro lado atua como sítios para a nucleação heterogênea na recristalização.

É bem conhecido que reforços cerâmicos, como o Al_2O_3 melhoram consideravelmente a dureza do material. Independente da heterogeneidade no tamanho de grão das amostras estudadas, as medidas de dureza confirmaram que o Al_2O_3 incrementou a dureza do nanocompósito, este valor foi comparado com as amostras sem Al_2O_3 obtidas pelo mesmo método. A Figura 4.53 compara as pastilhas Cu-rich e ricas em Ni-rich, com e sem Al_2O_3 , encontrando que as pastilhas Cu-rich com adição de Al_2O_3 aumentaram a dureza do material em um 98%, já as pastilhas do compósito Ni-rich aumentaram em 35%.

O valor da dureza de Cu puro segundo a associação americana de testes e materiais (ASTM, *American Society for Testing and Materials*) varia entre 35 e 38 Hv, aproximadamente [43]. Os valores encontrados nesta pesquisa variam entre 40 e 170 Hv, dependendo das condições e concentrações de Al_2O_3 utilizadas. Contudo, todos os valores são bastante superiores do Cu puro macio. Este fato deve-se ao tamanho de grão submicrométrico das amostras obtidas por esta técnica. Deste modo, podemos considerar a síntese de nanopartículas de óxidos, reduzidas e sinterizadas um método eficiente para a produção de amostras de Cu de alta resistência mecânica.

Em comparação com Cu reforçado com Al_2O_3 na literatura, encontramos valores iguais a 99,2 Hv de microdureza para o Cu reforçado com Al_2O_3 [70], sendo similar aos medidos em esta pesquisa. Outros pesquisadores relataram dureza de pastilhas de CuNi igual a 147 Hv [71], diferindo um pouco da medida em esta pesquisa, pois os teores de Cu e Ni foram diferentes embora o método de preparação da liga tenha sido via redução por hidrogênio.

4.3.4

Microestrutura e danos associados à preparação das amostras Cu-rich e Ni-rich para MET

A preparação de amostras para MET é uma etapa fundamental na análise de estruturas conforme comentado na seção 3.5.3.2. É preciso conhecer o material para identificar claramente o que é oriundo das amostras e o que pode ser efeito da preparação.

Entre os danos mais comuns ocasionados na preparação por feixe de Íons, principalmente por FIB-*Focused Ion Beam*, se apresentam: o efeito de camadas ou “efeito cortina”, redeposição, amorfização nas pontas, implante de íons e formação de compostos intermetálicos por efeito do feixe de Ga+. Estes danos na amostra se podem explicar facilmente pelo impacto dos íons na superfície levando não só à remoção do material pelo processo de *sputtering* como também acarreta a formação de uma camada danificada que pode se estender dezenas de nanômetros no material.

Na Figura 4-58, é apresentada uma imagem em STEM campo claro de uma lamela da amostra Cu-rich L80% com TT 30 min, o quadro em vermelho mostra o efeito de camadas ou “efeito cortina” proveniente da preparação por FIB. Outros autores relataram o mesmo efeito [67][68] que é proveniente do corte da lamela a 30KV. Nota-se também nesta figura aglomerados de Al₂O₃ alinhados no sentido da laminação. Por efeito do feixe de íons houve um afinamento seletivo causando inclusive a perfuração local da amostra.

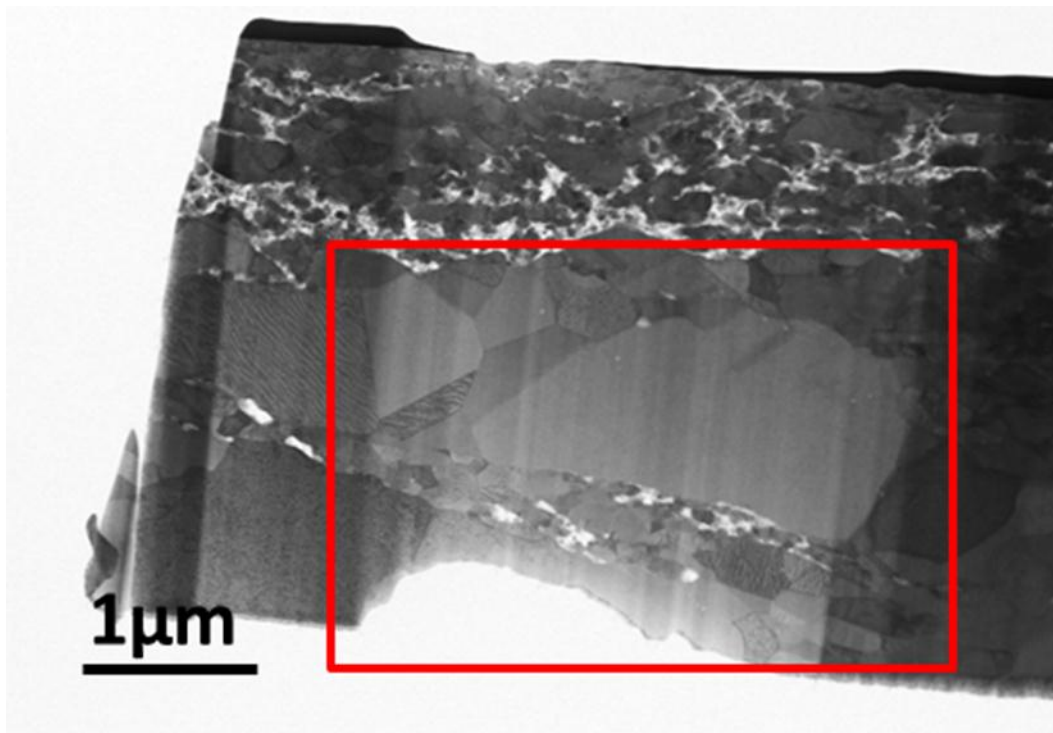


Figura 4-58 Imagem STEM campo claro do composto Cu-rich L 80% com TT de 30 min, destacando em vermelho o dano por corte da lamela. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio FEI TECNAI.

A exposição aos íons pode causar extensa modificação na topologia da amostra e até novas fases contendo Ga, principalmente Cu_3Ga [61]. Os efeitos de rugosidade e sombreamento são prevalentes das amostras preparadas por FIB. Na Figura 4-59 se observa a superfície rugosa, que poderia ser confundida com partículas de Al_2O_3 , responsáveis pelo ancoramento de discordâncias. Visando analisar se o efeito é topológico ou ocorreu implante de íons foi feito o padrão de difração da Figura 4-59 (b) e está ilustrado na Figura 4-59 (c), sendo este um padrão típico da liga CuNi. O mapeamento elemental de esta área acusou a presença de Cu e Ni homogeneamente distribuído nesta região analisada, por tanto só existe uma fase metálica correspondente a solução sólida CuNi e é apresentado na Figura 4-60. As setas brancas apontam aos defeitos topológicos encontrados.

