

JOSÉ TIAGO CLAUDINO BARRAGAN

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE UMA LIGA DE
Cu-Zn-Al, MONOFÁSICA DE FASE β POLI E
MONOCRISTALINA COM ORIENTAÇÃO (100)

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti

FICHA CATALOGRÁFICA

B268e Barragan, José Tiago Claudino
Estudo eletroquímico de uma liga de Cu-Zn-Al, monofásica de fase β poli e monocristalina com orientação (100) / José Tiago Claudino Barragan. – Araraquara : [s.n], 2007
108 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Assis Vicente Benedetti

1. Físico-química. 2. Eletroquímica. 3. Monocristais. 4. Retro-reflexão de Laüe. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação


JOSÉ TIAGO CLAUDINO BARRAGAN

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 23 de abril de 2007

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Profª Drª Hebe de las Mercedes Villullas
Instituto de Química – UNESP, Araraquara


Prof. Dr. Nerilson Bocchi
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCAR, São Carlos

José Tiago Claudino Barragan

Data de nascimento: 10/12/1980

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Araraquara-SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: José Rubbo Lucena Barragan e Isabel Claudino Barragan

R.G.: 34043408-9

CPF: 294065118-35

Endereço Residencial: Av. Julião Caramurú, N° 775, Vila Xavier, Araraquara-SP

e-mail: tiago.barragan@bol.com.br

Formação Acadêmica

Mestrado em Química

Curso de Pós-graduação em Química, área de concentração: Físico-Química. Instituto de Química – UNESP – Campus Araraquara – SP a concluir.

Bacharel em Química

Curso de Bacharelado em Química. Instituto de Química – UNESP – Campus Araraquara – SP. Concluído em dezembro / 2004.

Primeiro e Segundo Grau

Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Francisco Pedro Monteiro da Silva – Araraquara-SP. Concluído em dezembro / 1998.

Apresentação de trabalho em congressos

BARRAGAN, J. T. C.; BARELLI, N.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.

“Eletroquímica de grãos de uma liga policristalina de Cu-Zn-Al de fase beta com diferentes orientações” In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2007, Águas de Lindóia / SP - Cd-Rom, 2007.

VIRGILIO, A.; BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.

“Preparação de superfícies de ligas de cobre monocristalinas de fase beta” In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2007, Águas de Lindóia / SP - Cd-Rom, 2007.

SERRA, G. C.; BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. **“Estudo do comportamento eletroquímico das ligas Cu-9%Al-5%Ni-2%Mn e Cu-9%Al-5%Ni-2%Mn-1%Ti em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 7”** In: XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2007, Águas de Lindóia / SP - Cd-Rom, 2007.

VIRGÍLIO, A.; BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.

“Eletroquímica de ligas de cobre: preparação de superfícies de ligas de cobre monocristalinas de Fase Beta”. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica, 2006, Bauru / SP - Cd-Rom, 2006.

SERRA, G. C.; BARRAGAN, J. T. C.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. **“Estudo do comportamento eletroquímico das ligas Cu-9%Al-5%Ni-2%Mn e Cu-9%Al-5%Ni-2%Mn-1%Ti em NaCl 0,5 mol L⁻¹”**. In: XVIII Congresso de Iniciação Científica, 2006, Bauru / SP - Cd-Rom, 2006.

BARRAGAN, J. T. C.; BARELLI, N.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. **“Preparação e comportamento eletroquímico de um monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase b orientado no plano (100)”**. In: XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2005, Londrina / PR - Cd-Rom, 2005.

BARRAGAN, J. T. C.; ADORNO, A. T.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. “**Estudo Eletroquímico da liga Cu-10%Al-X%Ag em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4**”.

In: XVI Congresso de Iniciação Científica, 2004, Ilha Solteira / SP - Cd-Rom, 2004.

DOI, L. Y.; SILVA, R. A. G.; BARRAGAN, J. T. C.; ADORNO, A. T. “**Energia de ativação da reação de decomposição eutetóide na liga Cu-9%Al com adições de Ag**”. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2004, Salvador / BA. - Livro de Resumos. São Paulo-SP: SBQ, 2004. v. 1. p. FQ094-FQ094.

BARRAGAN, J. T. C.; ADORNO, A. T. V.; FUGIVARA, C. S.; SILVA, R. A. G.;

BENEDETTI, A. V. “**Comportamento eletroquímico das ligas Cu-9%Al-xAg (x=0, 2, 4, 6, 8) em solução contendo cloreto**”, In: 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, 2003, São Carlos / SP - **Anais...**, 2003.

BARRAGAN, J. T. C.; BENEDETTI, A. V.; ADORNO, A. T. V.; FUGIVARA, C. S.;

SILVA, R. A. G.; MODIANO, S. “**Estudo eletroquímico da liga Cu-9%Al-xAg (x=0, 2, 4, 6, 8) em solução contendo cloreto**”. In: XXXIII Semana da Química, 2003, Araraquara / SP. - **Anais...**, 2003.

BARRAGAN, J. T. C.; BENEDETTI, A. V.; ADORNO, A. T. V.; SILVA, R. A. G.;

MODIANO, S. “**Influência de adições de prata no comportamento eletroquímico da liga Cu-9%Al**”. In: XV Congresso de Iniciação Científica, 2003, Marília / SP - Cd-Rom, 2003.

BARRAGAN, J. T. C.; SILVA, R. A. G.; RIBEIRO NETO, W. A.; ADORNO, A. T.

“**Transformações de fase na liga Cu-13%Al**” In: XXXII Semana da Química, 2002, Araraquara / SP - Cd-Rom, 2002.

BARRAGAN, J. T. C.; ADORNO, A. T.; RIBEIRO NETO, W. A.; SILVA, R. A. G.

“**Estudo da Decomposição Eutetóide na liga Cu-9%Al-8%Ag**”. In: XIV Congresso de Iniciação Científica, 2002, Presidente Prudente / SP - Cd-Rom, 2002.

Participação em eventos

XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)

Data: 15 a 19 de abril de 2007. Águas de Lindóia, 2007.

XV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)

Data: 4 a 7 de dezembro de 2004. Londrina-PR, 2005.

XVI Congresso de Iniciação Científica

Data: 4 a 10 de dezembro de 2004. UNESP-Campus Ilha Solteira – SP, 2004.

XXVI Congresso Latinoamericano de Química/27ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química

Data: 30 maio a 2 junho de 2004. Salvador-BA, 2004.

XI Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP

Data: 5 a 7 de novembro de 2003. USP-Campus São Carlos – SP, 2003.

XXXIII Semana da Química

Data: 25 a 31 de outubro de 2003. UNESP-Campus Araraquara – SP, 2003.

XV Congresso de Iniciação Científica

Data: 18 a 24 de outubro de 2003. UNESP-Campus Marília – SP, 2003.

XXXII Semana da Química

Data: 20 a 25 de outubro de 2002. UNESP-Campus Araraquara – SP, 2002.

XIV Congresso de Iniciação Científica

Data: 22 a 27 de setembro de 2002. UNESP-Campus Presidente Prudente – SP, 2002.

XXXIII Encontro Regional de Química e XXXI Semana da Química

Data: 21 a 26 de outubro de 2001. UNESP-Campus Araraquara – SP, 2001.

Dedico este trabalho...

A minha mãe Isabel, uma guerreira.
A minhas irmãs Daniela, Lílian e Caroline.
Simplesmente as mulheres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo por ter me dado a oportunidade de concluir mais uma etapa em minha vida.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela orientação, pelos ensinamentos de química, motivação, paciência, amizade, respeito, e personalidade, um exemplo para mim e alvo de grande admiração.

Ao Prof. Dr. Nilso Barelli pela orientação, amizade, paciência, otimismo, consideração, camaradagem, e pelas incontáveis horas de acolhida e dedicação aos ensinamentos de cristalografia.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pela amizade, consideração, persistência, e dedicação ao laboratório de eletroquímica na qual rendeu informações de grande importância para conclusão desse trabalho.

A Escola SENAI "Henrique Lupo" em especial ao Prof. Nilton Roberto Bigotte pelos serviços de cooperação.

Aos meus grandes amigos e colegas de laboratório: Daniel, Alex, Germano, Artur, Marina, Adriano, Ricardo, Daniela, Denise, Heloísa, Fabiana, Joelma, Aline, Denis, Paloma, Mônica, Aroldo, Alan, Uíslei, Patrícia, Sérgio, Susana, Rodrigo, Quézia, Thais, além dos Professores Toninho e Miguel Ruiz.

Agradeço a excepcional ajuda da Maria Helena Dametto no laboratório, ao Sebastião Dametto pelo serviço de torno e microscopia eletrônica, a Maria da Penha pelo auxílio bibliográfico, a Neide Perucci no raio-X e pelo cafezinho, ao Ricardo no raio-X, ao Paulo e ao Cláudio da vidraria, ao pessoal da biblioteca, da seção de materiais, da pós-graduação, ao corpo docente, enfim a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente, cada qual a seu modo, pela realização deste trabalho.

Agradeço em especial a FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado (proc. nº 04/11984-2) e pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

RESUMO

O comportamento eletroquímico da liga Cu-16%Zn-8%Al (m/m) de fase β policristalina e monocristalina orientada no plano (100) foi estudado em solução de tampão bórico/borato principalmente em pH 8,4. Alguns estudos também foram realizados no mesmo eletrólito em pH 7,5 e 9,5. A liga policristalina foi preparada por fusão dos metais, 99,9% pureza, em um cadinho de grafite, usando um forno de indução em temperaturas próximas a 1300 °C, sob atmosfera de argônio. Os lingotes foram imediatamente esfriados na temperatura ambiente. A liga monocristalina foi preparada em forno vertical empregando-se o método de Bridgman. Os grãos da liga policristalina e monocristalina foram orientados utilizando o método de retro-reflexão de Laue. Em seguida, para obter a fase β ambas as ligas monocristalina e policristalina foram aquecidas por 20 minutos, resfriadas a 100 °C e, em seguida, à temperatura ambiente. O monocristal foi orientado nos planos de baixos índices de Miller (100), (110) e (111), e os *spots* do filme da retro-reflexão de Laue foram indexados. Para a liga policristalina, uma seção transversal foi examinada, exibindo grãos com orientação preferencial, sendo a maioria próxima à direção [110]. Os estudos eletroquímicos foram realizados empregando-se medidas de potencial de circuito aberto (Eoc) e voltametria cíclica (CV). Para caracterizar a superfície metálica foram utilizadas difratometria de raios-X (XRD), microscopia óptica (OM) e eletrônica de varredura (SEM) e análise por separação de energias de raios-X (EDX). Para as amostras monocristalinas também foram utilizadas a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e microscopia de força atômica (AFM). Os valores do parâmetro de rede obtidos para liga policristalina e monocristalina foram $a_0 = 5,867 \pm 0,003 \text{ \AA}$ e $a_0 = 5,863 \pm 0,002 \text{ \AA}$, respectivamente e em ambas foi confirmada a presença da fase β na forma ordenada com superestrutura $L2_1$. Os monocristais quando atacados por solução de FeCl_3 , desenvolveram pites cristalográficos com simetrias características do tipo de orientação quaternária, ternária e binária para (100), (111) e (110), respectivamente. A morfologia do pite (100) exhibe formato de quadrado com vértices voltados para direção [110] e estrutura interna com irregularidades orientadas no sentido da dissolução da liga. O principal pico de redução após a liga ser mantida no eletrólito (pH 8,4), é referente à redução de Cu_2O ; para esse óxido estima-se uma taxa de crescimento de $\delta = 7 \cdot 10^{-3} \text{ nm min}^{-1}$ em circuito aberto. Os estudos por XPS demonstraram que a camada de óxido exhibe principalmente os óxidos Cu_2O , ZnO e Al_2O_3 na camada de óxido formada em potencial de circuito aberto em solução tampão borato. O perfil I-E obtido para a liga

neste mesmo eletrólito se assemelha ao do cobre puro, mas a intensidade do pico de redução do óxido cuproso (Cu_2O), diferentemente do obtido para o eletrodo de cobre policristalino, é aumentada para a liga e depende do número de ciclos, sugerindo que os elementos zinco e alumínio reagem quimicamente com o CuO durante a varredura de potenciais. Foi observado também que o desbaste mecânico usado no preparo do monocristal produz uma deformação da superfície que altera sua reatividade química. Essa camada deformada foi sensivelmente diminuída por um procedimento que alterna polimento mecânico com alumina ($0,3 \mu\text{m}$) e ataque químico com solução contendo íons férricos. No eletropolimento foi observada a transformação de fase austenita-martensítica em torno de $8 \text{ }^\circ\text{C}$. Também, a resposta eletroquímica de alguns grãos específicos da liga policristalina em solução tampão foi similar quando a área ativa foi delimitada pelo uso da fita Kapton[®] 1KFA25 ou pela microcélula feita no laboratório em solução tampão bórico/borato.

Palavras chaves: Ligas de Cu-Zn-Al; Monocristais; Método de Retro-Reflexão de Laüe, Método de Bridgman; Voltametria Cíclica; Óxidos de Cobre; Polimento Mecânico; Polimento Eletrolítico.

ABSTRACT

The electrochemical behavior of polycrystalline and single crystals of the β -phase Cu-16wt.%Zn-8wt.%Al alloy orientated in the (100) plane was studied in borate buffer solution, mainly at pH 8.4. Some studies were also performed in the same electrolyte at pH 7.5 and 9.5. The polycrystalline copper-based alloy was prepared by melting the metals, 99.9% grade, in a graphite crucible, using an induction furnace at temperatures around 1300 °C, under argon atmosphere; the ingots were immediately cooled at room temperature. The single crystal was obtained in a vertical furnace by the Bridgman's method. The grains of the polycrystalline alloy and the single crystal were orientated using the Laue back-reflection method. In order to obtain the β -phase both single and polycrystals were heated at 850 °C for 20 min, cooled up to 100 °C and afterwards at room temperature. The single crystal was orientated at (100), (110) and (111) low Miller indices planes and the spots of Laue back-reflections films were indexed. For the polycrystalline alloy one cross section was examined which exhibited grains with preferential orientation, most of them near [110] direction. For the electrochemical studies open-circuit potential (E_{oc}) measurements and cyclic voltammetry were performed. For surface analysis and structural characterization X-ray diffractometry (XRD), optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy were used. For the single crystal samples X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) were also used. The unit cell parameters for polycrystalline and single crystalline samples were $a_0 = 5.867 \pm 0.003$ Å and $a_0 = 5.863 \pm 0.002$ Å, respectively, and in both samples the presence of an ordinate β -phase was confirmed as an $L2_1$ superstructure. When the single crystals were etched with $FeCl_3$ acid solution crystallographic pits with characteristic symmetries of quaternary, ternary and binary orientations respectively for (100) (110) and (111) planes were developed. The pit morphology for (100) orientation exhibits a square shape with vertices directed to [110] direction and internal structure with irregularities orientated to the alloy dissolution way. After immersing the alloy into the electrolyte (pH 8.4) for different times the main cathodic current peak corresponds to the reduction of the cuprous oxide; at open-circuit potential this oxide grew at a rate around $\delta = 7 \cdot 10^{-3} \text{ nm min}^{-1}$. XPS studies showed the presence of Cu_2O , ZnO and Al_2O_3 in the oxide layer formed at open-circuit potential in borate buffer solution. The I-E profiles obtained for the copper-based alloy in borate buffer solution are similar to those recorded for pure copper; the current density corresponding to the reduction

of cuprous oxide is higher for the alloy and depends on the number of cycles recorded, suggesting that zinc and aluminum react with cupric oxide during the potentiodynamic scanning. It was also observed that the mechanical polishing of single crystals produced a surface deformation which modified its chemical reactivity. The deformed metallic layer was almost eliminated by alternating mechanical polishing with alumina (0.3 μm) suspension and chemical etching with FeCl_3 acid solution. During the electropolishing an austenite to martensite phase transformation at around 8 $^\circ\text{C}$ was observed. Also, the electrochemical response of some specific grains of the polycrystalline alloy was similar when the active area was delimited by using the Kapton[®] 1KFA25 Scott or the lab made micro-cell in borate buffer solution, but the micro-cell is more adequate in aggressive electrolytes.

Keywords: Cu-Zn-Al alloys; single crystals; Laue back-reflection method; Bridgman method; cyclic voltammetry; copper oxides; mechanical polishing; electropolishing; micro-cell.