Os defeitos de topológicos na preparação de amostras por FIB têm sido amplamente estudados por vários autores [59-63],[67],[68]. Estes defeitos são atribuídos a rugosidade. Os autores identificaram que materiais mais dúcteis podem apresentar efeito topológicos mais comum que em materiais cerâmicos. Este defeito presente nas amostras estudadas não interfere no estudo da microestrutura, pois é bastante conhecido.

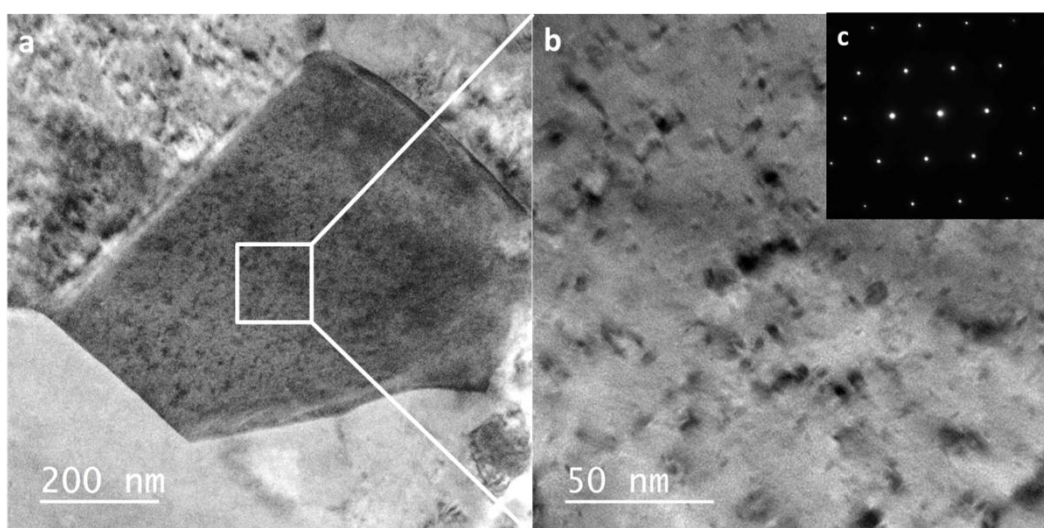


Figura 4-59 Imagens MET do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30 min a) campo claro destacando o efeito do sputtering b) magnificação do quadro em branco da figura (a), e em c) correspondente padrão de difração. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio JEOL JEM 1011.

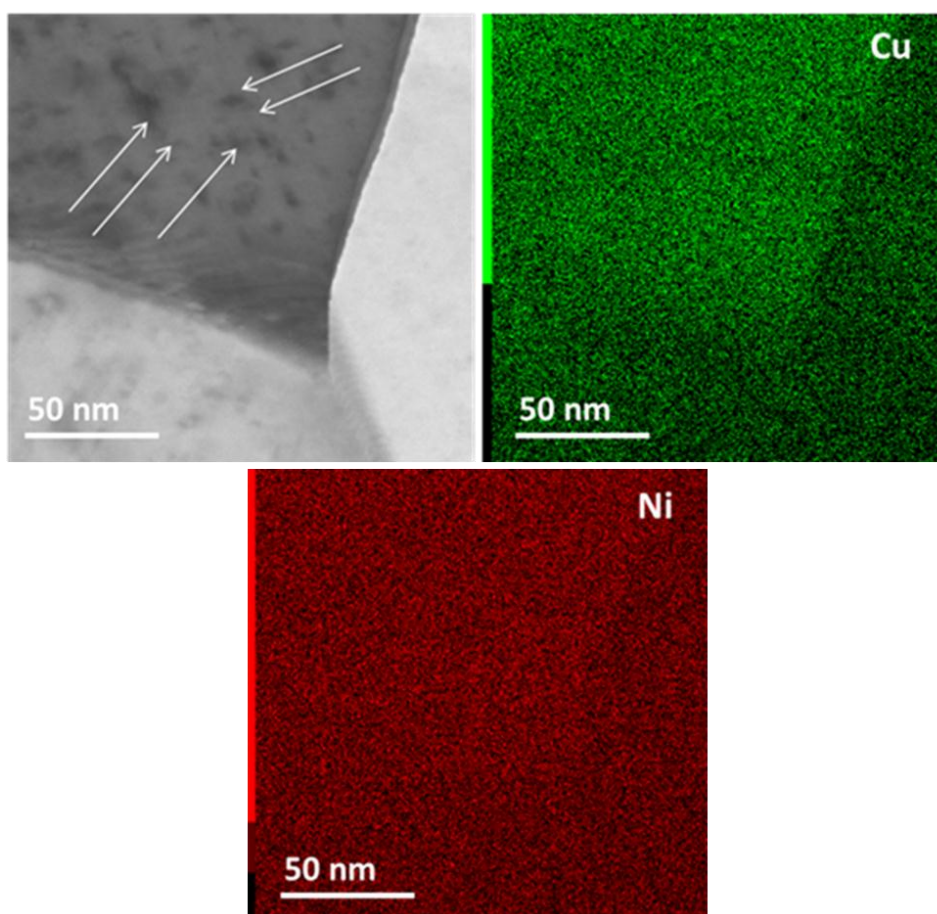


Figura 4-60 Mapeamento elemental do Cu e Ni do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30, as setas em vermelho destacam danos que podem ser confundidos com nanopartículas. Preparação da amostra via FIB lamela. Microscópio JEOL JEM 1011.

Como também comentado no capítulo 3, uma outra forma de preparar amostras para microscopia de transmissão é mediante polimento iônico (*ion milling*). Os danos nas amostras também foram evidentes, na Figura 4-61 a) se observa alguns buracos e na Figura 4-61 b) artefatos de forma esférica lembrando a nanopartículas e também amorfização nas bordas. Este mesmo tipo de artefatos também é reportado por [69].