Índice de Figuras

Figura 1	Aplicações baseadas em: a) e b) efeito memória de forma; c) e d) pseudoelasticidade [13].	2
Figura 2	Esquema clássico do dispositivo utilizado no método de Bridgman. Adaptado de M. Blanco [38].	7
Figura 3	Fotografia do tarugo do monocristal de liga de Cu-Zn-Al.	8
Figura 4	Câmara de raios-X utilizada para orientação cristalográfica: a) corpo central, onde é localizado o tubo gerador de raios-X, b) colimador, c) anteparo para o filme, d) suporte para o goniômetro.	11
Figura 5	Goniômetro usado nos ensaios de orientação cristalográfica: a) vista frontal, b) vista posterior. (Construído com base no desenho fornecido pela Profa. Dra. Antoinette Hamelin).	12
Figura 6	Suporte de aço inoxidável utilizado como guia no processo de polimento. (Construído com base no desenho fornecido pela Profa. Dra. Antoinette Hamelin).	13
Figura 7	Ferramentas utilizadas na preparação do filme e medida da área: a) filme de Kapton [®] e prancheta de acrílico que possui marcada a posição central de cada grão, b) pequeno cilindro de aço utilizado no corte do filme, c) escala graduada em 10 µm utilizada na medida da área.	14
Figura 8	Imagens da liga policristalina mostrando a seqüência dos experimentos: a) superfície polida, b) superfície delimitada pelo filme de Kapton [®] , c) após ensaio eletroquímico e ataque com solução reveladora, d) ataque geral mais brando mostrando a região onde foi realizado o ensaio, e) magnificação na região delimitada pelo filme, f) e g) superfície após ataque químico para confirmação de que o ensaio tinha sido realizado na região desejada e medida da área exposta à solução.	14
Figura 9	Sistema e célula eletroquímica utilizada nos experimentos, mostrando duas maneiras diferentes em que o eletrodo de trabalho foi ligado.	17
Figura 10	Micro-célula: (a) principais componentes, (b) microscópio utilizado.	18
Figura 11	Montagem da micro-célula: (a) esquema de conexão dos componentes, (b) após a conexão.	18
Figura 12	Montagem final mostrando a micro-célula e microscópio óptico.	20
Figura 13	Micrografias ópticas mostrando a área delimitada pela ponteira: a), b) e c) ponteira com diâmetro de 608 µm; d) ponteira com diâmetro de 202 µm.	21
Figura 14	Diagrama ternário do sistema Cu-Zn-Al a 750 °C mostrando que a região de concentrações das ligas está situada na região monofásica de fase β [46].	22
Figura 15	Formatos dos <i>spots</i> de difração observados para liga policristalina na condição: a) bruta de fusão e b) após tratamento de recozimento e têmpera a 850 °C durante 20 min.	24

Figura 16	Filme mostrando a figura de retro-reflexão obtida para o monocristal cortado na direção perpendicular a de seu crescimento.	26
Figura 17	Projeção estereográfica de Wulff para os principais <i>spots</i> mostrando duas zonas 1 e 2, e o ângulo de 90 ° entre os seus eixos.	27
Figura 18	Filme mostrando as coordenadas angulares obtidas por meio da carta de Greninger para o ponto i.	27
Figura 19	Carta de Greninger semelhante à utilizada na leitura dos resultados da retro-reflexão de Laüe [42].	28
Figura 20	Filme obtido: a) após as correções realizadas no goniômetro e b) confirmação da orientação na direção [100] desejada.	29
Figura 21	Filmes obtidos com 45 minutos de exposição mostrando as figuras de retro-reflexão, obtidos para o monocristal orientado nas direções: a) [100], b) [110] e c) [111].	29
Figura 22	Reflexão a partir de um plano da rede com orientação $[h_1k_1l_1]$.	30
Figura 23	Representação gráfica da posição dos <i>spots</i> no filme bem como os índices e zonas encontradas para o monocristal de liga de fase β orientado em: a) (100), b) (110) e c) (111). Ao lado representações das posições do cristal cúbico frente ao feixe de raios-X.	33
Figura 24	Difratogramas de raios-X obtidos para a liga monocristalina orientada nos planos: a) (100), b) (110) e c) (111).	37
Figura 25	Difratogramas de raios-X obtidos para a liga policristalina.	38
Figura 26	Representação das estruturas: a) A_2 , b) B_2 e c) $L2_1$, onde a esfera azul representa átomo de Cu ou Zn ou Al, a esfera vermelha átomo de Cu, a esfera cinza escuro átomo de Zn ou Cu, e a esfera cinza claro átomo de Al ou Zn.	40
Figura 27	Difratograma de raios-X obtido para o pó da liga monocristalina.	42
Figura 28	Ajuste realizado na obtenção do parâmetro de rede a_0 para as ligas monocristalina e policristalina de fase β $L2_1$.	44
Figura 29	Representação do arranjo atômico superficial baseado na estrutura interna de um monocristal de liga de fase β $L2_1$, mostrando o conjunto de planos de baixos índices de Miller: a) {100}, b) {110}, c) {111} e d) distâncias entre os átomos na superfície com $a_0 = 5,863 \pm 0,002$ Å.	46
Figura 30	Determinação da orientação dos grãos da liga policristalina: a) figura de Laüe para o grão N° 18, b) projeção dos <i>spots</i> de difração, c) principais zonas e eixos de zona encontrados, d) ângulo de 70,5 ° encontrado referente a dois pólos 111 e e) determinação da orientação e demais pólos.	47
Figura 31	Filmes obtidos por retro-reflexão de Laüe para alguns grãos da liga policristalina, durante 40 minutos de exposição aos raios-X.	48

Figura 32	Triângulo fundamental indicando a orientação de alguns grãos da liga policristalina (ao lado).	50
Figura 33	Representação gráfica da posição dos diversos grãos (cristais) na liga policristalina.	50
Figura 34	Micrografias ópticas obtidas para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β após o desbaste com lixa 320 e polimento com suspensão de diamante ($6\ \mu\text{m}$) e alumina ($0,3\ \mu\text{m}$) em diversos tempos de ataque com solução de cloreto de ferro em meio alcoólico.	52
Figura 35	Micrografia óptica obtida para o monocristal da liga de Cu-Zn-Al de fase β após polimento e ataque com solução de cloreto férrico em meio alcoólico por 180 s.	53
Figura 36	Espectro de EDX geral obtido para a liga monocristalina orientada em (100), após 10 s de ataque com cloreto férrico alcoólico.	53
Figura 37	Mapas de distribuição dos elementos para liga monocristalina orientada no plano (100): a) Cu, b) Zn, c) Al e d) micrografia com magnificação de 500x obtida no SEM, modo SEI mostrando a região onde foram realizados os espectros de EDX e mapas de distribuição dos elementos.	54
Figura 38	Micrografias ópticas obtidas com magnificações de: a) 35x e b) 120x após ataque químico com solução de cloreto férrico em meio alcoólico por 10 s.	57
Figura 39	Micrografias ópticas com magnificação de 1000x na região de contorno de grão obtidas após ataque da superfície da liga policristalina com solução de cloreto férrico em meio alcoólico durante 10 s.	59
Figura 40	Micrografias (SEI) obtidas com magnificação de 10000x para liga policristalina após ataque químico com cloreto férrico em meio alcoólico por 10 s.	57
Figura 41	Espectro de EDX geral obtido para a liga policristalina, após 10 s de ataque com cloreto férrico alcoólico.	57
Figura 42	Mapa de distribuição dos elementos para liga policristalina: a) Cu, b) Zn, c) Al e d) micrografia SEM com magnificação de 500x obtida na mesma região onde foram realizados os espectros de EDX e mapas de distribuição dos elementos.	58
Figura 43	Imagens SEM obtidas no modo SEI para o monocristal da liga de Cu-Zn-Al de fase β orientado no plano (100) após ataque com solução de cloreto férrico em meio alcoólico durante 180 s.	59
Figura 44	Determinação da orientação do pite cristalográfico: a) imagem do filme mostrando a figura de retro-reflexão de Laüé obtida após alinhamento dos pites ao goniômetro, b) modelo do pite mostrando as direções cristalográficas.	60
Figura 45	Representação da seqüência mais provável de remoção dos átomos na superfície do monocristal orientado no plano (100) [68]. Esfera cinza escuro representa átomo de Zn ou Cu e esfera cinza claro átomo de Al ou Zn.	60
Figura 46	Imagens AFM obtidas no modo de contato para o monocristal orientado no plano (100) após 180 s de ataque com solução contendo íons férricos: (a) na região da liga contendo os pites, (b) ampliação da varredura em um único pite, (c) imagem 3D do pite na região ampliada e d) medidas topográficas realizadas na região ampliada.	62

Figura 47	Imagens AFM obtidas no modo de contato para o monocristal orientado no plano (100) após 180 segundos de ataque com solução contendo íons férricos: (a) na região interna do pite cristalográfico, (b) ampliação da varredura, (c) imagem 3D na região ampliada e (d) medidas topográficas realizadas na região ampliada.	63
Figura 48	Mapas dos elementos de liga para o monocristal orientado no plano (100) após 180 segundos de ataque químico: a) imagem SEM do pite cristalográfico mostrando a região onde foram obtidos os mapas de distribuição dos elementos: b) Cu, c) Zn e d) Al.	63
Figura 49	Curvas de Eoc para os eletrodos de Cu, Zn e Al em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.	65
Figura 50	Curvas de Eoc para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.	67
Figura 51	Voltamograma cíclico para o eletrodo de cobre policristalino obtido a 20 mV s ⁻¹ no eletrólito tampão bórico / borato, pH 8,4, a 25 °C.	68
Figura 52	Voltamograma cíclico para o eletrodo de zinco policristalino obtido a 20 mV s ⁻¹ no eletrólito tampão bórico / borato, pH 8,4, a 25 °C.	69
Figura 53	Voltamograma cíclico para o eletrodo de alumínio policristalino obtido a 20 mV s ⁻¹ no eletrólito tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.	70
Figura 54	Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) obtido a 20 mV s ⁻¹ no eletrólito tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C: a) diversos tempos de imersão no eletrólito, b) após 60 minutos de imersão, c) registrado com a varredura de potenciais até -1,6 V/(Hg HgO OH ⁻).	71
Figura 55	Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s ⁻¹ no eletrólito tampão bórico borato, pH 8,4 para o eletrodo de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) e Cu e Zn policristalinos obtidos em dois tempos de imersão no eletrólito.	72
Figura 56	Análise dos picos catódicos observados nos voltamogramas da Fig. 54a: a) potencial de pico (E _{pc}), b) corrente de pico (I _{pc}) e c) carga para a redução dos óxidos de cobre (Q _c).	73
Figura 57	Modelo esquemático da composição química da camada duplex para o eletrodo de cobre sugerido a partir de dados de XPS e ISS [26].	74
Figura 58	Micrografias obtidas após 28 horas de imersão do eletrodo mantido em circuito aberto em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.	75
Figura 59	Estudo da liga monocristalina orientada no plano (100) em soluções de diferentes valores de pH, a 25 °C: a) Curvas de potencial em circuito aberto, b) Gráfico do potencial de estabilização em função do pH.	76
Figura 60	Voltamogramas cíclicos obtidos em diversas velocidades de varredura para o monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) em soluções de pH: a) 7,5; b) 8,4 e c) 9,5. Temperatura 25 °C.	77

Figura 61	Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre em solução de tampão bórico/borato, pH 7,5; 8,4 e 9,5 obtidos a 100 mV s^{-1} .	78
Figura 62	Estudo da densidade de corrente de pico com a mudança da velocidade de varredura para os picos A2, C1 e C2 nas soluções de pH 7,5; 8,4 e 9,5, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	79
Figura 63	Estudo do potencial de pico com a mudança da velocidade de varredura para os picos A2, C1 e C2 nas soluções de pH: a) 7,5; b) 8,4 e c) 9,5. Temperatura: $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	80
Figura 64	Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre e monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) submetidos a 10 ciclos de varredura em solução de tampão bórico/borato: a) pH 7,5 (Cu); b) pH 7,5 (liga); c) pH 8,4 (Cu); d) pH 8,4 (liga); e) pH 9,5 (Cu) e f) pH 9,5 (liga). Todas as medidas foram realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	82
Figura 65	Curvas de carga em função do número de ciclos obtidos por meio dos voltamogramas em pH 9,5: a) Carga anódica total, b) Carga catódica dos picos C1, C2 e C3.	82
Figura 66	Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão bórico/borato pH 8,4 variando o potencial de inversão de varredura para: (a-g) cobre policristalino e (h-o) liga de Cu-Zn-Al orientada no plano (100).	86
Figura 67	Estudo eletroquímico para os grãos da liga policristalina: a) Curvas de potencial em circuito aberto; b) Redução dos óxidos formados em Eoc; c) Voltamogramas cíclicos, 20 mV s^{-1} , a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.	87
Figura 68	Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ realizados com auxílio da micro-célula para os grãos da liga policristalina.	89
Figura 69	Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ realizados com auxílio da micro-célula para grãos da liga policristalina com a varredura indo até o início de formação de Cu_2O .	89
Figura 70	Valores de ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} em função da densidade de corrente em $-0,13 \text{ V}$.	91
Figura 71	Espectro de XPS geral após 1 minuto de decapagem com íons Ar^+ para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β , obtido após estabilização do potencial de circuito aberto (20 horas) em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4.	92
Figura 72	Espectro de XPS com o tempo de decapagem nas seguintes regiões: a) $\text{Cu}2p_3$, b) $\text{Zn}2p_3$ e c) $\text{Al}2p$.	93
Figura 73	Análise por XPS nas varias etapas de decapagem: a) estimativa da percentagem atômica e b) perfil indicando o enriquecimento de Cu na superfície do filme.	93
Figura 74	Curva ideal I-E ideal geralmente encontrada para o eletropolimento de cobre em solução de $\text{MeOH}/\text{H}_3\text{PO}_3$ [93].	95
Figura 75	(a) Curvas de polarização em solução contendo 20 mL de ácido nítrico e 230 mL de metanol 69% em diferentes temperaturas, 10 mV s^{-1} ; (b) Gráfico de $\ln I$ em função de $1/T$. (c) Micrografias (magnificação 50 X) da superfície após polimento a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 min.	97

Índice de Tabelas

Tabela 1	Resultados em porcentagem em massa e atômica para as ligas de Cu-Zn-Al obtidos por meio da análise por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).	22
Tabela 2	Valores encontrados na literatura referentes às temperaturas de transições críticas T_{B_2} e T_{L2_1} [48].	23
Tabela 3	Valores utilizados na indexação dos <i>spots</i> obtidos por meio da retro-reflexão de Laüe com $D = 30$ mm.	31
Tabela 4	Valores do espaçamento atômico d_{hkl} e comprimentos de onda λ encontrados para as possíveis estruturas presentes $L2_1$ e B_2 .	34
Tabela 5	Valores do espaçamento atômico d_{hkl} e comprimentos de onda λ encontrados para as possíveis estruturas presentes $L2_1$ e B_2 considerando reflexões de segunda ordem.	35
Tabela 6	Valores obtidos dos difratogramas para a liga monocristalina orientada nos planos (100) (110) e (111).	38
Tabela 7	Valores obtidos dos difratogramas para a liga policristalina.	39
Tabela 8	Modos de classificação cristalina em que são encontradas as estruturas A_2 , B_2 , $L2_1$ [56].	40
Tabela 9	Seqüência de reflexões características encontradas em três tipos de redes de Bravais do sistema cúbico [42].	41
Tabela 10	Valores calculados de 2θ e d_{hkl} para cada pico de difração seguindo a seqüência de índices (hkl) característica de cada estrutura ordenada.	42
Tabela 11	Valores de alguns ângulos importantes entre os principais pólos de baixos índices de Miller [42].	47
Tabela 12	Valores dos ângulos ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} para diferentes grãos da liga Cu-Zn-Al policristalina.	49
Tabela 13	Valores encontrados nos ajustes lineares na análise dos picos catódicos.	73
Tabela 14	Valores dos parâmetros das retas obtida para os gráficos de $\log(i) = f(\log(v))$ dos picos A2, C3 e C2 da liga Cu-Zn-Al nas soluções em estudo.	79
Tabela 15	Valores da densidade de corrente em $-0,13$ V e ρ_{hkl} (Tab. 12) para diferentes grãos da liga policristalina.	90

SUMÁRIO

1 – Introdução e Objetivos	1
2 – Revisão Bibliográfica	4
2.1 - Comportamento eletroquímico de monocristais de Cobre	4
2.2 - Comportamento eletroquímico de ligas de Cu-Zn-Al	6
3 – Procedimento Experimental	7
3.1 - Obtenção das ligas monocristalinas e policristalinas	7
3.2 - Tratamentos Térmicos para as ligas monocristalinas e policristalinas	9
3.3 – Preparo da superfície	9
3.4 - Análise da Superfície e Caracterização Estrutural	10
3.5 - Análise por retro-reflexão de Laüe	10
3.6 – Determinação da orientação dos grãos da liga policristalina	13
3.7 - Ensaio Eletroquímicos	15
4 – Resultados e Discussão	22
4.1 - Análise da composição das ligas monocristalina e policristalina de fase β	22
4.2 – Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura da liga	23
4.3 – Orientação da liga monocristalina de fase β nos planos (100) (110) e (111) por meio da técnica de retro-reflexão de Laüe.	25
4.4 - Caracterização por difratometria de raios-X (XDR)	36
4.5 - Determinação da orientação relativa dos grãos da liga policristalina de fase β por meio da técnica de retro-reflexão de Laüe.....	46
4.6 – Caracterização por Microscopias Óptica (MO), Eletrônica de varredura (SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS)	51
4.7 - Estudo da morfologia dos pites Cristalográficos	59
4.8 – Estudos eletroquímicos	64
4.8.1 - Potenciais em circuito aberto Eoc: Metais puros	64
4.8.2 - Potenciais em circuito aberto: Liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100)	66
4.8.3 - Voltametria Cíclica: Metais puros.	67

4.8.4 - Voltametria Cíclica: Redução dos óxidos formados espontaneamente para liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) em solução de tampão bórico/borato (pH 8,4).	70
4.8.5 - Potencial em circuito aberto e Voltametria Cíclica para liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100): Influência do pH da solução	76
4.8.6 - Curvas de Potencial em Circuito Aberto e Voltametria Cíclica: Liga policristalina	86
4.8.7 - Análise da superfície por XPS para liga monocristalina de fase β orientada no plano (100) após imersão no eletrólito.	91
4.8.8 – Alguns resultados sobre o eletropolimento da liga monocristalina.....	94
5 – Conclusões	98
6 – Perspectivas Para Trabalhos Futuros	100
7 – Referências Bibliográficas	101
8 – Apêndice	108

1 – Introdução e objetivos

Há vários anos são estudados, em nossos laboratórios, a cinética de transformação de fases, o efeito de tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas de ligas de cobre [1-4] e a influência das fases metálicas no comportamento eletroquímico dessas ligas [5,6]. Também, o comportamento eletroquímico das ligas à base de cobre como as de Cu-Zn-Al e Cu-Al-Ag vem sendo bastante estudado nos últimos anos pelo nosso grupo [7-9]. A aplicabilidade das ligas de Cu-Zn-Al entre os anos de 1960 - 2000 pertencia a uma realidade bastante pobre [10]. Recentemente tem crescido o interesse em ligas de Cu-Zn-Al de fase β , pois se enquadram dentre os chamados materiais funcionais, devido à possibilidade de apresentarem propriedades como “pseudoelasticidade” e “efeito memória de forma”. Ambos os efeitos estão relacionados com a possibilidade de retorno da liga a sua forma original e baseiam-se na transformação de fase sólido-sólido chamada de transformação martensítica. Considera-se transformação martensítica a reação de estado sólido caracterizada por deslocamentos atômicos de cisalhamento, acompanhada por uma deformação na rede cristalina [11], ou seja, é equivalente à deformação da rede cúbica cristalina (austenita) à rede cristalina do produto (martensita) e, por isso, é também chamada de transformação não-difusiva. A rede cristalina da martensita pode pertencer ao sistema ortorrômbico, monoclinico ou hexagonal dependendo da concentração de elétrons de condução por átomo (e/a). A característica não-difusiva é evidenciada pelo fato da maioria dessas transformações ocorrerem abaixo de 100 °C nessas ligas, onde os movimentos atômicos de difusão são insignificantes [12]. Considerando tais propriedades essas ligas podem possuir as mais variadas aplicações [13], como por exemplo, na construção de válvulas de controle de temperatura da água (**Figura 1a**). Uma mola de material que possui “memória de forma” pode ser treinada de forma que a transformação em austenita com o aumento da temperatura resulte na expansão da mola. Como o grau de transformação e, assim, o de expansão depende da temperatura, controlando a pressão exercida por uma mola de compensação é possível controlar a temperatura da água que sai da válvula independentemente da temperatura das fontes. Por se tratar de ligas metálicas essas transformações podem também ser induzidas pelo efeito Joule. Passando uma corrente elétrica por fios formadas com essas ligas é possível gerar trabalho mecânico movendo, por exemplo, uma alavanca (**Figura 1b**). A tensão gerada pode alcançar centenas de MPa. Outros exemplos são baseados na “pseudoelasticidade”. Uma liga na forma de martensita pode ser treinada para manter uma configuração mecânica, aplicando uma tensão mecânica. Assim os planos de cisalhamento se movem e cessando essa tensão os planos retornam a sua

configuração original. Essa propriedade pode ser empregada na construção de cateteres (**Figura 1c**) e armações (**Figura 1d**) onde se deseja uma certa elasticidade.

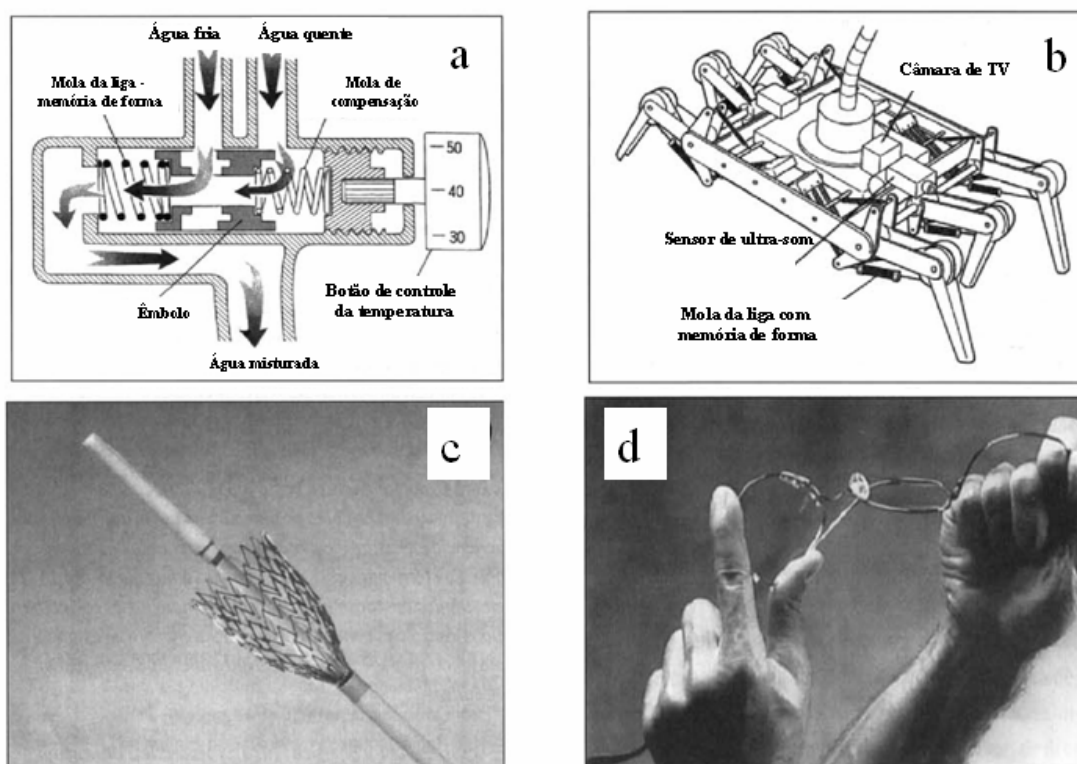


Figura 1. Aplicações baseadas em: a) e b) efeito memória de forma; c) e d) pseudoelasticidade [13].

São poucos os estudos eletroquímicos descritos na literatura sobre as ligas de Cu-Zn-Al e os existentes foram realizados com materiais policristalinos [14, 15]. Os resultados eletroquímicos obtidos com eletrodos sólidos normalmente são de difícil reprodutibilidade e difícil interpretação das diferenças encontradas para um mesmo material por problemas relacionados ao acabamento da superfície e pela presença de defeitos. Em materiais monofásicos policristalinos o comportamento eletroquímico representa uma média ponderada da contribuição dos vários planos cristalinos e defeitos expostos ao eletrólito. No caso de materiais polifásicos, a presença de fases distintas torna a reprodutibilidade e a interpretação dos resultados ainda mais complicada. Alguns estudos eletroquímicos conduzidos sobre diferentes grãos de metais ditos não nobres puros mostraram a influência da orientação cristalográfica como são os casos observados para o Zn [16], Ti [17], Fe [18], Hf [19] e Nb [20]. Recentemente, esses estudos eletroquímicos foram estendidos aos monocristais de Cu [21, 22]. Já, o estudo eletroquímico de monocristais de ligas de cobre (Cu-Zn-Al ou outras ligas) ainda está muito pouco explorado [9, 23]. Um dos principais desafios é a obtenção de superfícies sem a deformação mecânica causada no processo de polimento. Uma das

alternativas encontradas e que vem sendo cada vez mais empregada é o eletropolimento [24]. Os monocristais dessas ligas têm interesse tecnológico porque há uma maior facilidade de transformação martensítica e interesse acadêmico porque permitem uma melhor compreensão da eletroquímica da liga policristalina e possibilidade de comparação com a resposta de grãos individuais.

Os objetivos desse trabalho foram: preparar um monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β por meio da técnica de Bridgman; orientá-lo no plano (100) utilizando a técnica de retro-reflexão de Laüe; melhorar o método de preparação da superfície para manter a composição característica da liga com o mínimo de deformação mecânica possível; estudar a morfologia dos pites cristalográficos; realizar a caracterização estrutural e estudar o comportamento eletroquímico da liga de Cu-Zn-Al monofásica de fase β nas condições monocristalina orientada no plano (100) e policristalina em solução de tampão bórico/borato (pH 8,4), principalmente a formação e redução da camada de óxido.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Comportamento eletroquímico de monocristais de Cobre

O cobre representa um importante papel no desenvolvimento de novos chips para computadores e indústrias microeletrônicas. Atualmente ele está substituindo o alumínio, que era usado como condutor preferencial em sistemas transistorizados [25]. O conhecimento do comportamento de passivação deste metal e da estrutura de sua camada de óxido anódica formado espontaneamente ou por imposição de potencial ou corrente é de grande importância.

A formação de filmes anódicos protetores no cobre depende do pH, do potencial aplicado e do tempo de polarização [26]. Em solução ácida ($\text{pH} < 5$), a dissolução do cobre é rápida impossibilitando a formação de uma camada passiva. A composição da camada de óxido formada em elevados valores de pH tem sido estudada qualitativamente com métodos eletroquímicos e de análise de superfície tal como espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) [27], espectroscopia fotoacústica (PS), espectroscopia de espalhamento de íons (ISS) [26], Raman *in situ* [28] e espectroscopia no infravermelho (IR) [29]. Uma camada de Cu_2O é formada em $E(\text{V}/\text{SHE}) > 0,58-0,059 \text{ pH}$ ($E(\text{V}/\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-) > 0,15-0,059 \text{ pH}$) enquanto que um filme duplex é encontrado para $E(\text{V}/\text{SHE}) > 0,78-0,059 \text{ pH}$ ($E(\text{V}/\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-) > 0,35-0,059 \text{ pH}$) (Um voltamograma para o cobre é mostrado na **Figura 51** pag. 68). A espessura total da camada de óxido aumenta com o potencial do eletrodo, mas não excede 6 nm para óxidos formados em potenciais maiores que o segundo pico anódico (A_{II}) da curva de polarização [26]. Filmes finos são formados em eletrólitos fortemente alcalinos na região de potenciais do segundo pico anódico [26], presumivelmente por um mecanismo de dissolução-precipitação. Varredura rápida no sentido da redução imediatamente após a formação de óxido por um curto transiente potencioestático no intervalo de milissegundos sugere a formação de um óxido precursor (intermediário) com uma composição próxima a Cu_2O [30], cujas propriedades alteram sob envelhecimento pela formação de um filme duplex em potenciais $E > E_{AII}$ [31].

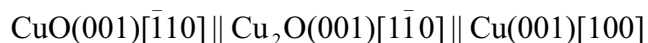
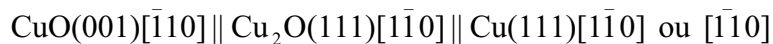
A estrutura desses filmes anódicos foi examinada recentemente [32], tendo sido evidenciada uma camada cristalina e epitaxial de Cu_2O por microscopia de força atômica (AFM) [33] e STM [32]. Em 0,1 M NaOH, $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ e $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ são formadas em $\text{Cu}(111)$ e $\text{Cu}(001)$, respectivamente. O filme de $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ cresce no $\text{Cu}(111)$ com uma superfície facetada caracterizada por uma rede hexagonal com um período de 0,3 nm na

epitáxi paralela ou anti paralela ao substrato ($\text{Cu}_2\text{O}(111)[-110]||\text{Cu}(111)[-110]$ ou $[1-10]$, o óxido cuproso cresce com a mesma orientação do cobre orientado no plano (111) com a direção $[1-10]$ do cristal de cobre coincidindo com a direção $[1-10]$ do óxido). A rede observada é consistente com a sub-rede de Cu da cuprita orientada no plano (111) e é interpretada como um resultado da terminação da superfície por uma monocamada de OH^- e / ou grupos OH (1×1) na sub rede do Cu (hidroxilação) [34]. A nucleação, crescimento e cristalização deste óxido de Cu(I) depende do sobrepotencial de oxidação. Em baixo sobrepotencial, ilhas pobremente cristalizadas e de espessura de uma monocamada cobrem parcialmente o substrato e são formadas após nucleação preferencial nas extremidades dos degraus. Em alto sobrepotencial são formados filmes bem cristalizados e de várias monocamadas de espessura e as extremidades dos degraus não são mais locais de nucleação preferencial. A superfície facetada resulta de uma inclinação estimada em 5° entre o óxido e a rede metálica, que permite a relaxação do *stress* epitaxial na interface com o substrato [34]. A camada não ordenada obtida em soluções de tampão bórico/borato no Cu(111) [35] indica um forte efeito do anion e / ou pH na cristalinidade do filme anódico de óxido.

Na superfície do Cu(001) também é formado um filme de óxido do tipo $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ com uma superfície facetada no intervalo de potenciais de oxidação de Cu(0) a Cu(I) [33]. A rede cristalina do óxido observada por STM é quadrada com um período de 0,3 nm. O óxido $\text{Cu}_2\text{O}(111)$, crescido eletroquimicamente, é consistente com a sub-rede do Cu. Esse resultado foi interpretado como característica da hidroxilação da camada de óxido. A rede de óxido está girada em torno de 45° em relação à face metálica subjacente (001), dando uma relação epitaxial definida por $\text{Cu}_2\text{O}(001)-[1-10]||\text{Cu}(001)[100]$. A superfície facetada do óxido está inclinada $\approx 3^\circ$ relativa à rede metálica da interface [36]. Em ambos substratos (Cu(100) e Cu(111)), o crescimento do óxido Cu(I) é precedido pela adsorção de uma camada de OH no intervalo de potenciais negativos à sua formação [33]. Nesta fase adsorvida, a superfície do cobre se reconstrói para formar um precursor estrutural para o crescimento de óxido de cobre (I). A estrutura do filme duplex passivo Cu(I)/Cu(II) formado sobre Cu(111) em potenciais $E > E_{\text{AII}}$, em 0,1 M NaOH, já foi observado por STM *in situ* revelando terraças e degraus característicos da estrutura cristalina [34], mas não foi resolvida a rede atômica. Filmes passivos duplex Cu(I)/Cu(II) estudados em solução de tampão borato 0,1 M (pH 9,3), por STM *in situ* são caracterizados por uma estrutura granular sem evidencia de cristalinidade [35].

Os estudos realizados com STM em monocristais de cobre nas orientações (111) e (001) em NaOH 0,1 M [21, 36] também mostram que a formação de Cu_2O obedece a uma

orientação do substrato, mas a orientação do óxido CuO formado independe da orientação do substrato, assim o óxido cuproso crescido sobre Cu(111) segue a orientação do substrato formando Cu₂O(111), Cu(001) também segue a orientação do substrato nesse caso formando Cu₂O(001). Entretanto verifica-se que o óxido cupríco não segue a orientação do substrato e apresenta-se orientado em ambos os casos em CuO(001). Para Cu(111) e Cu(001) respectivamente as seguintes relações epitaxiais são encontradas:



2.2 - Comportamento eletroquímico de ligas de Cu-Zn-Al.

O interesse em estudar ligas de Cu-Zn-Al em tampão borato ou mesmo em meio ligeiramente alcalino está associado ao fato de tanto o cobre como o zinco serem passivados nesse meio. Já é bem conhecido que o cobre em meio ligeiramente alcalino e em valores de potencial suficientemente positivos forma filmes duplex do tipo Cu₂O/CuO/Cu(OH)₂, enquanto o zinco forma óxido de zinco e hidróxidos de zinco e o alumínio óxido de alumínio (Al₂O₃). Uma série de ligas de Cu-Zn contendo 10, 20, 30 e 40% (m/m) de zinco e seus componentes individuais foram estudados em tampão borato, pH 9,2 [37]. Observaram que as características dos voltamogramas cíclicos se aproximam mais do cobre do que do zinco, a natureza do zinco se revela com o aumento do teor de Zn na liga isso porque se forma uma solução sólida de cobre em zinco. O filme passivo é formado preferencialmente por ZnO para a liga com 40%Zn. Recentemente, em nossos laboratórios, também foram feitos alguns estudos eletroquímicos da liga Cu-Zn-Al polifásica e monofásica poli e monocristalina em tampão borato (pH 8,4) [9, 23]. Os estudos revelaram que os óxidos crescidos em potencial de circuito aberto são basicamente óxidos de cobre, especialmente Cu₂O e pouco de óxido de alumínio. Para potenciais mais positivos foi observado que há predominância de óxidos de cobre, porém, Zn e Al contribuem para a redução da quantidade de óxidos de cobre, atuando como inibidores do processo de oxidação do cobre. Verificaram também que, sob determinadas condições experimentais, há uma influência da orientação cristalográfica do monocristal na forma, intensidade e potencial dos picos obtidos nos voltamogramas cíclicos. No entanto, o preparo da superfície foi basicamente feito por polimento mecânico, que produz deformação da superfície dos materiais, alterando a orientação cristalográfica das primeiras camadas atômicas e, portanto, a resposta eletroquímica.

3 - Procedimento Experimental

3.1 – Obtenção das ligas monocristalinas e policristalinas

As amostras utilizadas nesse trabalho na forma monocristalina foram obtidas pela técnica de Bridgman [38], seguindo basicamente os procedimentos experimentais de: a) pesagem dos metais com pureza igual ou superior a 99,9%; b) obtenção da liga policristalina por fusão convencional em forno de indução e ajuste na concentração desejada; c) corte do policristal e transferência para um tubo de quartzo que depois foi selado sob vácuo; d) crescimento do monocristal em forno vertical seguido de tempera em água a 25 °C de modo a obter a fase β na condição metaestável. A liga foi preparada com composição nominal igual a Cu-16%Zn-8%Al em massa.

A **Figura 2** mostra um esquema clássico do dispositivo utilizado no método de Bridgman [38]. Essa técnica consiste basicamente na lenta passagem do material (poucos mm/dia) por um gradiente de temperatura.

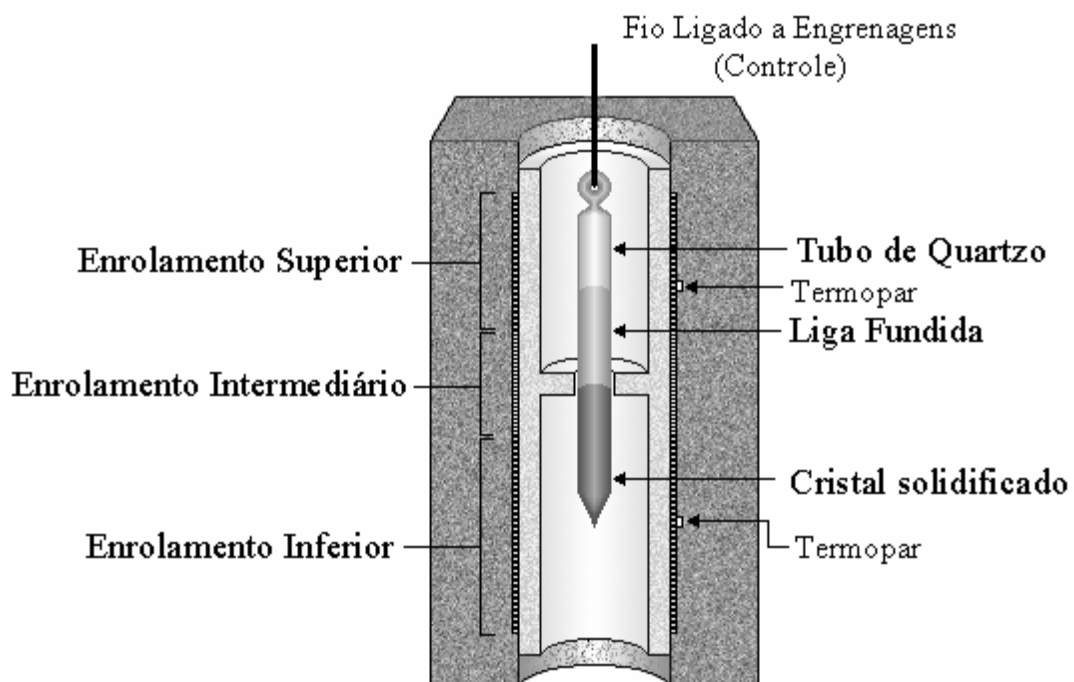


Figura 2. Esquema clássico do dispositivo utilizado no método de Bridgman. Adaptado de M. Blanco [38].