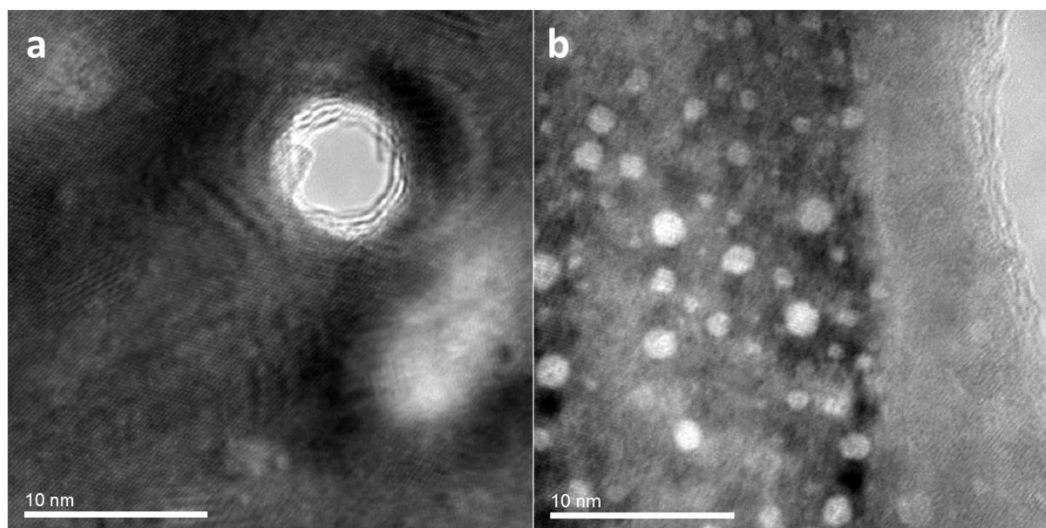


Figura 4-61 Imagens MET campo claro do compósito Cu-rich L 80% com TT de 30 min a) campo claro destacando buracos nanometricos oriundos do afinamento com Íons, b) campo claro destacando amorfização nas bordas e artefatos esféricos. Preparação da amostra via *Ion milling*. Microscópio FEI TECNAI.

Por último, um método que foi bastante estudado mas não suficientemente foi empregado nesta pesquisa é o método eletroquímico de jato duplo. No caso desta pesquisa, para compósitos metal/cerâmico, ocorre ataque preferencial no metal que acaba “arrancando” o material cerâmico ou algum efeito similar. Na Figura 4-62 é mostrado no modo STEM uma micrografia na qual pode se observar os buracos deixados na amostra. Uma dificuldade adicional é avaliar qual buraco era referente à alumina e qual seria referente a poros do próprio material

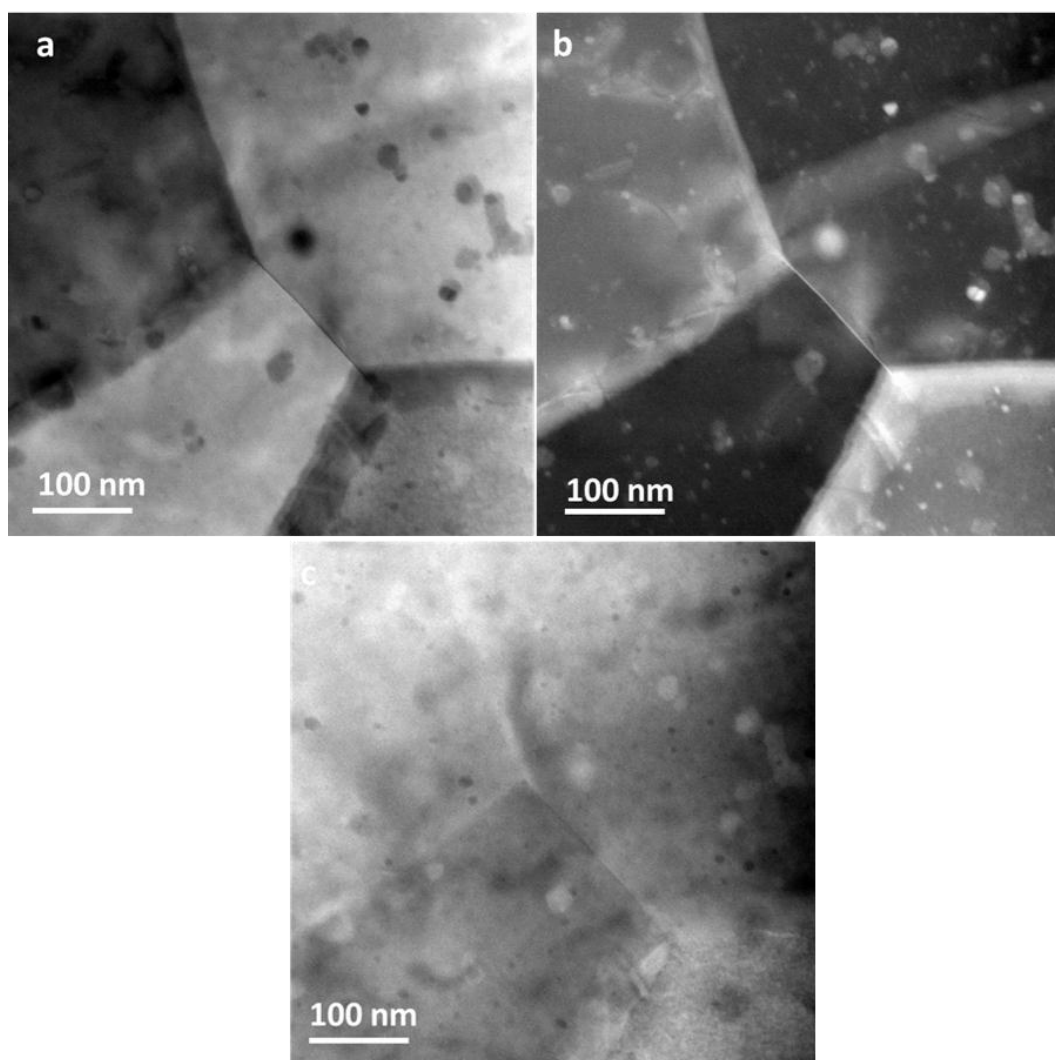


Figura 4-62 Imagens STEM do compósito rico em Cu L 80% com TT de 30 min a) campo claro, b) campo escuro e c) campo escuro anular de alto ângulo (HAADF). Preparação da amostra via Tenupol. Microscópio FEI TECNAI.

5 Conclusões

A produção e caracterização detalhada por microscopia eletrônica analítica e de alta resolução dos compósitos metal/cerâmicos: Cu-10Ni-1%Al₂O₃ (Cu-rich) e Ni-10Cu-1%Al₂O₃ (Ni-rich), permitem chegar às seguintes conclusões de forma geral.