O forno é configurado de forma a alcançar a temperatura máxima próximo ao seu centro, por volta de 50 °C acima da temperatura de fusão da liga. Assim conforme a amostra

desce a uma taxa constante no interior do forno, a temperatura aumenta até atingir o ponto de fusão do material. A amostra continua a descer e se inicia um lento processo de resfriamento; na ponta afilada da ampola o líquido começa a se cristalizar formando sítios de nucleação. Finalmente, um sítio de nucleação servirá como semente e guia de orientação do material a ser cristalizado e a interface sólido-líquido avança verticalmente pelo deslocamento da ampola através do forno até a formação completa do monocristal.

Dessa forma foram obtidos tarugos com cerca de 12 cm de comprimento por 5 mm de diâmetro, apresentando uma ponta afilada em uma de suas extremidades, conforme ilustra a fotografia de um deles, **Figura 3**.



Figura 3. Fotografia do tarugo do monocristal de liga de Cu-Zn-Al.

Um dos tarugos monocristalino foi submetido ao desbaste em lixa de granulometria 200 e imerso em solução de ácido nítrico 20%, a fim de que fossem removidos os óxidos e as imperfeições presentes na superfície. Desse modo foi obtida uma superfície limpa contendo apenas uma fina camada de óxido. Em seguida, o monocristal foi seco ao ar e colocado em um tubo de quartzo que foi selado sob vácuo. Esse conjunto foi submetido à chama de um maçarico a uma temperatura de cerca de 1300 °C, fazendo com que a liga fundisse rapidamente. Logo após a solidificação, seguiu-se um rápido resfriamento em água a 25 °C dando origem à liga policristalina de fase β .

Com as amostras monocristalinas realizou-se um ensaio preliminar verificando o som emitido quando o material é deixado cair sobre uma superfície dura; a fase β apresenta um som característico de sino, enquanto que a martensita apresenta um som amortecido em virtude da sua grande capacidade de amortização [39]. O tarugo policristalino e os monocristalinos suspeitos de possuírem a fase β foram então cortados com uma cortadeira de precisão Buehler modelo Isomet 1000 com um disco de diamante mantido em baixa rotação (150 rpm). As amostras policristalinas foram cortadas na forma de discos com cerca de 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura e algumas amostras monocristalinas com cerca de 8 mm de altura e 5 mm de diâmetro foram, então, obtidas a partir da região próxima à extremidade afunilada do tarugo. Após o corte, uma das amostras monocristalinas foi polida e submetida

ao ataque com cloreto férrico em meio alcoólico com o objetivo de verificar a ausência de contornos de grão.

3.2 – Tratamentos térmicos para as ligas monocristalinas e policristalinas

As amostras monocristalinas e policristalinas foram submetidas ao processo de recozimento em um forno EDG CON 3P da EDG equipamentos, com controle de temperatura, por cerca de 20 min a uma temperatura de 850 °C. Em seguida foram submetidas ao processo de têmpera em água a 100 °C. O processo de recozimento consistiu em manter as amostras por um tempo razoavelmente longo a uma temperatura elevada, cerca de 80% do ponto de fusão, de modo que os átomos tivessem tempo e energia suficientes para difundirem e se acomodarem em uma configuração de menor energia possível, promovendo assim uma homogeneização e um alívio de tensões. O processo de têmpera consistiu em provocar um rápido resfriamento no material, diminuindo assim a velocidade de difusão dos átomos, mantendo estruturas estáveis a alta temperatura, como a fase β na liga Cu-Zn-Al, na condição metaestável à temperatura ambiente [40].

3.3 – Preparo da superfície

No processo de preparação da superfície as amostras foram lixadas com lixas de SiC de granulometria 600 e/ou 1500, utilizando água como agente lubrificante e arraste de resíduos. O polimento foi feito com uma politriz Arotec APL-4. A direção do polimento obedecia sempre um ângulo de 90 ° em relação ao desbaste anterior, tomando o cuidado de deixar a amostra durante 5 minutos em banho com ultra-som e água Milli-Q a cada troca de lixa para remover partículas adsorvidas e evitar a incrustação de partículas da lixa. As ligas foram polidas em pano de rayon sintético Microcloth da Buehler com suspensão de diamante (6 μm) Buehler, lavadas em acetona num banho de ultra-som durante 5 minutos e submetidas a um polimento definitivo em alumina (0,3 μm) Buehler, seguido de mais uma limpeza em banho com ultra-som durante 5 minutos antes do uso nas medidas eletroquímicas ou de difração de raios-X. Para a amostra monocristalina a cada 6 polimentos efetuados a sua orientação cristalográfica era também avaliada pela técnica de retro-reflexão de Laüe.

Para observação da microestrutura das ligas foi realizado o ataque químico da superfície, pois a solução (específica para cada material) ataca suas regiões mais reativas:

defeitos cristalográficos, contornos de grãos, fases secundárias etc. Utilizou-se neste caso uma solução ácida de FeCl₃ em meio alcoólico, conforme descrito na literatura [41]. O reagente para ataque químico foi preparado pela mistura de 0,5 g de FeCl₃, 3 mL de HCl concentrado, 3 mL de álcool isoamílico, 3 mL de álcool etílico, 0,5 mL de H₂O destilada. A superfície da amostra foi atacada por um tempo entre 10 a 180 segundos, lavada em água destilada abundantemente e seca em ar comprimido isento de óleo antes da observação da sua estrutura. Para o processo de eletropolimento foi utilizado um eletrodo de disco rotatório da PINE Instrument Company, uma célula convencional contendo como eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_{sat} 0,197 V/SHE, confeccionado no próprio Instituto de Química, além de um termômetro digital MQCMP-01 e um banho termostático MQBMP-01 ambos da Marca Microquímica. Como eletrodos auxiliares foram utilizados duas espirais de platina. Soluções preparadas com ácido fosfórico 85% (Mallinckrodt), ácido nítrico 69-71% (Synth) ou ácido sulfúrico 95-97% (Merck) e metanol (Merck) foram utilizadas como eletrólitos de suporte para a obtenção das curvas de polarização (não apresentadas nessa dissertação) e para o polimento eletrolítico.

3.4 – Análise da superfície e caracterização estrutural

A análise da superfície e a caracterização estrutural foram realizadas por microscopia óptica (OM) utilizando-se um microscópio metalográfico Nikon Eclipse TS100 e um microscópio estereoscópico (estereomicroscópio) Quimis Q734-ZT, por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectrometria por dispersão de energia de raios-X (EDX) utilizando-se um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-T330A com NORAN acoplado, operados a 20 kV, em ampliações entre 100 e 100000 vezes. As amostras foram fixadas com cola de grafite em um suporte metálico. Na difratometria de raios-X (XRD) utilizou-se um difratômetro Siemens D5000 4B com radiação do contra-cátodo de Cu referente à linha de emissão K α com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

3.5 – Análise por retro-reflexão de Laüe

A **Figura 4** ilustra a unidade de raios-X (câmara de Laüe) montada no IQ-UNESP/Araraquara com fonte de raios-X da marca Rigaku utilizada para orientar monocristais.

Ela consiste basicamente de quatro partes fundamentais:

- a) Corpo central, onde é localizado o tubo gerador de raios-X.
- b) Colimador
- c) Anteparo para o filme
- d) Suporte para o goniômetro

O tubo de raios-X utilizado possui um contra-cátodo de Cu que era mantido em uma diferença de potencial de 35 kV e uma corrente de 20 mA na geração da radiação branca. O filme era colocado em um anteparo que não permitia a exposição à luz. A amostra era mantida a uma distância de 3,0 cm do filme e uma agulha presa a um corpo de Teflon[®] era encaixada no orifício do colimador, que coincidia com o centro do filme e permitia o ajuste tanto da distância filme-amostra em 3,0 cm como também a centralização da amostra em relação ao filme. O tempo de exposição na maioria das vezes era de 15 minutos e apresentava-se como um tempo adequado, pois se verificava, após a revelação do filme, a obtenção de *spots* intensos e bem definidos com pouca incidência de raios devido ao espalhamento não coerente (radiação de fundo).

O filme era revelado (em quarto escuro) pela imersão em solução reveladora, em seguida lavado, imerso em solução de fixação, lavado novamente e seco ao ar.

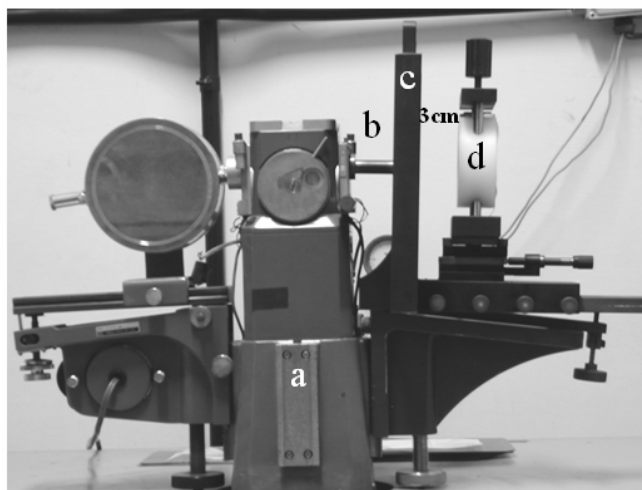


Figura 4. Câmara de raios-X utilizada para orientação cristalográfica: a) corpo central, onde é localizado o tubo gerador de raios-X, b) colimador, c) anteparo para o filme, d) suporte para o goniômetro.

A **Figura 5** mostra o goniômetro utilizado: a amostra foi fixada a uma peça de Teflon[®], com auxílio de uma massa modelável à base de parafina; em seguida o conjunto foi

fixado por rosca na parte frontal do goniômetro. O goniômetro foi colocado no suporte e obtida a projeção.

Os ajustes para a orientação do monocristal foram realizados na parte posterior do goniômetro por intermédio dos parafusos de precisão. Dois eram responsáveis pelos ajustes na horizontal, correspondendo aos ajustes em δ na carta de Greninger e os outros dois pelo ajuste na vertical, correspondendo aos ajustes em γ na carta de Greninger. Para os ajustes utilizou-se uma chave graduada que permitia para cada giro de 360° uma variação de 4° no goniômetro. O grau de liberdade tanto na vertical quanto na horizontal era de 14° . Outro ajuste ainda podia ser realizado pelo giro do goniômetro sobre seu eixo, correspondendo aos ajustes em ε na carta de Greninger; uma graduação localizada no suporte, calibrada em intervalos de 5° , auxiliava esse ajuste. Antes de cada nova orientação o goniômetro era re-alinhado em 0° .

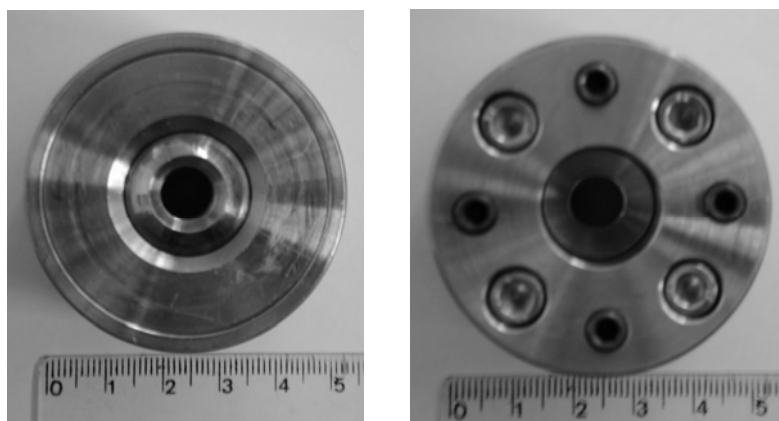


Figura 5. Goniômetro usado nos ensaios de orientação cristalográfica: a) vista frontal, b) vista posterior. (Construído com base no desenho fornecido pela Profa. Dra. Antoinette Hamelin).

Ao se obter a orientação desejada do cristal, o goniômetro era retirado do suporte e uma resina de poliéster era colocada na peça de teflon contendo a amostra de modo a manter o conjunto fixo ao goniômetro. Após a secagem da resina (aprox. 24 h) realizava-se o polimento do cristal no plano orientado por meio da fixação do goniômetro em um suporte de aço inoxidável. O suporte de aço inoxidável, conforme mostrado na **Figura 6**, possui três dentes que eram colocados em contato com a lixa mantendo o goniômetro a um ângulo de $90,0^\circ$. Devido a grande diferença na dureza entre a resina contendo a amostra e a peça de aço inoxidável, o desbaste ocorria quase sem provocar o desgaste dos dentes; de tempos em tempos os dentes eram alinhados por meio de uma fresa. Após o desbaste e o polimento do monocristal a orientação era confirmada prendendo a amostra na peça de Teflon[®], mas dessa vez com auxílio de um vidro plano.

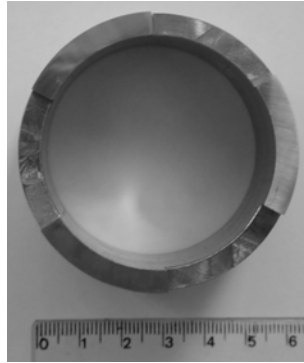


Figura 6. Suporte de aço inoxidável utilizado como guia no processo de polimento. (Construído com base no desenho fornecido pela Profa. Dra. Antoinette Hamelin).

3.6 – Determinação da orientação dos grãos da liga policristalina

O crescimento dos grãos em β bronzes é de cinética elevada e o processo de tratamento térmico utilizado fez com que os grãos na liga policristalina apresentassem um diâmetro médio de 1-2 mm. Dessa forma foi possível determinar a orientação de cada grão utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente bem como seu comportamento eletroquímico. A liga policristalina foi fixada em resina; foram feitas quatro marcações em torno da liga de modo a facilitar a localização dos grãos após o polimento. A posição central de cada grão foi transferida a uma pequena prancheta de acrílico que serviu de base na preparação da máscara aplicada sobre a superfície do policristal. No processo de aplicação da máscara utilizou-se uma fita adesiva de Kapton[®] 1KFA25 bastante resistente à ação de meios ácidos e alcalinos. Essa fita foi posicionada sobre a prancheta de acrílico e um pequeno orifício (corte circular) com um diâmetro de aproximadamente 0,5 mm foi realizado com auxílio de uma ferramenta de aço. A máscara foi transferida para a superfície do policristal tomando como referência as marcações em torno da liga. Após os estudos eletroquímicos realizou-se um ataque com cloreto férrico em meio alcoólico, atacando o policristal somente na região estudada. Esse ataque do policristal foi feito porque em solução de tampão bórico/borato a formação de óxidos sobre essas ligas envolve poucos nanômetros de espessura e é muito difícil observar a marca por microscopia óptica convencional. A marca, obtida pelo ataque com cloreto férrico em meio alcoólico, serviu também para verificar se houve ou não infiltração da solução por debaixo do filme de Kapton[®], possibilitar a medição da área em que se realizou o estudo eletroquímico e marcar o grão estudado, que exigiu um outro ataque químico, porém mais brando. A medição da área foi realizada por meio da comparação de imagens obtidas por microscopia óptica com auxílio de uma escala graduada em 10 μm

(CARL ZEISS). Na **Figura 7** são mostradas as imagens das ferramentas utilizadas para a preparação do filme adesivo de Kapton[®] e na medida do diâmetro da área do eletrodo exposta à solução. Na **Figura 8** são mostradas as imagens da liga policristalina na seqüência do experimento.

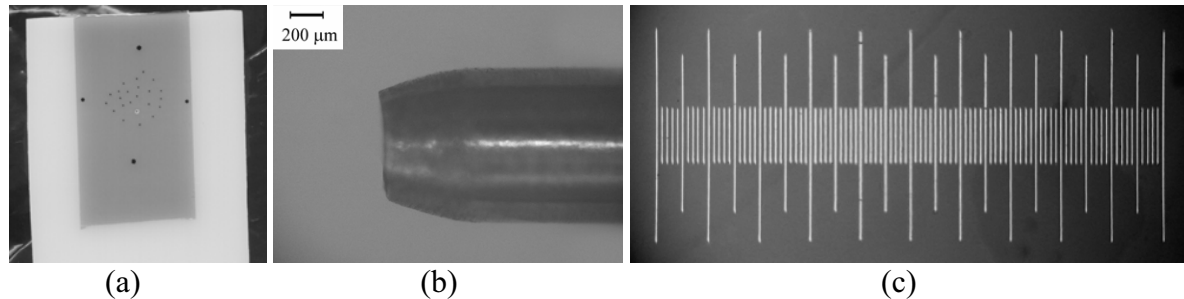


Figura 7. Ferramentas utilizadas na preparação do filme e medida da área: a) filme de Kapton[®] e prancheta de acrílico que possui marcada a posição central de cada grão, b) pequeno cilindro de aço utilizado no corte do filme, c) escala graduada em 10 µm utilizada na medida da área.

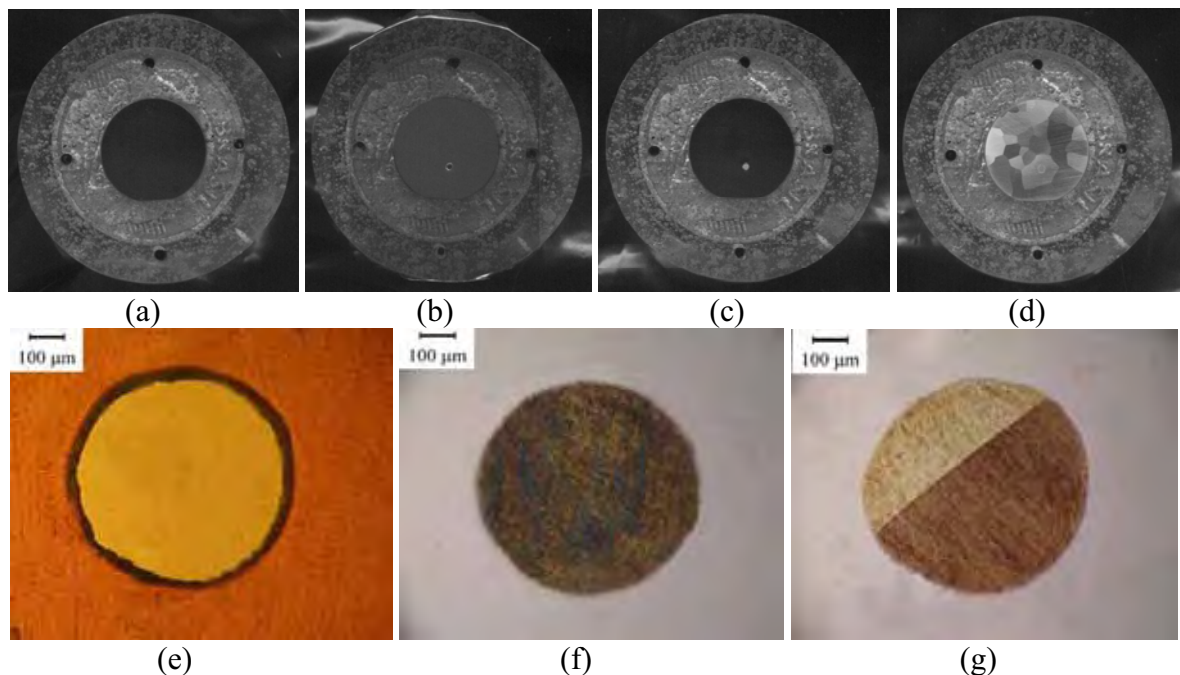


Figura 8. Imagens da liga policristalina mostrando a seqüência dos experimentos: a) superfície polida, b) superfície delimitada pelo filme de Kapton[®], c) após ensaio eletroquímico e ataque com solução reveladora, d) ataque geral mais brando mostrando a região onde foi realizado o ensaio, e) magnificação na região delimitada pelo filme, f) e g) superfície após ataque químico para confirmação de que o ensaio tinha sido realizado na região desejada e medida da área exposta à solução.

Na determinação da orientação dos grãos foi utilizado o mesmo processo de máscara, mas dessa vez a liga foi atacada em toda sua superfície, uma vez que não há a necessidade de um novo ataque para confirmar o posicionamento do filme e pelo fato do ataque não influenciar na determinação da orientação dos grãos. A máscara possibilitou o posicionamento do feixe de raios-X (≈ 1 mm) na posição desejada e, mesmo o filme não absorvendo toda a radiação, causa uma diminuição na intensidade dos raios difratados por outras regiões. A liga policristalina foi então fixada ao suporte do goniômetro de modo que a mesma se situasse na perpendicular do feixe de raios-X, obtendo-se para cada grão uma figura de Laüé com cerca de 40 minutos de exposição. O conjunto de *spots* de difração foi projetado estéreo-graficamente. As principais zonas foram traçadas envolvendo o maior número de pólos possíveis e foram encontrados os respectivos eixos de zona. Os ângulos entre os eixos de zona, que normalmente representam pólos de baixos índices de Miller, foram comparados com os valores tabelados [42].

3.7 - Ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica construída em vidro Pyrex de 2,5 cm de diâmetro interno por 5,0 cm de altura, contendo na extremidade inferior um orifício de 0,5 cm de diâmetro cuja área geométrica para efetuar o ensaio era de $0,283 \text{ cm}^2$.

A célula, o eletrodo auxiliar, fio de Pt, o capilar de Luggin-Haber, o O-ring e seu encaixe na célula, o borbulhador de gás, pipetas e a tampa de Teflon[®] foram lavados previamente em solução de KOH alcoólico e, em seguida, enxaguados várias vezes com água. Logo após, foi adicionada ao conjunto de componentes uma solução sulfonítrica e enxaguado novamente com água destilada repetidas vezes.

Em seguida o eletrodo de trabalho embutido em resina foi colocado na parte inferior da célula e fixado apertando-se um conjunto de parafusos. Na vedação do eletrodo com a célula utilizou-se um anel de Viton do mesmo diâmetro da célula. Na base que se encaixava o eletrodo de trabalho havia um terminal para permitir o contato elétrico entre o eletrodo e o equipamento eletroquímico.

Soluções de tampão bórico/borato nos valores de pH 7,5 (H_3BO_3 $0,300 \text{ mol dm}^{-3}$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,0375 \text{ mol dm}^{-3}$); pH 8,4 (H_3BO_3 $0,300 \text{ mol dm}^{-3}$ e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$) e pH 9,5 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $0,075 \text{ mol dm}^{-3}$) foram utilizadas como eletrólitos de suporte. As soluções foram preparadas utilizando água de qualidade Milli-Q e reagentes da marca Mallinckrodt[®] sem

qualquer purificação prévia. Antes dos ensaios eletroquímicos as soluções foram desoxigenadas por 15 min utilizando-se argônio com grau de pureza 99,99% que era primeiro borbulhado num frasco de segurança contendo a mesma solução da célula. Colocava-se cerca de 10 cm³ de solução na célula, verificando-se a ausência de bolhas localizadas próximo ao eletrodo e borbulhava-se gás na solução até o início do experimento.

Como eletrodo de trabalho foi utilizada uma liga de Cu-Zn-Al nas formas policristalina ou monocristalina de fase β orientada no plano (100), além dos metais cobre, zinco, e alumínio com pureza igual ou superior a 99,9% para efeito de comparação. Eletrodos de referência de Hg|HgO|OH⁻ foram preparados seguindo o procedimento já descrito na literatura [43]. A solução no interior do eletrodo de referência era tampão bórico/borato pH 8,4. Para se verificar a estabilidade do eletrodo nessa solução, seu potencial foi medido em relação ao eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_{sat}, cujo potencial é de 0,197 V/SHE a 25 °C. O valor de potencial encontrado para o eletrodo Hg|HgO|OH⁻ foi de 0,431 V/SHE a 25 °C. Periodicamente o potencial desse eletrodo era medido e apresentou-se estável até o final desse trabalho.

A célula eletroquímica utilizada nos experimentos é mostrada na **Figura 9**. Ela foi construída na vidraria do Instituto de Química da UNESP-Araraquara, em vidro Pirex de 6 cm de diâmetro por 9 cm de altura, com capacidade para 10 mL de eletrólito e tendo na parte inferior um orifício no qual o eletrodo de trabalho era colocado, sendo vedado por um anel de VITON de 6 mm de diâmetro interno. A área geométrica do eletrodo de trabalho exposta à solução era de 0,283 cm².

Esta célula foi utilizada nas medidas de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto. As medidas foram realizadas no potenciostato-galvanostato EG&G/PAR, modelo 273A controlado pelo programa M270 ou num sistema da Microquímica MPQG-01 controlado pela interface MQI12/8PCC e um microcomputador IBM-486.

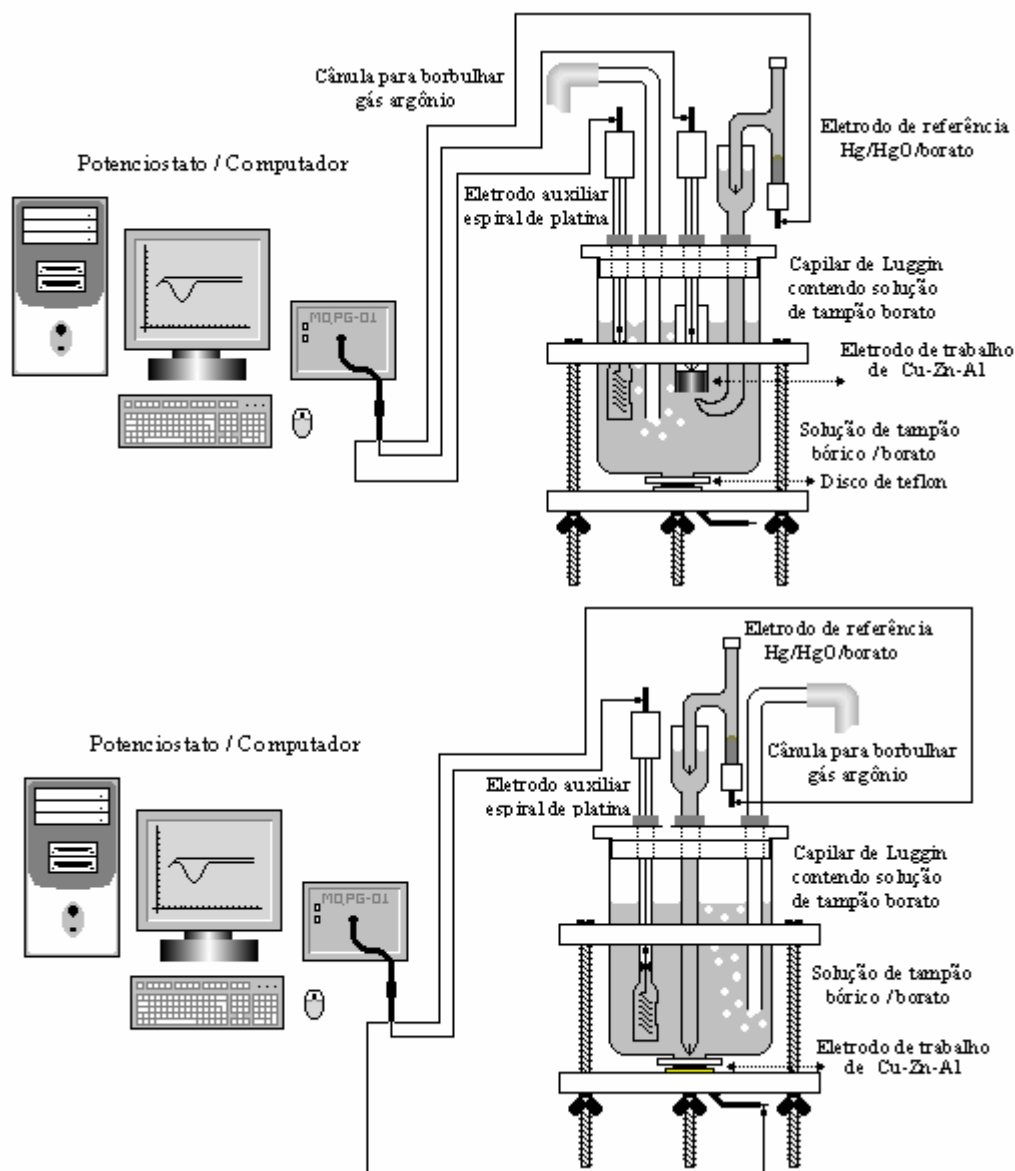


Figura 9. Sistema e célula eletroquímica utilizada nos experimentos, mostrando duas maneiras diferentes em que o eletrodo de trabalho foi ligado.

Para medidas eletroquímicas em escala micro, ou seja, usando como eletrodo um grão da liga de cobre ou uma região muito pequena do monocristal da liga foi desenvolvida uma micro-célula mostrada na **Figura 10**, cujos principais componentes são: 1) seringa para injeção de eletrólito e controle do menisco na extremidade da micro-célula; 2) cânula que conecta a seringa ao corpo da micro-célula; 3) mini-eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-(3M)$ (0,197 V vs. SHE a 25 °C) confeccionado em vidro alcalino e com ponta de Ti/óxido de Ti que permite o contato iônico; 4) eletrodo auxiliar formado por um fio fino de platina colocado na forma de espiral no interior da micro-célula; 5) placa de aço inoxidável de 3 cm x 4 cm utilizado como contato para o eletrodo de trabalho; 6) micro-célula propriamente dita

confeccionada em vidro Pyrex[®] com capacidade total para 1 mL de eletrólito após a montagem; 7) corpo da micro-célula confeccionado em Teflon[®]; 8) rosca confeccionada em latão revestido com Ni *electroless*, utilizada para conectar o corpo da micro-célula ao microscópio óptico. Os conectores foram confeccionados em Nylon[®], *O-rings* foram colocados no corpo dos conectores com a função de vedar e fixar os componentes ao corpo da micro-célula e deste à micro-célula propriamente dita. A vedação na região interna dos conectores foi realizada com silicone. A **Figura 10b** mostra o microscópio óptico, Carl Zeiss, utilizado na montagem. Este é utilizado tanto para observação da região alvo do experimento como para o controle x-y-z da micro-célula sobre o eletrodo de trabalho (amostra).

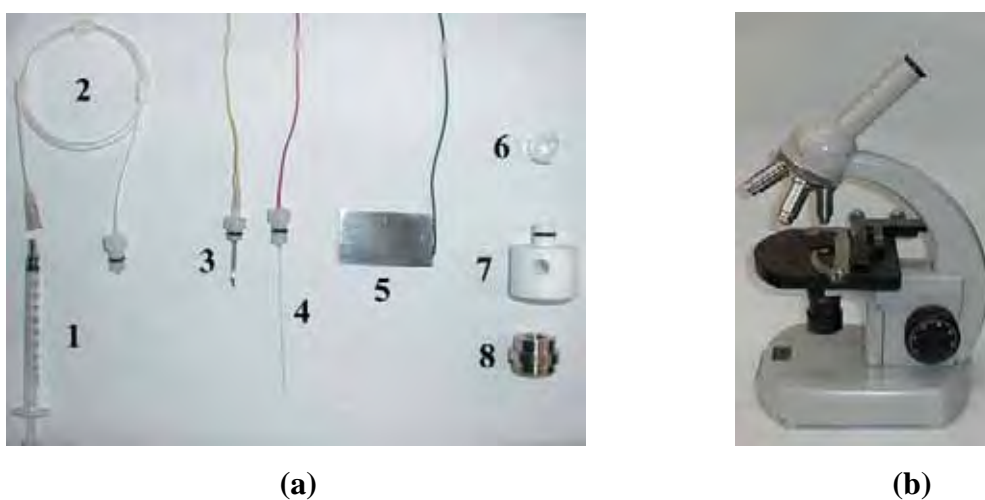


Figura 10. Micro-célula: (a) principais componentes, (b) microscópio utilizado.

A **Figura 11a** mostra em escala o esquema de conexão dos componentes da micro-célula, com os canais feitos no interior dos componentes; os números correspondem as da **Figura 10a**. A **Figura 11b** mostra o corpo da micro-célula depois de realizada as conexões.

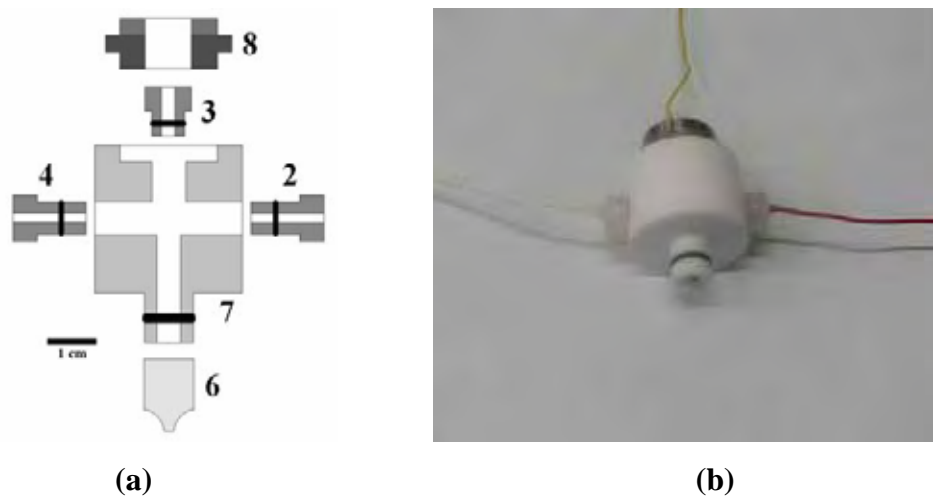


Figura 11. Montagem da micro-célula: (a) esquema de conexão dos componentes, (b) após a conexão.

A ponteira deve terminar com um material macio para evitar excesso de pressão sobre a amostra que poderia causar micro deformações e também danificar a micro-célula. Devido a isso uma ponteira de silicone foi colocada sob a micro-célula.

A **Figura 12** mostra a montagem final da micro-célula, que ocupa a posição de uma das objetivas do microscópio. Para a observação da região de estudo utilizaram-se lentes de 30x e 100x de magnificação. O conjunto de lentes era girado posicionando-se uma das lentes sobre a amostra. Após ajustar o foco e com o auxílio da platina do microscópio que produz movimentos no sentido dos eixos x-y, girava-se o conjunto das objetivas para posicionar a micro-célula sobre a amostra, justamente no ponto determinado com a lente objetiva. O carrossel do conjunto de lentes mostrou-se adequado para permitir o posicionamento da micro-célula sobre a amostra com considerável precisão e exatidão. Após o ajuste da posição da micro-célula no ponto de ensaio, ajustava-se o êmbolo da seringa para acertar o menisco de eletrólito na ponteira da micro-célula, que era colocada em contato com a amostra. Na sequência, essa ponteira era posicionada sobre a superfície da amostra com auxílio do sistema micrométrico de ajuste de foco no microscópio, que produz um deslocamento no eixo z. Depois de realizado o primeiro ensaio não era necessário preparar novamente a superfície do eletrodo, pois as demais regiões da amostra não eram alteradas pelo ensaio. O ajuste em z, em outras regiões da amostra era realizado simplesmente pela observação da graduação no sistema micrométrico para ajuste de foco já que os eletrodos de trabalho eram pequenas chapas planas; isso também ajudava a evitar uma pressão exacerbada sobre a amostra, que poderia danificar a micro-célula e/ou amostra.

O diâmetro da extremidade inferior da ponteira é definido pelo diâmetro do fio que era colocado juntamente com cola de silicone. Para obter a ponteira capilar era removido o fio pela sua dissolução em ácido nítrico concentrado. A dissolução do fio deixa a extremidade da ponteira com um pequeno cilindro de silicone que facilita o ajuste da ponteira sobre a superfície da amostra, evita vazamento de eletrólito e aeração diferencial. Como o diâmetro da extremidade inferior da ponteira é determinado pelo diâmetro do fio é possível variar bastante a área da amostra a ser estudada. Foram obtidos fios com diâmetros entre 20 e 600 μm , o que permite analisar regiões da amostra com área definida por esses diâmetros. A obtenção de fios de pequeno diâmetro é conseguida por eletropolimento.