1. Nanopartículas de Cu-10Ni-1%Al₂O₃ (Cu-rich) e Ni-10Cu-1%Al₂O₃ (Ni-rich) produzidas por rota química que compreende a decomposição de seus nitratos metálicos e a posterior redução seletiva com hidrogênio, apresentam uma distribuição de tamanho entre 5 e 60 nm, nas nanopartículas metálicas de solução sólida CuNi, tanto para Cu-rich e para Ni-rich e, de 5 a 20nm nas nanopartículas de Al₂O₃. Nesta condição de pó, a fase cerâmica está maioritariamente dispersa entre as partículas metálicas, ocasionalmente foram observadas no interior das mesmas.
2. O pó compactado a frio e sinterizado gerou pastilhas que revelam estar constituídas por grãos de tamanho heterogêneos em ambos os compósitos, tanto Cu-rich, como Ni-rich. Os compósitos Cu-rich variam de tamanho de grão entre 100 nm a 10 µm. Os compósitos Ni-rich variam entre 100 nm e 1 µm. Em ambos os casos, os grãos metálicos revelaram maclas de recozimento. Neste estágio as observações por MEV não evidenciaram a distribuição de Al₂O₃
3. As pastilhas sinterizadas foram capazes de serem transformadas termomecanicamente por laminação a frio com redução de espessura de: 40, 60 e, 80%. No máximo grau de laminação (80%) se observaram a formação de trincas. A fase cerâmica Al₂O₃ se observou em todas as amostras, preferencialmente como aglomerados e, no sentido da laminação.
4. As amostras laminadas acima mencionadas e recozidas nos tempos de 5, 30 e 300 minutos a 600°C no caso do sistema Cu-rich e, 900°C no caso do sistema Ni-rich. Apresentaram todas recristalização completa

com grãos equiaxiais. Não se observou o fenômeno de recuperação, mesmo nas amostras com menor grau de laminação (40%) e menor tempo de recozimento (5min)

5. As fitas produzidas em todas as condições de recozimentos revelaram grãos equiaxiais contendo maclas de recozimento e com tamanho de grão bastante heterogêneo variando de 100 nm a 10 μ m, na amostra Cu-rich, e de 100 nm a 3 μ m na amostra Ni-rich. Evidenciando significativo crescimento de grão preferencialmente no Cu-rich. No compósito Cu-rich, o tamanho de grãos na presença de Al₂O₃ foi 10 vezes menor quando comparado com a matriz metálica. Estas observações são consistentes em MEV e MET.
6. Em todas as amostras a fase Al₂O₃ se revela como agregados policristalinos, alongados e alinhados no sentido da laminação.
7. Observações detalhadas por MET revelam que os agregados policristalinos de Al₂O₃ agem como sítios preferenciais para a nucleação de novos grãos para o fenômeno de recristalização tanto no Cu-rich como no Ni-rich. Não foi detectada a presença de partículas de Al₂O₃ nos grãos metálicos recristalizados.
8. Observações por HRTEM permitiram medir a distância interplanar do Al₂O₃ nas fitas que sugere datar de Kappa Alumina
9. A porosidade observada nas pastilhas não se revelou com a mesma intensidade nas fitas laminadas, em virtude do alto grau de deformação plástica.
10. Foram observadas consistentemente nas amostras de MET preparadas por feixe de íons, tanto PIPS como FIB, um contraste com aparência de finas partículas coerentes que revelam danos por feixe de íons, de fato amostras preparadas por métodos eletrolíticos não apresentaram este efeito.
11. Medidas de microdureza mostram que houve um aumento significativo quando comparadas com a mesma matriz metálica sem Al₂O₃,

incrementando a dureza em 98% para as amostras Cu-rich e 35% nas amostras Ni-rich.

5.1

Sugestões para Trabalhos Futuros

As recomendações para trabalhos posteriores estão divididas em 2 partes. A primeira, em trabalhos que podem vir a completar o presente estudo. A segunda, em recomendações para alguns trabalhos futuros tendo como ponto de partida as conclusões desta tese.

Trabalhos que podem vir a completar o presente estudo.

1. Adicionar ao estudo da evolução estrutural, análises com 1 minuto de tempo de recozimento, a fim de evidenciar o fenômeno de recuperação e recristalização.
2. Estudar o fenômeno de recuperação e recristalização a temperaturas mais baixas, de maneira a ter uma cinética mais lenta, acompanhando o estudo com testes de calorimetria.
3. Identificar o Al_2O_3 nos diferentes estágios, visando identificar se há mudança alotrópica. Requer-se *nano beam diffraction* (NBD) e *EELS* em MET.
4. Ensaios de tração em amostras representativas para identificar o efeito dos tratamentos termomecânicos nos valores de resistência mecânica

Trabalhos relacionados.

1. Devido ao tamanho do grão das fitas e a velocidade que ocorrem os fenômenos de recuperação e recristalização, seria bastante interessante a realização de experimentos de tratamentos térmicos *in situ*, no MET. Inclusive, poderia se propor estudar desde a redução dos óxidos *in situ*.
2. A rota química de dissociação de nitratos seguida de redução seletiva com hidrogênio é bem sucedida, em quanto à obtenção de material metal-cerâmico, e não em termos de homogeneidade dos produtos. Por

dito motivo, se recomenda amplamente mudar o método de sínteses, a fim de obter nanopartículas homogêneas como precursoras.

3. Devido aos danos ocasionados nas amostras pelo feixe de Ga^+ no FIB, e pelo bombardeio de íons no PIPS, seria de interesse preparar amostras no FIB com feixe de Xe^+ , pois permitiria amostras livres de danos.

- [1] K. K. Chawla, *Ceramic Matrix Composites*. Boston, MA: Springer US, 1993.
- [2] P. Henrique, C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, "Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities," *Mater. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–39, 2009.
- [3] V. Rajkovic, D. Bozic, and M. T. Jovanovic, "Effects of copper and Al_2O_3 particles on characteristics of Cu– Al_2O_3 composites," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 4, pp. 1962–1970, 2010.
- [4] X. F. Zhang, G. Harley, and L. C. De Jonghe, "Co-continuous metal-ceramic nanocomposites," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 6, pp. 1035–1037, 2005.
- [5] E. Mohammadi, H. Nasiri, J. V. Khaki, and S. M. Zebarjad, "Copper-alumina nanocomposite coating on copper substrate through solution combustion," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 3, pp. 3226–3230, 2018.
- [6] E. P. Koumoulos, I. A. Kartsonakis, A. Bakolas, and C. A. Charitidis, "Nanomechanical properties and thermal decomposition of Cu- Al_2O_3 composites for FGM applications," *Manuf. Rev.*, vol. 3, p. 20, 2016.
- [7] M. I. Ramos, N. M. Suguhihiro, E. A. Brocchi, R. Navarro, and I. G. Solorzano, "Microstructure Investigation of Cu-Ni Base Al_2O_3 Nanocomposites: From Nanoparticles Synthesis to Consolidation," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 48, no. 5, pp. 2643–2653, 2017.
- [8] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V Braun, *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [9] C. Suryanarayana and N. Al-Aqeeli, "Mechanically alloyed nanocomposites," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 4, pp. 383–502, 2013.
- [10] Low I M, *Ceramic-Matrix Composites: Microstructure, Properties and Applications*, Woodhead P. CRC Press LLC, 2006.
- [11] S. Zeon Han, K. H. Kim, J. Kang, H. Joh, S. M. Kim, J. H. Ahn, J. Lee, S. H. Lim, and B. Han, "Design of exceptionally strong and conductive Cu