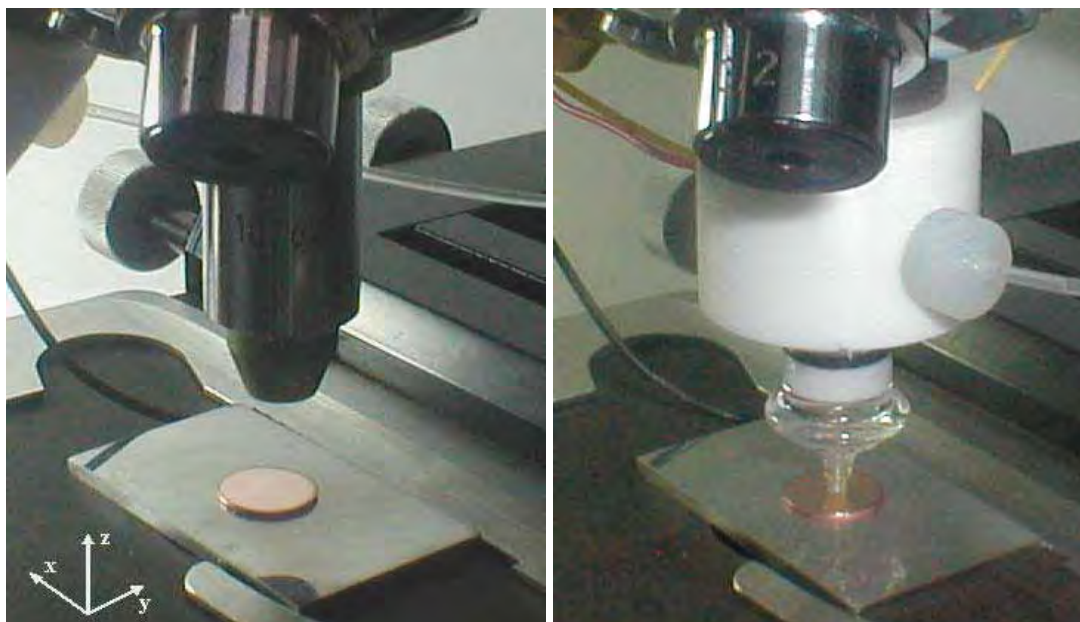


Figura 12. Montagem final mostrando a micro-célula e microscópio óptico.

A demarcação e conseqüente medida da área onde o experimento foi realizado não são claramente observadas utilizando soluções de tampão bórico/borato para eletrodos de cobre e suas ligas. A fim de propiciar a medida da área diversos experimentos foram realizados utilizando como eletrólito uma solução de NaCl 3,5 % sobre um disco de cobre. Dessa forma aplicou-se uma varredura potenciodinâmica a 20 mV s^{-1} compreendida entre 0,1 V a 0,8 V (Ag|AgCl|Cl). Essas condições proporcionam a oxidação do cobre levando à formação de CuCl na forma de pirâmides de base triangular e de coloração laranja. A **Figura 13** mostra micrografias após esses experimentos. Foi possível verificar áreas com considerável reprodutibilidade, nítida demarcação e sem infiltrações. O valor médio do diâmetro proporcionado pela ponteira utilizada foi de $608 \mu\text{m}$. Verificou-se também que a platina do microscópio oferece uma razão de deslocamento médio na direção x de $8 \mu\text{m}/\text{grau}$. Nesses experimentos utilizou-se uma ponteira de $608 \mu\text{m}$, pois se apresentou com um diâmetro adequado ao estudo individual dos grãos; ponteiras com diâmetros menores também são possíveis e foram confeccionadas. A **Figura 13d** mostra a marca deixada por uma ponteira com $202 \mu\text{m}$ de diâmetro.

Para aquisição dos dados do experimento foi utilizado um potenciostato modelo MQPG-01 da Microquímica, ligado a um computador por uma interface MQI 12/8 pcc e sistema Microsoft[®]-DOS ou Windows, utilizando o programa de controle do equipamento ou Potenciostato/Galvanostato PAR EG&G modelo 273A acoplado a um computador tipo IBM-PC pela interface GPIB e respectivos programas do equipamento, com sistema MS-DOS.

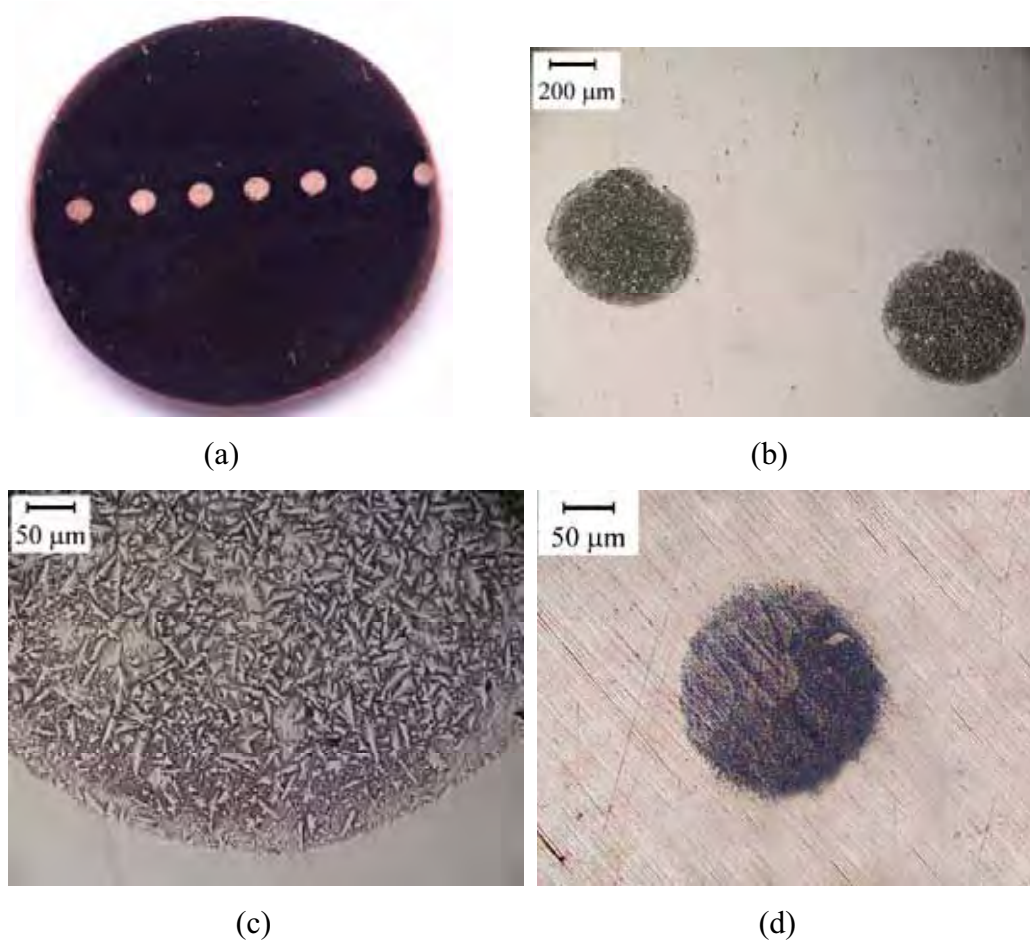


Figura 13. Micrografias ópticas mostrando a área delimitada pela ponteira: a), b) e c) ponteira com diâmetro de 608 μm ; d) ponteira com diâmetro de 202 μm .

Foram feitos ensaios de potencial em circuito aberto (E_{oc}) em função do tempo durante cerca de 3 horas. Os ensaios de voltametria cíclica foram realizados inicialmente no intervalo de -1,35 a 0,9 V, com velocidade de varredura geralmente igual a 20 mV s^{-1} ; posteriormente, este intervalo foi modificado para diminuir a geração de hidrogênio e de oxigênio. A cada experimento, o eletrodo era retirado da célula e submetido novamente ao desgaste e polimento, enquanto era borbulhado gás argônio 99,99% na célula eletroquímica.

Nos ensaios de voltametria cíclica foi utilizado um fio de Pt ligado ao eletrodo de referência por um capacitor não-eletrolítico de 0,1 μF com a finalidade de minimizar ruído, evitar a polarização dos eletrodos de referência e diminuir a queda ôhmica [44]. Convém salientar que a solução de bórico/borato com pH 8,4 apresenta resistência relativamente elevada (cerca de 380 $\Omega \text{ cm}^2$ determinada a partir de um experimento de espectroscopia de impedância eletroquímica [9,23]).

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Análise da composição das ligas monocristalina e policristalina de fase β

As composições das ligas utilizadas nesse trabalho foram obtidas por meio de medidas de espectroscopia de absorção atômica (AAS) no Instituto de Química de Araraquara, UNESP. A preparação das soluções para a análise foi realizada de acordo com o proposto na literatura [45] por meio da dissolução da liga em HNO_3 . As concentrações dos diferentes elementos encontram-se na **Tabela 1**. De acordo com esses resultados pode-se concluir que a composição das ligas está situada na região monofásica do diagrama ternário Cu-Zn-Al referente à fase β , conforme mostra a **Figura 14**. Conclui-se também que a composição da liga policristalina é bastante próxima à liga monocristalina, favorecendo assim o estudo comparativo do efeito estrutural nesses dois materiais.

Tabela 1. Resultados em porcentagem em massa e atômica para as ligas de Cu-Zn-Al obtidos por meio da análise por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

Liga	Composição % (m/m)			Composição % (a/a)		
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
Monocristalina	75,17	16,44	8,39	67,78	14,41	17,81
Policristalina	75,46	16,42	8,12	68,27	14,43	17,30

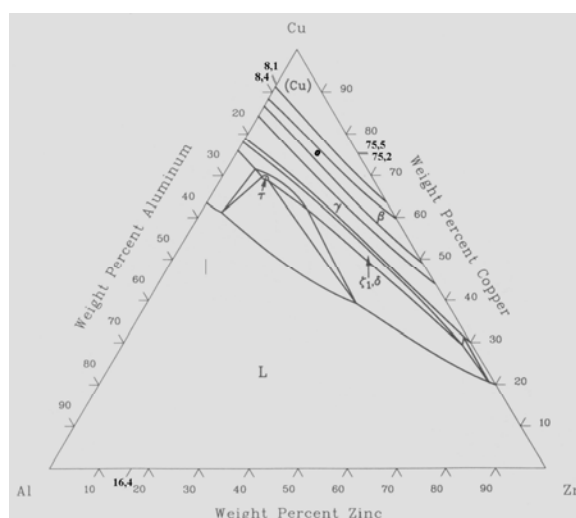


Figura 14. Diagrama ternário do sistema Cu-Zn-Al a 750 °C mostrando que a região de concentrações das ligas está situada na região monofásica de fase β [46].

Observa-se que a composição das ligas é bastante próxima da nominal, indicando que houve pouca perda seletiva de elementos da liga durante o processo de fusão e preparação da liga.

4.2 - Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura da liga.

A história térmica das ligas de Cu-Zn-Al deve ser conhecida, pois influi nas temperaturas de transição crítica T_{B_2} e $T_{L_{2_1}}$, referentes às transições de ordem-desordem. [47]. Diferenças na composição também influem nessas temperaturas principalmente em $T_{L_{2_1}}$. Alguns dos valores encontrados na literatura são apresentados na **Tabela 2** [48].

Tabela 2. Valores encontrados na literatura referentes às temperaturas de transições críticas T_{B_2} e $T_{L_{2_1}}$ [48].

Liga (% m/m)	T_{B_2} / °C	$T_{L_{2_1}}$ / °C
Cu ₇₅ Zn ₁₇ Al ₈	536	379
Cu ₇₃ Zn ₂₀ Al ₇	536	330
Cu ₆₇ Zn ₂₈ Al ₅	542	219
Cu ₆₅ Zn ₃₀ Al ₅	536	171

Em algumas ligas ternárias à base de Cu-Zn ainda pode ser encontrada a fase β como uma estrutura ordenada do tipo $D0_3$ como, por exemplo, nas ligas de Cu-Zn-Be, porém, estudos comparativos realizados com ligas de Cu-Zn-Al e Cu-Zn-Be com as técnicas DSC e difração de nêutrons evidenciaram somente a presença das transições ordem-desordem $A_2 \rightleftharpoons B_2$ $T_{L_{2_1}} = 607$ °C e $B_2 \rightleftharpoons L_{2_1}$ $T_{B_2} = 287$ °C para Cu-Zn-Al e $A_2 \rightleftharpoons D0_3$ $T_{D0_3} = 527$ °C para Cu-Zn-Be [49].

Em virtude do processo de tratamento térmico influenciar diretamente na estrutura obtida, tanto o monocrystal quanto o policristal foram submetidos ao mesmo processo de tratamento térmico realizado por Satto *et al.* [47], que obteve a estrutura austenita L_{2_1} para a liga Cu_{66,9}Zn_{23,7}Al_{9,4} (m/m). Então seguiu-se ao processo de recozimento, submetendo as ligas por 20 min a 850 °C seguido da têmpera em água a 100 °C. Esse processo é conhecido também por propiciar o deslocamento de vacâncias para os contornos de grão, diminuindo

assim o número de defeitos e facilitando a transformação não-difusiva do tipo martensítica [50].

A **Figura 15** mostra os *spots* de difração observados para a liga policristalina na condição bruta de fusão (a) e após tratamento de recozimento por 20 min a 850 °C seguido de têmpera em água a 100 °C (b). Após a fusão de um tarugo monocristalino para obtenção da liga austenita policristalina e têmpera em água a 25 °C foi observado o formato do *spot* de difração. Diferentemente do observado para o monocristal, o formato dos *spots* de difração obtidos para liga policristalina bruta de fusão apresentou-se disperso (**Figura 15a**), o que evidencia a presença de deformações na estrutura cristalina do tipo poligonização (mosaico), caracterizada pela presença de uma estrutura quebrada em pequenos blocos, os quais têm uma diferença de orientação entre eles de não mais que poucos graus. No entanto, após o tratamento térmico de recozimento durante 20 min a 850 °C verificou-se a presença de *spots* circulares de difração (**Figura 15b**), evidenciando a ausência de deformações na estrutura cristalina [42].

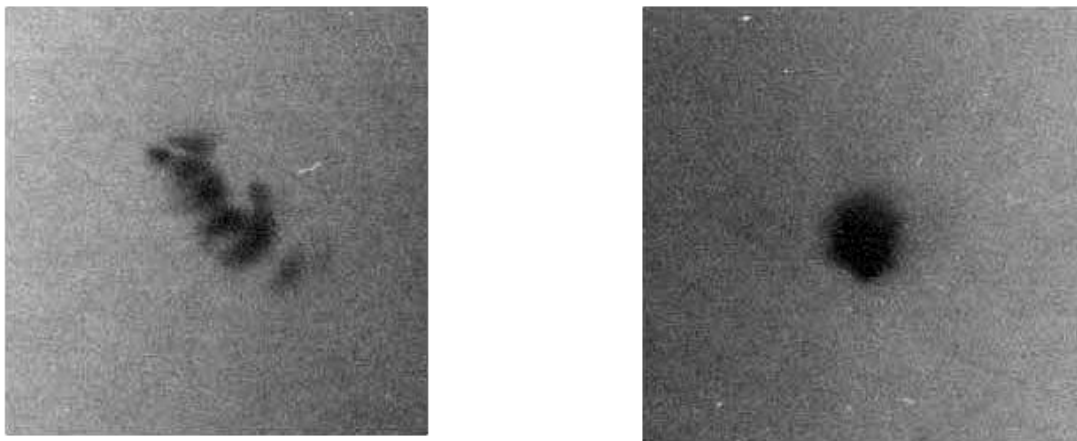


Figura 15. Formatos dos *spots* de difração observados para liga policristalina na condição: a) bruta de fusão e b) após tratamento de recozimento e têmpera a 850 °C durante 20 min.

Dessa forma conclui-se que o processo de tratamento térmico realizado por Satto *et al.* [47] mostrou-se adequado na obtenção da fase β e pode ser usado em substituição aos anteriormente realizados por nosso grupo [9], que fazia um recozimento em 850 °C por 72 h seguido de um resfriamento lento e um novo aquecimento a 850 °C durante 1 h, mas agora seguido de têmpera em água a 100 °C e logo após em 0 °C. Dois motivos favorecem essa substituição: a) tratamentos térmicos como têmpera e recozimento aplicados a bronzes, onde a

amostra é submetida à elevada temperatura por tempos prolongados, apresentam um processo de dezinficação [51], e b) β -bronzes, como nas ligas de Cu-Zn-Al, são conhecidos por apresentarem um crescimento de grão elevado quando tratados termicamente em temperaturas correspondendo à região monofásica. Em função do processo de crescimento de grão envolver a difusão de átomos através do contorno de grão por um processo ativado termicamente, tratamentos térmicos conduzidos em elevadas temperaturas por tempos prolongados apresentam um crescimento de grão excessivo [52]. A **equação 1** é uma equação empírica encontrada para liga $\text{Cu}_{72}\text{Zn}_{21}\text{Al}_7$ descreve o crescimento do grão devido ao tratamento térmico a 850 °C [53]:

$$\log d = 2,21 + 0,58 \log t \quad (1)$$

onde d é o diâmetro médio do grão dado em μm e t o tempo de tratamento térmico em minutos.

4.3 - Orientação da liga monocristalina de fase β nos planos (100) (110) e (111) por meio da técnica de retro-reflexão de Laüe.

A **Figura 16** mostra um filme de retro-reflexão de Laüe obtido para a liga monocristalina, que foi cortada perpendicularmente à direção de seu crescimento no forno vertical. Verifica-se a presença de quatro *spots* de maior intensidade em torno do centro do filme, que sugere a presença de simetria quaternária, já que se os *spots* forem girados por 90 ° em torno da intersecção entre eles a posição entre os *spots* consecutivos coincidirá. Considerando a simetria cúbica referente à fase β , o eixo de simetria quaternária corresponde, portanto, à direção [100] e, conseqüentemente, ao plano (100) normal a essa direção.

Com o objetivo de confirmar essa hipótese, as posições dos *spots* foram transferidas a um papel de seda fixado sobre o filme. Uma carta de Greninger para distância amostra-filme de 3 cm foi sobreposta a esse conjunto e foram lidas as coordenadas angulares γ e δ . Esses valores foram projetados estereograficamente com auxílio de um diagrama de Wulff sobre um papel de seda.

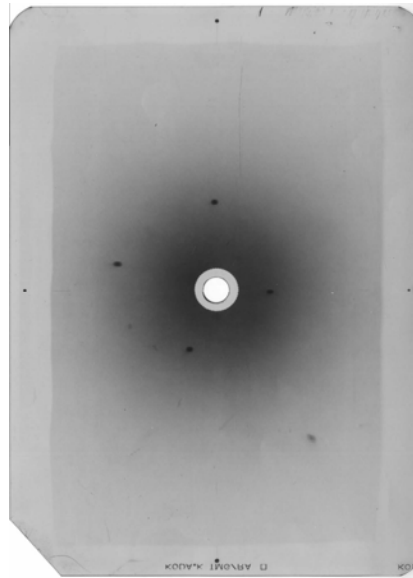


Figura 16. Filme mostrando a figura de retro-reflexão obtida para o monocristal cortado na direção perpendicular a de seu crescimento.

A **Figura 17** mostra a projeção estereográfica obtida, onde foram traçadas as zonas **1** e **2**, consideradas como principais, pois planos importantes normalmente pertencem a mais de uma zona e seus pólos são localizados na intersecção dos círculos de zona. Os eixos das zonas **1** e **2**, localizados a 90° , foram encontrados e estão representados por círculos abertos na projeção estereográfica. Os eixos de zona também normalmente representam planos importantes. Planos importantes que podem fazer um ângulo de 90° entre si são os planos $\{100\}$ e os planos $\{110\}$. Analisando a projeção estereográfica observa-se que os ângulos entre as intersecções das zonas, que mostra a posição de um dos planos importantes (100) ou (110) e cada pólo são todos iguais, indicando que esses pólos são equivalentes. Comparando, então, com a projeção padrão para o sistema cúbico observa-se que o único plano que apresenta quatro pólos equivalentes ao seu redor é o plano (100), em virtude de sua simetria quaternária. Assim, verifica-se realmente que a intersecção das duas zonas representa a direção do plano (100) e as zonas observadas são, portanto, as zonas equivalentes [001] e [010].

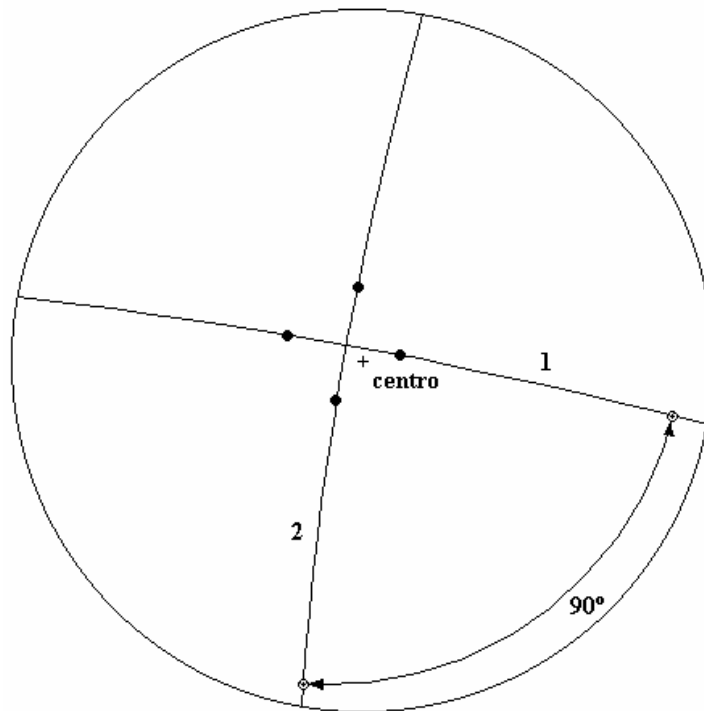


Figura 17. Projeção estereográfica de Wulff para os principais *spots* mostrando duas zonas **1** e **2**, e o ângulo de 90° entre os seus eixos.

Depois de estimada a direção referente ao plano (100), orientou-se o cristal de modo que a intersecção das zonas dos *spots* (ponto *i* na **Figura 18**) se situasse no centro do filme (ponto *o*), dando origem à orientação no plano (100). Para isso foram realizadas medidas das coordenadas angulares com auxílio da carta de Greninger semelhante à mostrada na **Figura 19**.

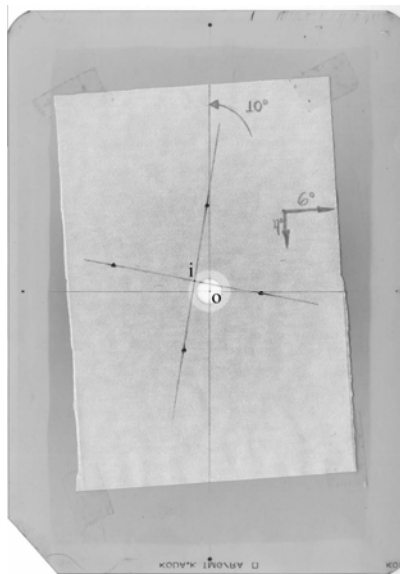


Figura 18. Filme mostrando as coordenadas angulares obtidas por meio da carta de Greninger para o ponto *i*.

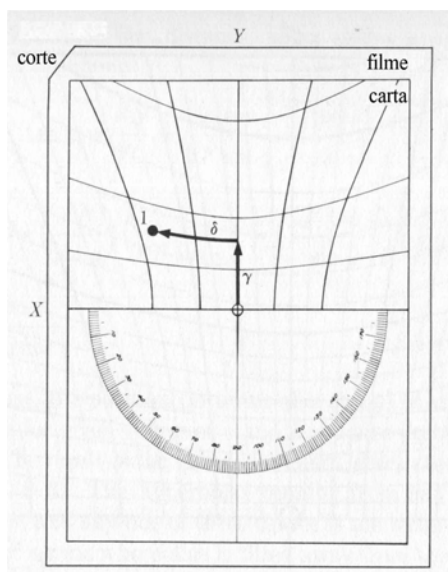


Figura 19. Carta de Greninger semelhante à utilizada na leitura dos resultados da retro-reflexão de Laüé [42].

Os valores das coordenadas angulares para o ponto *i* foram $\gamma = +4^\circ$, $\delta = -6^\circ$ e $\epsilon = +10^\circ$. Essas coordenadas foram subtraídas ajustando-se o goniômetro e em seguida foi obtido um novo filme contendo a figura de reflexão, conforme mostrado na **Figura 20a**. A **Figura 20b** mostra o filme contendo o papel de seda, onde se vê a orientação na direção desejada e a presença clara da simetria quaternária característica da fase β referente ao sistema cúbico orientado em (100).

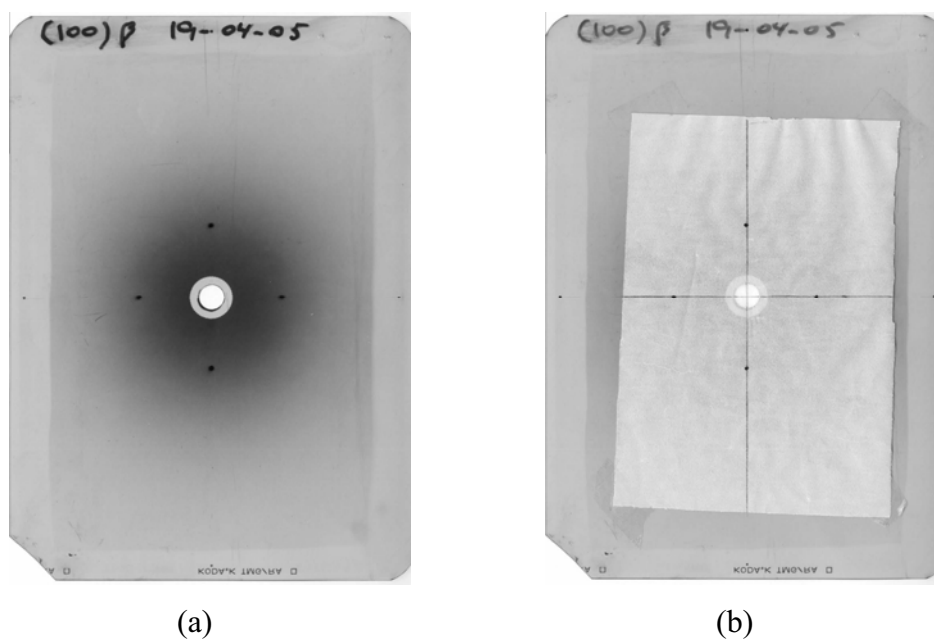


Figura 20. Filme obtido: a) após as correções realizadas no goniômetro e b) confirmação da orientação na direção [100] desejada.

De acordo com o objetivo desse trabalho, a princípio obteve-se apenas a liga monocristalina orientada em [100], mas conforme será discutido em difratometria de raios-X, tornou-se interessante a obtenção de outras orientações para liga monocristalina, com o propósito de obter informações sobre o ordenamento da fase β . Dessa forma, secções do tarugo monocristalino foram utilizadas também na obtenção das orientações (110) e (111). O mesmo processo de orientação foi utilizado, sendo que as direções [110] e [111] situam-se, respectivamente, a 45° e $54,7^\circ$ em relação à direção [100] [42].

A **Figura 21** mostra os filmes obtidos por retro-reflexão de Laüé para os monocristais orientados nas direções [100], [110] e [111], mas agora em um tempo superior a 45 minutos de exposição com o objetivo de aumentar a intensidade da impressão dos *spots* no filme, possibilitando assim a indexação dos *spots* menos intensos que podem ajudar na determinação estrutural.

As disposições dos *spots* no filme são características da simetria cúbica da fase β , referente à simetria quaternária, simetria binária e simetria ternária para as orientações nas direções [100], [110] e [111], respectivamente, já que se os *spots* forem girados em torno do centro por 90° para [100], 180° para [110] e 120° para [111], a posição entre os *spots* consecutivos coincidirá. Por simplificação pode-se considerar, para efeito de indexação, apenas alguns *spots* e depois por simetria aplicar a todos os *spots* do filme.

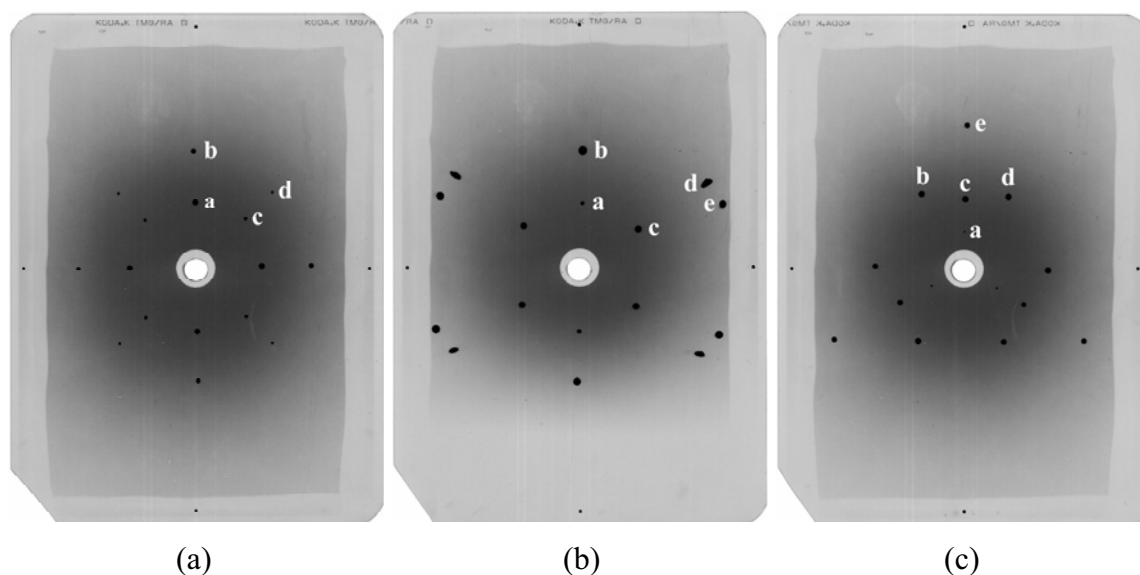


Figura 21. Filmes obtidos com 45 minutos de exposição mostrando as figuras de retro-reflexão, obtidos para o monocristal orientado nas direções: a) [100], b) [110] e c) [111].

O ângulo de incidência θ , ou ângulo de Bragg, é considerado como o ângulo formado entre o feixe incidente de raios-X e a superfície de um plano formado pelo arranjo de átomos de um cristal; quando a difração ocorre em um determinado plano ($h_1k_1l_1$) que possui a direção $[h_1k_1l_1]$, a direção do feixe de raios-X sempre coincide com uma direção cristalográfica $[h_2k_2l_2]$ perpendicular ao plano ($h_2k_2l_2$).

O ângulo entre duas direções cristalográficas $[h_1k_1l_1]$ e $[h_2k_2l_2]$ pode ser determinado por trigonometria considerando vetores unitários normais aos seus respectivos planos. Para o sistema cúbico a seguinte equação é encontrada:

$$\cos \phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (2)$$

Conforme pode ser visto na **Figura 22**, a relação entre o ângulo de Bragg θ e o ângulo interplanar ϕ é dada por:

$$\phi + \theta = 90^\circ \quad (3)$$

Assim, é possível calcular o ângulo de Bragg referente a qualquer difração na direção cristalográfica $[h_2k_2l_2]$ conhecendo-se a orientação do cristal frente ao feixe de raios-X. No caso presente o monocristal está orientado nos planos (100), (110) e (111) e, conseqüentemente, nas direções [100], [110] e [111]. A equação para o cálculo do ângulo de Bragg resume-se, então, a:

$$\theta_{cal} = 90 - \arcsin \left(\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \right) \quad (4)$$

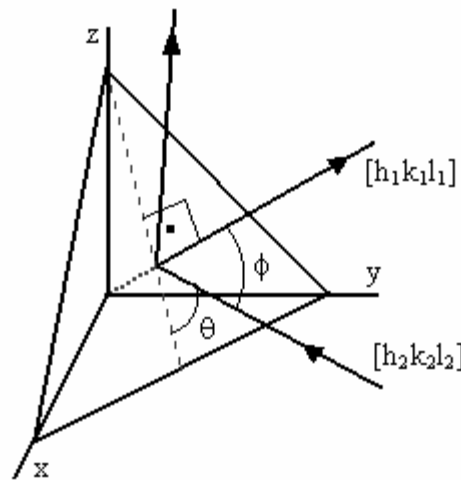


Figura 22. Reflexão a partir de um plano da rede com orientação $[h_1k_1l_1]$.

De acordo com a técnica da retro-reflexão de Laüe, conhecendo-se a distância r entre o *spot* de difração e o centro do filme e a distância filme-amostra D , pode-se calcular o ângulo de Bragg experimentalmente com a equação:

$$\tan(180 - 2\theta_{\text{exp}}) = \frac{r}{D} \quad (5)$$

Encontra-se a direção e, conseqüentemente, o plano responsável pela difração quando:

$$\theta_{\text{exp}} = \theta_{\text{cal}}$$

As figuras de Laüe, mostradas na **Figura 21**, foram obtidas para uma distância filme-amostra, $D = 30$ mm. Foram realizadas as medidas da distância entre o centro de cada *spot* e o centro do filme com uma régua graduada em 0,5 mm, considerando-se o valor médio entre os *spots* equivalentes. Com o auxílio de um programa escrito na linguagem Pascal[®] (**Apêndice 1**) e do programa Excel[®] realizou-se o cálculo dos ângulos θ_{cal} para o baixo índice de Miller [100] até o elevado índice [999]. A escolha do índice mais apropriado foi realizada por meio da análise dos mínimos quadrados, cujos valores são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Valores utilizados na indexação dos *spots* obtidos por meio da retro-reflexão de Laüe com $D = 30$ mm.

Orientação	spot	r / mm	$\theta_{\text{exp}} /$ °	$\theta_{\text{cal}} /$ °	[h ₂ k ₂ l ₂]	$\sqrt{\theta_{\text{exp}}^2 - \theta_{\text{cal}}^2}$
100	a	22,88	71,34	71,57	3 0 1	0,23
	b	40,69	63,20	63,43	2 0 1	0,23
	c	24,44	70,42	70,53	4 1 1	0,11
	d	36,94	64,55	64,76	3 1 1	0,21
110	a	22,25	71,72	71,57	2 1 0	0,15
	b	40,25	63,35	63,43	3 1 0	0,09
	c	23,75	70,82	70,89	3 2 1	0,07
	d	52,00	59,99	60,00	2 1 1	0,01
	e	53,50	59,64	59,62	5 3 3	0,02
111	a	12,98	78,30	78,58	3 2 2	0,28
	b	29,42	67,78	67,79	3 2 1	0,01
	c	24,33	70,48	70,53	2 1 1	0,05
	d	29,58	67,70	67,79	3 1 2	0,09
	e	49,67	60,57	60,50	3 1 1	0,06

A **Figura 23** mostra a representação gráfica da posição dos *spots* no filme, bem como a indexação realizada e as zonas encontradas para o monocristal de liga de fase β orientado em: a) (100), b) (110) e c) (111). Ao lado são representadas as posições do cristal cúbico frente ao feixe de raios-X.

Conhecendo-se o valor do parâmetro de rede a para o sistema cúbico é possível determinar os respectivos espaçamentos atômicos de acordo com a equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

O respectivo comprimento de onda λ responsável por cada difração pode então ser calculado considerando difrações de primeira ordem ($n = 1$) de acordo com a relação de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7)$$

Conforme será discutido no item difratometria de raios-X, o valor do parâmetro de rede encontrado foi $a = 5,863 \text{ \AA}$ para estrutura $L2_1$ ou metade desse valor $2,932 \text{ \AA}$ para a estrutura B_2 . Os valores do espaçamento atômico e os respectivos comprimentos de onda encontrados são apresentados na **Tabela 4**.