- alloys beyond the conventional speculation via the interfacial energy-controlled dispersion of γ - Al_2O_3 nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–11, 2015.
- [12] Cantwell PR, Tang M, Dillon SJ, Luo J, Rohrer GS, Harmem MP. “Grain boundary complexion”. *Acta Mater.*, vol 62, no 152, pp:1-48. 2014
- [13] F. Sanchez and K. Sobolev, “Nanotechnology in concrete – A review,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 2060–2071, 2010.
- [14] Choa YH, Yang JK, Kim BH, Jeong YK, Lee JS, Nakayama T et al. 11. “Preparation and characterization of metal: ceramic nanoporous nanocomposite powders”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 266, no. 1-2, pp. 12-19. 2003
- [15] N. M. Suguhiro Y. T. Xing D. Haeussler W. Jaeger D. J. Smith E. Baggio-Saitovitch I. G. Solórzano. “Discontinuous reactions in melt-spun Cu-10 at. %Co alloys and their effect on magnetic anisotropy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 18, pp. 6167–6179, 2014.
- [16] Ying DY, Zhang DL. 124. “Processing of Cu- Al_2O_3 metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling”. *Mater. Sci. Eng.* vol.286, no. 1, pp. 152-156, 2000.
- [17] Choy KL. 125. Chemical vapor deposition of coatings. *Prog. Mater. Sci.*; vol. 48, no.2, pp.57-170. 2003
- [18] E. A. Brocchi, M. S. Motta, I. G. Solórzano, P. K. Jena, and F. J. Moura, “Chemical Route Processing and Structural Characterization of Cu- Al_2O_3 and Ni- Al_2O_3 Nano-Composites,” *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, vol. 22, pp. 77–82, 2004.
- [19] Gonçalves M.S., “Aspectos da síntese por redução preferencial e caracterização do nanocompósito Co-ZnO,” PUC-Rio, 2005.
- [20] Ramos. M.I., “Síntese e caracterização de ligas Cobre-Níquel contendo nanoparticulas de Alumina,” PUC-Rio, 2013.
- [21] M. E. Mendoza, Solórzano I.G.;, and E. A. Brocchi, “Mechanical and electrical characterization of Cu-2wt.% SWCNT nanocomposites synthesized by in situ reduction,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 544, pp. 21–26, 2012.
- [22] E. A. Brocchi, D. W. Macedo, G. Solórzono, and F. J. Moura, “Characterisation of synthesised nickel and cobalt nanoscale oxides,” *Mater. Charact.*, vol. 63, pp. 70–76, 2012.
- [23] O. A. Cortez, F. J. Moura, E. de Albuquerque Brocchi, R. N. C. de Siqueira, and R. F. M. de Souza, “Fe-Ni Alloy Synthesis Based on Nitrates

- Thermal Decomposition Followed by H₂ Reduction,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 45, no. 6, pp. 2033–2039, 2014.
- [24] M. A. Cangiano, M. W. Ojeda, A. C. Carreras, J. González, and M. D. C. Ruiz, “A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides,” *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 11, pp. 1135–1146, 2010.
- [25] E. D. Rodeghiero, O. K. Tse, J. Chisaki, and E. P. Giannelis, “Synthesis and properties of Ni- α -Al₂O₃ composites via sol-gel,” *Transformation*, vol. 195, no. 94, pp. 151–161, 1995.
- [26] F. Ren, A. Zhi, D. Zhang, B. Tian, A. A. Volinsky, and X. Shen, “Preparation of Cu–Al₂O₃ bulk nano-composites by combining Cu–Al alloy sheets internal oxidation with hot extrusion,” *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 323–328, 2015.
- [27] H. Nasiri, J. Vahdati Khaki, and S. M. Zebarjad, “One-step fabrication of Cu–Al₂O₃ nanocomposite via solution combustion synthesis route,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 17, pp. 5305–5308, 2011.
- [28] Y. Wu, X. Liu, J. Zhang, J. Qin, and C. Li, “In situ formation of nano-scale Cu–Cu₂O composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 6, pp. 1544–1547, 2010.
- [29] V. Rajkovic, D. Bozic, A. Devecerski, and M. T. Jovanovic, “Characteristic of copper matrix simultaneously reinforced with nano- and micro-sized Al₂O₃ particles,” *Mater. Charact.*, vol. 67, pp. 129–137, 2012.
- [30] M. D. L. A. Cangiano, M. W. Ojeda, A. C. Carreras, J. A. González, and M. D. C. Ruiz, “A study of the composition and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides,” *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 11, pp. 1135–1146, 2010.
- [31] K. R. Ramkumar, S. Ilangovan, S. Sivasankaran, and A. S. Alaboodi, “Experimental investigation on synthesis and structural characterization of Cu–Zn–x wt%Al₂O₃ nanocomposites powders through mechanical alloying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 518–526, 2016.
- [32] Y. Afkham, R. A. Khosroshahi, R. Kheirifard, R. T. Mousavian, and D. Brabazon, “Microstructure and morphological study of ball-milled metal matrix nanocomposites,” *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 118, no. 8, pp. 749–758, 2017.
- [33] A. Kool, P. Thakur, B. Bagchi, N. A. Hoque, S. Banerjee, and S. Das, “Sol-gel synthesis of transition-metal ion conjugated alumina-rich mullite

- nanocomposites with potential mechanical, dielectric and photoluminescence properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 126, pp. 104299–104313, 2015.
- [34] S. Gierlotka *et al.*, “Synthesis of Metal-Ceramic Nanocomposites by High-Pressure Infiltration,” *Solid State Phenom.*, vol. 101–102, pp. 157–164, 2005.
- [35] A. C. Carreras, M. D. L. Cangiano, M. W. Ojeda, and M. D. C. Ruiz, “Characterization of Cu–Ni nanostructured alloys obtained by a chemical route. Influence of the complexing agent content in the starting solution,” *Mater. Charact.*, vol. 101, pp. 40–48, 2015.
- [36] F. Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1997.
- [37] J. W. Martin and R. D. Doherty, *Stability of Microstructure in Metallic Systems.*, First. Cambridge University Press, 1976.
- [38] E. Hug, P. A. Dubos, and C. Keller, “Temperature dependence and size effects on strain hardening mechanisms in copper polycrystals,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 574, pp. 253–261, 2013.
- [39] J. P. Hirt; L. Kubin, “Dislocations in solids,” *Wear*, vol. 9, no. 3, p. 239, 1966.
- [40] D. Raabe, “Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation,” in *Physical Metallurgy*, vol. 1, pp. 2291–2397. 2014
- [41] David B. Williams. and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy*. 2009.
- [42] Vander Voort and W. Baldwin, “Metallography and Microstructures Handbook,” *ASM Int.*, vol. 9, p. 2733, 2004.
- [43] ASTM E92-16., “Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials,” *ASTM B. Stand.*, vol. 82, pp. 1–27, 2017.
- [44] A. Thust, J. Barthel, and K. Tillmann, “FEI Titan 80-300 TEM,” *J. large-scale Res. Facil. JLSRF*, vol. 2, p. A41, 2016.
- [45] E. A. Brocchi, M. S. Motta, I. G. Solórzano, P. K. Jena, and F. J. Moura, “Chemical Route Processing and Structural Characterization of Cu–Al₂O₃ and Ni–Al₂O₃ Nano-Composites,” *J. Metastable Nanocrystalline Mater.*, vol. 22, pp. 77–82, 2004.
- [46] Y. Wu, X. Liu, J. Zhang, J. Qin, and C. Li, “In situ formation of nano-scale Cu–Cu₂O composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 6, pp. 1544–1547, 2010.
- [47] M. G. D. and Chatterjee, *Ceramic Powder Preparation - A Handbook*, 1st

- ed. 1997.
- [48] Ronald E. Loehman, *Characterization of Ceramics*, 1st ed. 2010.
 - [49] J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori, and Y. Yajima, "Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders : the effect of precipitant," *J. Alloys Compd.*, vol. 20, pp. 2395–2405, 2000.
 - [50] A. Maskara and D. Smith, "Agglomeration during the drying of fine silica powders, part II: The role of particle solubility," *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1715–1722, 1997.
 - [51] N. Yao, *Focused ion beam systems: basics and applications*. 2007.
 - [52] M. W. Phaneuf, "Application of focused ion beam microscopy to materials science specimens," *Micron*, vol. 30, pp. 277–288, 1999.
 - [53] L. A. Giannuzzi, "Comparison of Channeling Contrast between Ion and Electron Images," *Microsc. Microanal.*, vol. 17, no. 4, pp. 607–613, 2013.
 - [54] G. Benchabane, Z. Boumerzoug, T. Gloriant, and I. Thibon, "Microstructural characterization and recrystallization kinetics of cold rolled copper," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 10, pp. 1973–1976, May 2011.
 - [55] D. Raabe, F. Roters, D. Ponge, S. Zaefferer, N. Perannio, and M. Calcagnotto, *Recovery and Recrystallization: Phenomena, Physics, Models, Simulation*. 2010.
 - [56] J. D. Verhoeven, "Description of crystals: I. Fundamentals of physical metallurgy," no. 1, p. 31, 1975.
 - [57] R. L. Higginson, M. Aindow, and P. S. Bate, "The effect of finely dispersed particles on primary recrystallisation textures in AlMnSi alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 225, no. 1–2, pp. 9–21, 1997.
 - [58] B. Singh, "ORION NanoFab : An Overview of Applications," *zeiss*, 2012.
 - [59] F. Hofmann, E. Tarleton, R. J. Harder, N. W. Phillips, P. W. Ma, J. N. Clark, I. K. Robinson, B. Abbey, W. Liu, and C. E. Beck, "3D lattice distortions and defect structures in ion-implanted nano-crystals," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. December 2016, pp. 1–10, 2017.
 - [60] D. Kiener, C. Motz, M. Rester, M. Jenko, and G. Dehm, "FIB damage of Cu and possible consequences for miniaturized mechanical tests," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 459, no. 1–2, pp. 262–272, 2007.
 - [61] J. Ayache, L. Beaunier, J. J. Boumendil, G. Ehret, and D. D. Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy*. 2010.
 - [62] Giannuzzi L.A.; and F. A. Stevie, *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, First. Springer US,

- 2005.
- [63] R. F. Egerton, P. Li, and M. Malac, "Radiation damage in the TEM and SEM," *Micron*, vol. 35, no. 6, pp. 399–409, 2004.
- [64] P. S. Santos, H. S. Santos, and S. P. Toledo, "Standard transition aluminas. Electron microscopy studies," *Mater. Res.*, vol. 3, no. 4, pp. 104–114, 2000.
- [65] I. . Levin and D. Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences.," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, pp. 1995–2012, 1998
- [66] M. . Ramos, N. M. Suguhihiro, E. Brocchi, and I. . Solorzano, "Microstructure of Cu-Ni Matrix Nanocomposites Reinforced with Al₂O₃ Nanoparticles," *Microsc. Microanal.*, vol. 23, no. S1, pp. 1912–1913, Jul. 2017.
- [67] C. A. Volkert, A. M. Minor, and G. Editors, "Focused Ion Beam Micromachining," vol. 32, no. May 2007, pp. 389–399, 2007.
- [68] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael, "TEM sample preparation and FIB-induced damage," *MRS Bull.*, vol. 32, no. 5, pp. 400–407, 2007.
- [69] D. V. S. Rao, K. Muraleedharan, and C. J. Humphreys, "TEM specimen preparation techniques," *Microsc. Sci. Technol. Appl. Educ.*, no. 320, pp. 1232–1244, 2010.
- [70] D. Cho, S. Yang, J. Yun, H. Kim, J. Lee, and C. S. Lee, "Effect of sintering profile on densification of nano-sized Ni/Al₂O₃ composite", *Composites: Part B*, vol. 45, pp. 159–164, 2013
- [71] P. K. Jena, E. A. Brocchi, and M. S. Motta, "Preparation of Cu-Ni Alloys through a New Chemical Route," *Metall. Trans. B* vol. 35, no. 6, pp. 1107–1112, 2004.
- [72] N. Forouzanmehr, M. Nili-Ahmadabadi, and M. Samadi Khoshkhoo, "On the microstructure and mechanical properties of severely cold shape rolled Cu," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 650, pp. 264–272, 2016
- [73] A. Mishra, V. Richard, F. Grégori, R. J. Asaro, and M. A. Meyers, "Microstructural evolution in copper processed by severe plastic deformation," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 410–411, pp. 290–298, 2005.
- [74] A. Mishra, B. K. Kad, F. Gregori, and M. A. Meyers, "Microstructural evolution in copper subjected to severe plastic deformation: Experiments and analysis," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 1, pp. 13–28, 2007.

Apêndice

Análises por calorimetria (DSC) das amostras Cu-rich e Ni-rich com e sem Al_2O_3 .

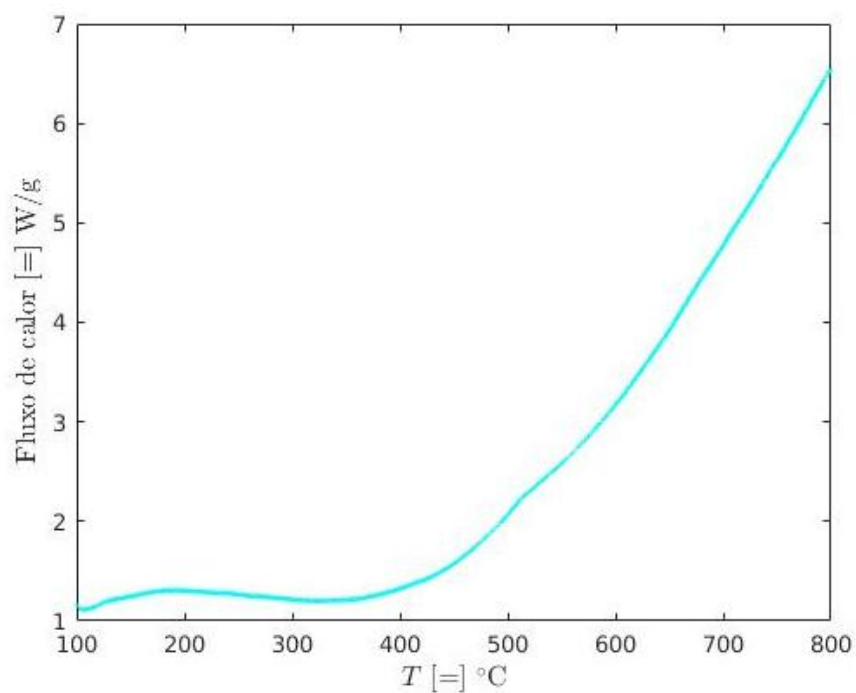


Figura A-1 Cu-rich-Al₂O₃ Laminação 40% DSC

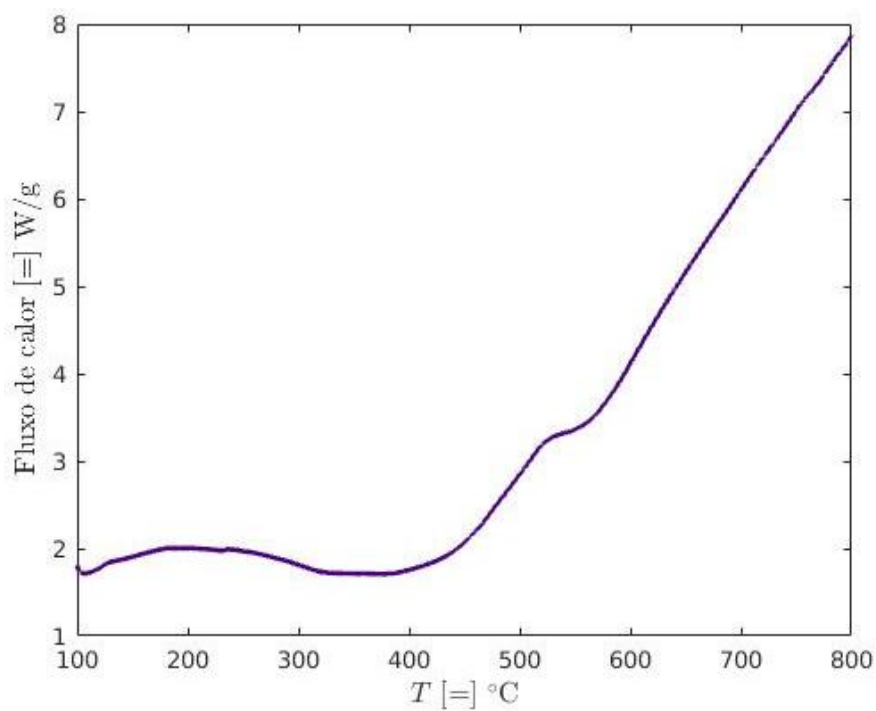
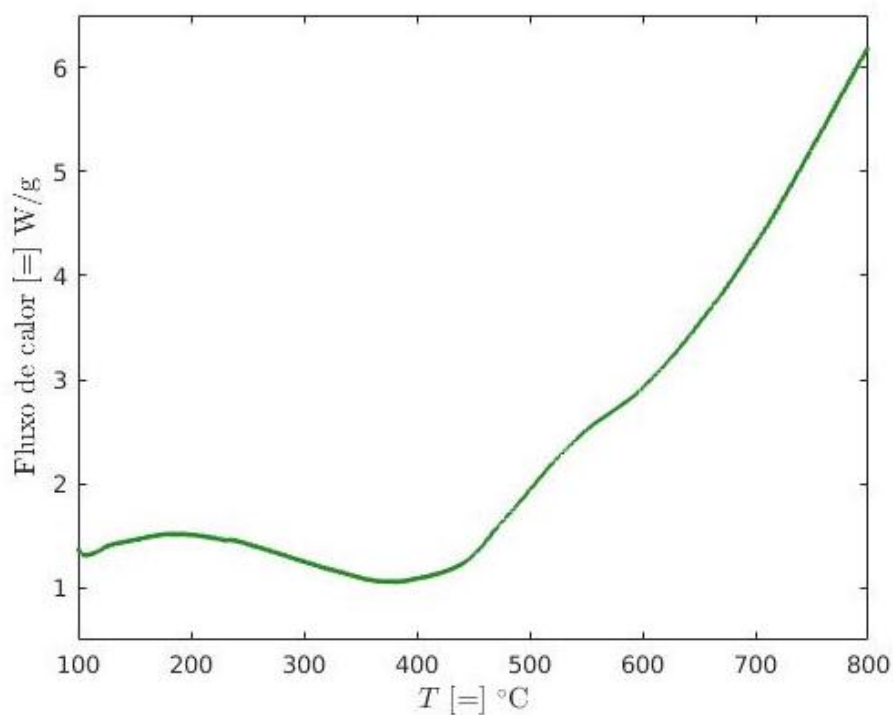
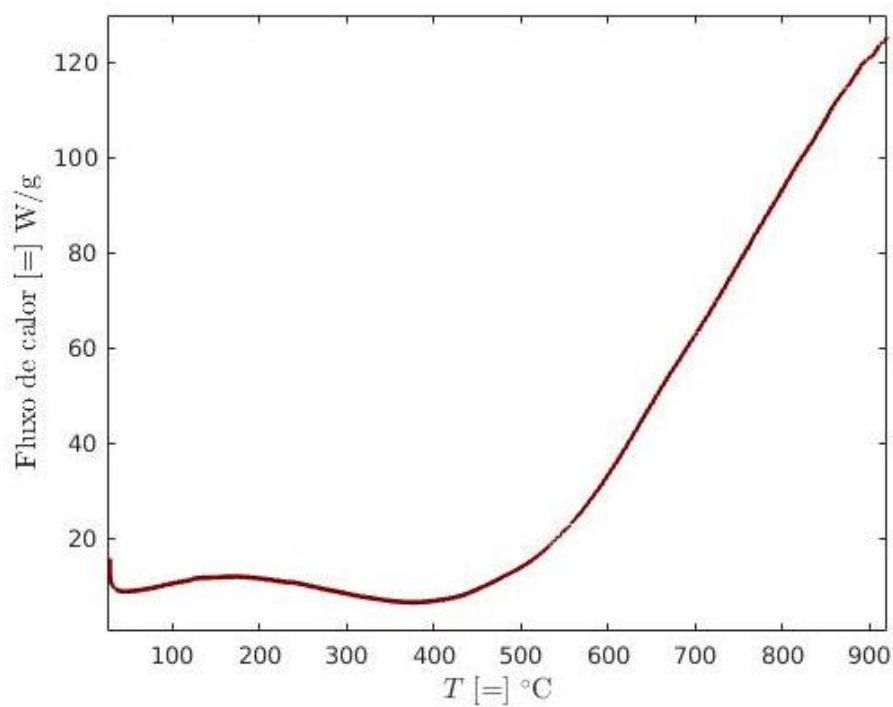


Figura A-2 Cu-rich-Al₂O₃ Laminação 80% DSC

**Figura A-3** Cu-rich Laminação 80% DSC**Figura A-4** Ni-rich Laminação 80% DSC

Microstructure Investigation of Cu-Ni Base Al_2O_3 Nanocomposites: From Nanoparticles Synthesis to Consolidation



M.I. RAMOS, N.M. SUGUHIRO, E.A. BROCCHI, R. NAVARRO,
and I.G. SOLÓRZANO

Different compositions of Cu-Ni/ Al_2O_3 nanocomposites were prepared by a chemical-based synthesis of co-formed oxides ($\text{CuO-NiO-Al}_2\text{O}_3$) nanoparticles followed by selective hydrogen reduction of the Cu and Ni oxides and finally by consolidation into pellets. The synthesized composites with both phases (metallic and oxide) containing nanoparticles in the 5 to 60 nm range have been systematically produced. Micro- and nanoscale characterization techniques were extensively employed in all stages of the process. X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) analyses have shown a heterogeneous distribution of chemical elements resulting in the formation of Cu- and Ni-rich nanoparticles containing Al_2O_3 phase in a controlled low volume fraction, which later mostly dispersed between the metallic particle and, to a lesser extent, within metallic particles. After consolidation, under uniaxial pressure followed by sintering, the compacted nanocomposite observed in the transmission electron microscope (TEM) revealed that the Al_2O_3 have been more homogeneously distributed as such: the majority of it at the newly formed grain boundaries of the consolidated pellet and a small part of it within the metallic Cu-Ni matrix. Microhardness measurements demonstrate that dispersion of Al_2O_3 was successfully achieved as reinforcement phase, yielding up to 100 pct increase in hardness.

DOI: 10.1007/s11661-017-4000-6

© The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2017

1. INTRODUCTION

ALLOYS of Cu-Ni system have attracted both industrial and scientific community attention because of its remarkable chemical and physical properties.^[1-4] Some applications, however, require improvements in mechanical properties which are conventionally achieved by means of thermomechanical processes, reaching a limited reduction in grain size and, thereby, increasing its yield strength.^[5] On the other hand, metal-matrix composites with a fine dispersion of ceramic particles have been widely produced as an alternative for alloy hardening.^[6-9] Reports in metal-matrix composites with ceramic reinforcing phase describe optimum volume fractions, as high as 10 to 15 pct, resulting in improved hardness, as is the case for Cu-CNT nanocomposites.^[10,11] However, even lower volume fractions of ceramic component, as low as 1 pct, can significantly improve hardness.^[12] Specific applications of this type of composites can be either in welding or electronic devices as the presence of alumina in the metal matrix can improve mechanical and thermal

properties, respectively, without prejudicing the necessary electrical behavior.

An important factor in successfully producing good performance metal-matrix composites is the homogeneity of the dispersive phase. In order to obtain an isotropic composite material, it is mandatory to develop production routes which enable the hard ceramic phase to be distributed in an entirely random fashion within the metallic matrix. Among known synthesis methods for producing nanocomposites, the ones based on heterogeneous reactions (liquid-solid, gas-solid) are attractive for leading to a fully homogeneous dispersion of second phases in nanostructured metallic matrix, which, in turn, heavily depends on the careful control of the process conditions. In this approach, recent results support the possibility for alloy production starting from decomposition of water solution of metallic nitrates, followed by reduction in proper atmospheres, as reported for several alloy systems, such as Cu-Ni,^[13-15] Ni-Co,^[16,17] Fe-Ni.^[18]

Therefore, in order to obtain nanostructured Cu-Ni alloy with improved mechanical properties, Cu-Ni- Al_2O_3 nanocomposites were prepared by thermal decomposition of Cu, Ni, and Al nitrates solution, followed by selective hydrogen reduction of the formed Cu and Ni oxides and finally by consolidation under pressure.

Since microstructure governs the materials physical properties, a systematic microstructural characterization was carried out with intermediate and final compounds obtained at each processing step. Alongside some data

M.I. RAMOS, N.M. SUGUHIRO, E.A. BROCCHI, R. NAVARRO, and I.G. SOLÓRZANO are with the Department of Chemical and Materials Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brazil. Contact e-mail: miramos@gmail.com