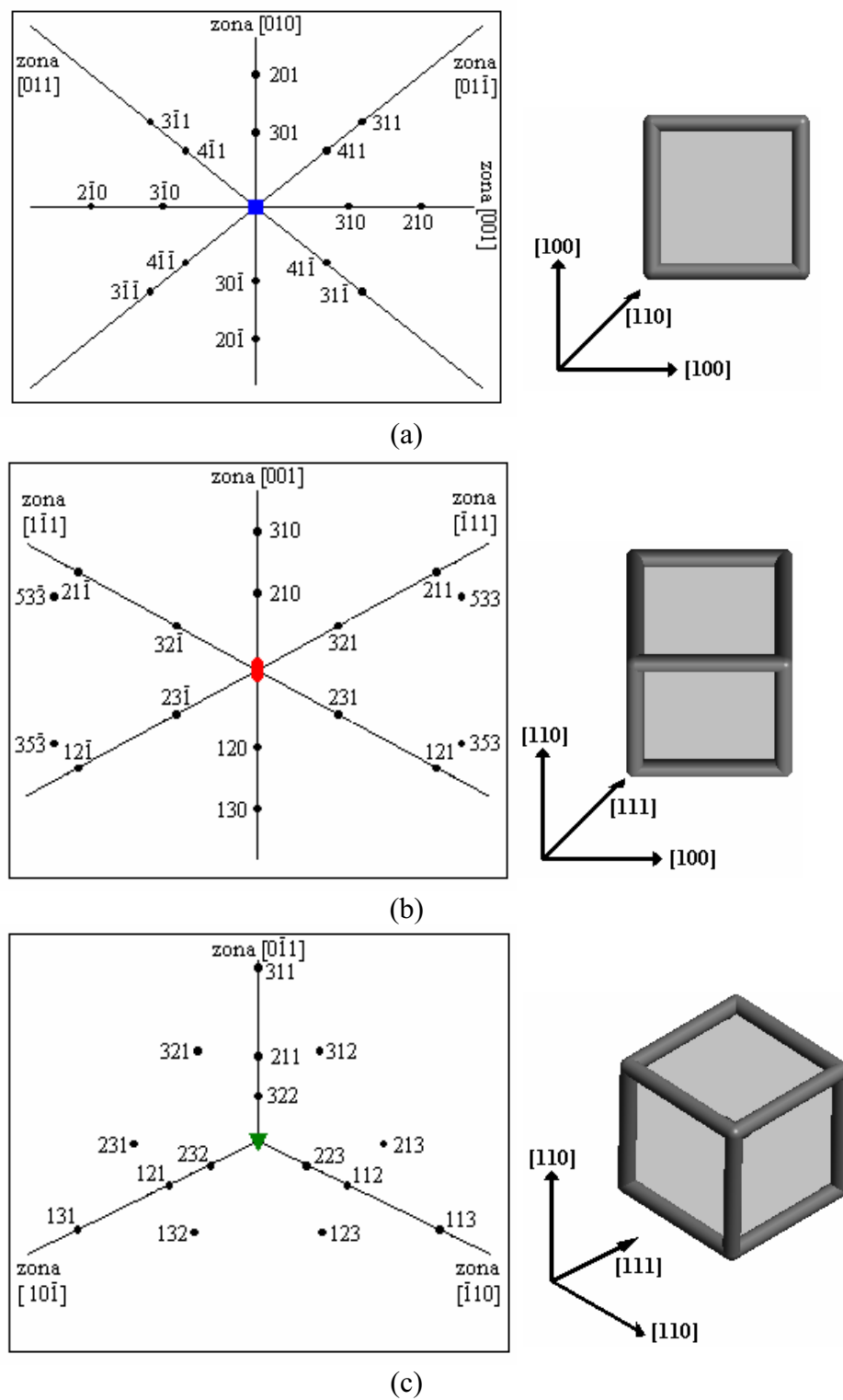


Figura 23. Representação gráfica da posição dos *spots* no filme bem como os índices e zonas encontradas para o monocristal de liga de fase β orientado em: a) (100), b) (110) e c) (111). Ao lado representações das posições do cristal cúbico frente ao feixe de raios-X.

Tabela 4. Valores do espaçamento atômico d_{hkl} e comprimentos de onda λ encontrados para as possíveis estruturas presentes $L2_1$ e B_2 .

Orientação	spot	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	d_{hkl} ($L2_1$)/ Å	d_{hkl} (B_2)/ Å	θ_{cal}	λ ($L2_1$)/ Å	λ (B_2)/ Å
100	a	3 0 1	10	1,86	0,93	71,57	3,53	1,76
	b	2 0 1	5	2,63	1,31	63,43	4,70	2,35
	c	4 1 1	18	1,39	0,69	70,53	2,61	1,31
	d	3 1 1	11	1,77	0,89	64,76	3,21	1,60
110	a	2 1 0	5	2,63	1,31	71,57	4,99	2,49
	b	3 1 0	10	1,86	0,93	63,43	3,32	1,66
	c	3 2 1	14	1,57	0,79	70,89	2,97	1,48
	d	2 1 1	6	2,40	1,20	60,00	4,16	2,08
	e	5 3 3	43	0,90	0,45	59,62	1,55	0,77
111	a	3 2 2	17	1,43	0,71	78,58	2,79	1,40
	b	3 2 1	14	1,57	0,79	67,79	2,91	1,45
	c	2 1 1	6	2,40	1,20	70,53	4,52	2,26
	d	3 1 2	14	1,57	0,79	67,79	2,91	1,45
	e	3 1 1	11	1,77	0,89	60,50	3,08	1,54

Os valores do espaçamento atômico e os respectivos comprimentos de onda, considerando reflexões de segunda ordem ($n = 2$) são mostrados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores do espaçamento atômico d_{hkl} e comprimentos de onda λ encontrados para as possíveis estruturas presentes $L2_1$ e B_2 considerando reflexões de segunda ordem.

Orientação	spot	(hkl)	$h^2+k^2+l^2$	$d_{hkl} (L2_1)/$ Å	$d_{hkl} (B_2)/$ Å	θ_{cal}	$\lambda (L2_1)/$ Å	$\lambda (B_2)/$ Å
100	a'	6 0 2	40	0,93	0,47	71,57	1,77	0,88
	b'	4 0 2	20	1,32	0,66	63,43	2,35	1,18
	c'	8 2 2	72	0,70	0,35	70,53	1,31	0,66
	d'	6 2 2	44	0,89	0,45	64,76	1,61	0,80
110	a'	4 2 0	20	1,32	0,66	71,57	2,50	1,25
	b'	6 2 0	40	0,93	0,47	63,43	1,66	0,83
	c'	6 4 2	56	0,79	0,40	70,89	1,49	0,74
	d'	4 2 2	24	1,20	0,60	60,00	2,08	1,04
	e'	10 6 6	172	0,45	0,23	59,62	0,78	0,39
111	a'	6 4 4	68	0,72	0,36	78,58	1,40	0,70
	b'	6 4 2	56	0,79	0,40	67,79	1,46	0,73
	c'	4 2 2	24	1,20	0,60	70,53	2,26	1,13
	d'	6 2 4	56	0,79	0,40	67,79	1,46	0,73
	e'	6 2 2	44	0,89	0,45	60,50	1,54	0,77

Um refinamento final nos índices de Miller ainda pode ser realizado. As figuras de difração em retro-reflexão de Laüé são obtidas pela irradiação da amostra por raios-X policromático (radiação branca). Assim, a não ser quando se usam filtros as difrações podem envolver qualquer comprimento de onda presente no espectro contínuo. A intensidade dos raios-X torna-se zero em um determinado comprimento de onda, chamado de limite de menor comprimento de onda, λ_{SWL} . Esse limite corresponde aos fótons de raios-X mais energéticos provenientes da completa transferência de energia na desaceleração dos elétrons mais energéticos durante a sua colisão com o alvo metálico. O λ_{SWL} dessa forma depende apenas da diferença de potencial elétrico aplicado ao anti-cátodo e independe da natureza do alvo metálico. Assim, o λ_{SWL} pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\lambda_{SWL} = \frac{hc}{eV} \quad (8)$$

Considerando as constantes $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{V}^{-1}$ e que as figuras de Laüe foram obtidas aplicando-se uma diferença de potencial elétrico de $35,0 \times 10^3 \text{ V}$ ao contra-cátodo, obtém-se:

$$\lambda_{\text{SWL}} = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{(1,60 \times 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{V}^{-1})(35,0 \times 10^3 \text{ V})} = 3,55 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$\text{ou } \lambda_{\text{SWL}} = 0,355 \text{ \AA}$$

Os comprimentos de onda do espectro contínuo são disponíveis apenas para $\lambda > \lambda_{\text{SWL}}$, ou seja, para $\lambda > 0,355 \text{ \AA}$. Conforme observado na **Tabela 4**, todos os comprimentos de onda calculados se enquadram nessa condição tanto para estrutura $L2_1$ como para estrutura B_2 . Assim todas as reflexões são possíveis, inclusive as de segunda ordem, conforme observado na **Tabela 5** referente a possíveis reflexões em planos que possuem metade do valor de d_{hkl} , mas pertencentes à mesma direção $[h_2k_2l_2]$. Dessa forma não, é possível obter informações sobre o ordenamento da fase β pela análise dos índices encontrados pela técnica de retro-reflexão de Laüe.

De acordo com os resultados obtidos foi possível observar a presença das simetrias quaternária, binária e ternária característica da estrutura cúbica, indicando assim a presença da fase β (austenita). Foi possível também determinar a orientação inicial do monocristal e orientá-lo nos planos desejados (100) (110) e (111). Porém, por meio das figuras de Laüe não foi possível obter informações sobre o ordenamento da fase β .

4.4 - Caracterização por difratometria de raios-X (XRD)

A **Figura 24** mostra difratogramas obtidos para liga monocristalina de fase β orientada nos planos (100), (110) e (111). Observa-se a presença de apenas dois picos de difração para as orientações (100) e (111) e apenas um pico de difração para a orientação (110). Esse comportamento é característico de monocristais, onde há orientação preferencial, pois existe uma maior probabilidade do feixe de raios-X difratar em planos cuja direção é próxima à direção da orientação do monocristal. Então, para o monocristal orientado no plano (100), os planos cujas direções estão próximas à direção $[100]$ possuem uma maior probabilidade de difratarem. Isso justifica a presença de picos de difração relativos aos planos (002) e (004)

ambos pertencentes à direção [001]. O mesmo é observado para o monocristal orientado nos planos (110) que exibe o pico de difração relativo ao plano (022) pertencente à direção [011] e para o monocristal orientado no plano (111) que exibe os picos de difração relativos aos planos (111) e (222), ambos pertencentes à direção [111].

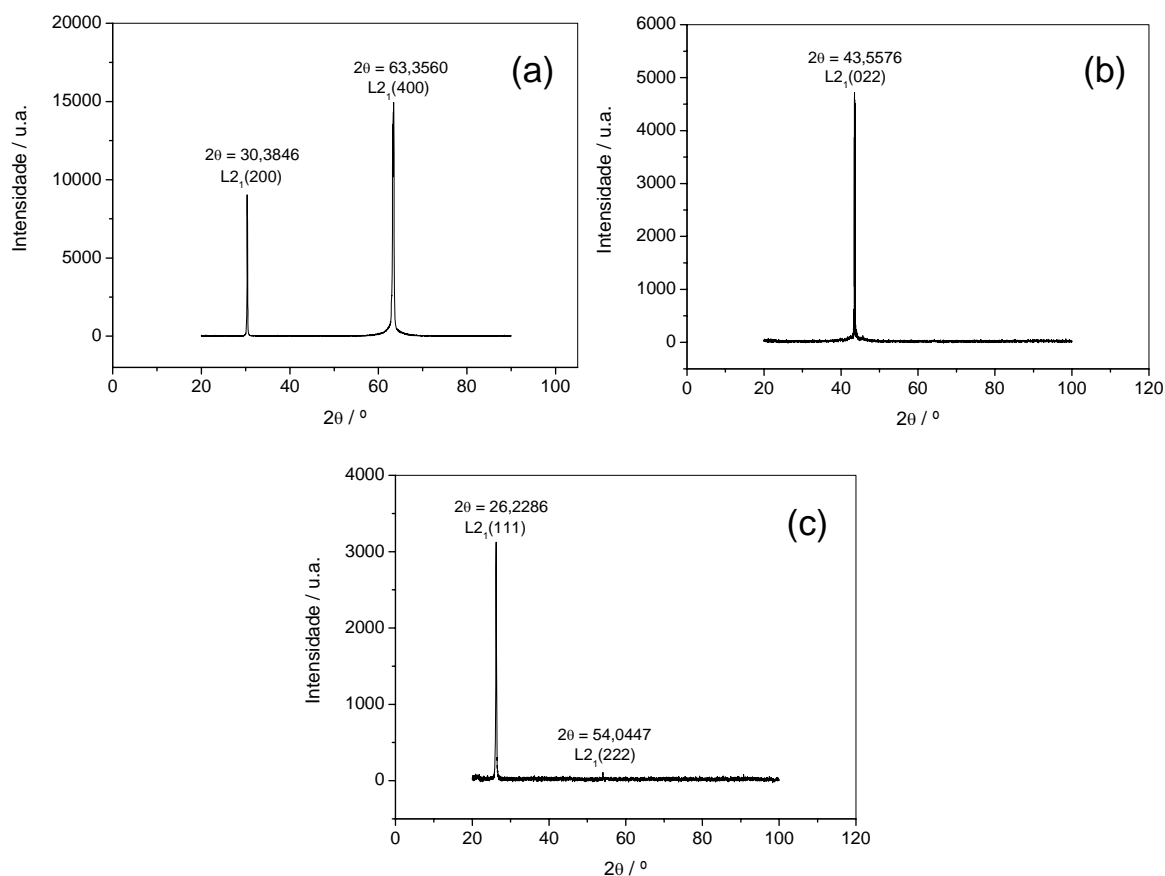


Figura 24. Difratogramas de raios-X obtidos para a liga monocristalina orientada nos planos: a) (100), b) (110) e c) (111).

Devido ao perfil simétrico de cada pico foi obtida a sua posição central, medindo o valor de 2θ na intersecção entre duas linhas ajustadas na região linear do pico [42]. As distâncias interplanares d_{hkl} para cada difração foram calculadas de acordo com a **equação (7)**, considerando $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, referente ao comprimento de onda da linha de emissão característica $K\alpha_1$ do anti-cátodo de Cu. Os valores de 2θ , d_{hkl} e intensidades relativas (I/I_0) obtidas para cada pico de difração para a liga monocristalina são mostrados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Valores obtidos dos difratogramas para a liga monocristalina orientada nos planos (100) (110) e (111).

(hkl)	2θ	$d_{hkl} / \text{Å}$	I/I_0
(100)	30,38	2,94	60,53
	63,36	1,47	100,00
(110)	43,56	2,08	100,00
(111)	26,23	3,39	100,00
	54,04	1,70	3,42

Na **Figura 25** são observados dois difratogramas obtidos para liga policristalina, um apresentando dois picos de difração (a) e outro apresentando apenas um pico de difração (b). Esse comportamento é devido à orientação preferencial, também presente na liga policristalina, em virtude do tamanho do grão possuir uma dimensão semelhante ou superior à fenda do colimador de raios-X (1 mm). Assim, a resposta obtida no difratograma é limitada a poucos ou apenas a um grão com orientação específica. Essas diferenças influem na maior intensidade e na menor quantidade de picos observados.

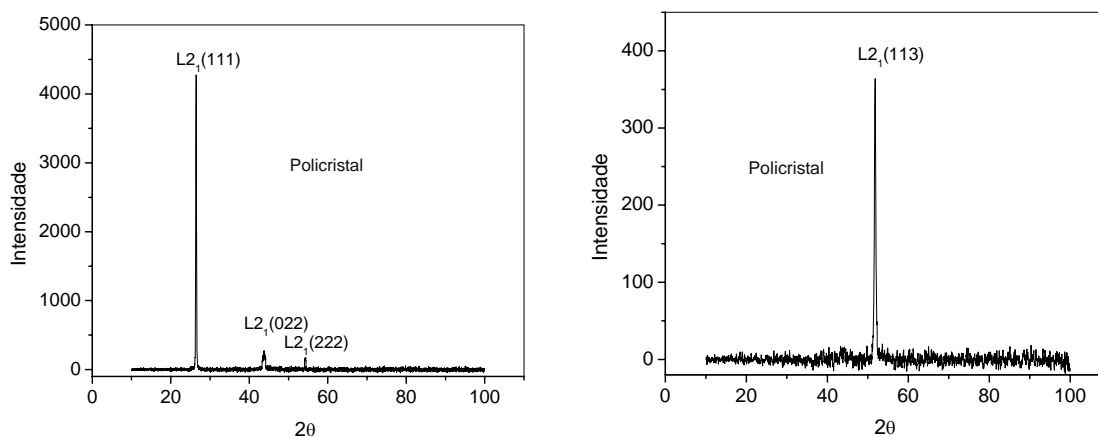


Figura 25. Difratogramas de raios-X obtidos para a liga policristalina.

Os valores de 2θ , d_{hkl} e intensidades relativas (I/I_0) obtidas para cada pico de difração para a liga policristalina são mostrados na **Tabela 7**.

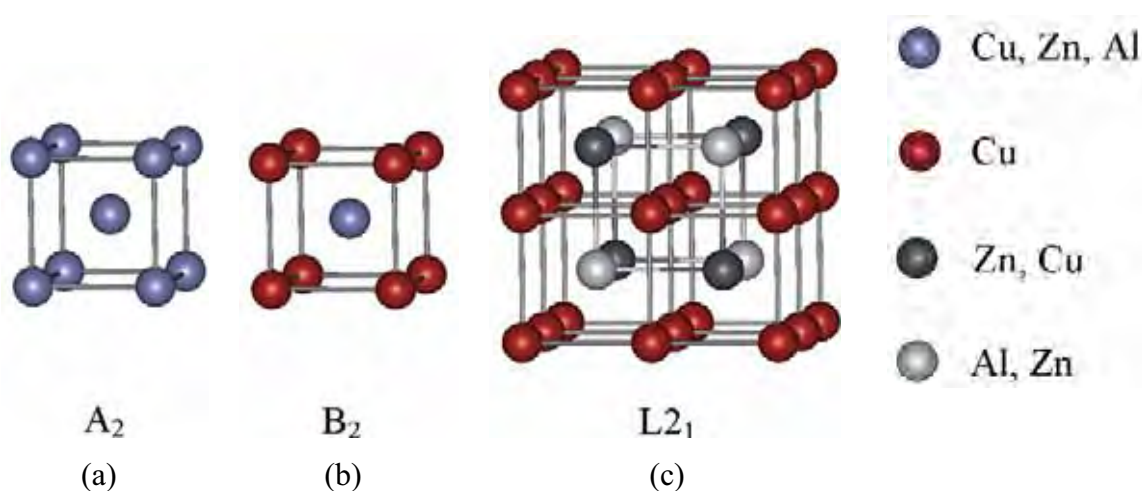
Tabela 7. Valores obtidos dos difratogramas para a liga policristalina.

	2θ	$d_{hkl} / \text{Å}$	I/I_0
a	26,46	3,37	100,00
	43,78	2,07	5,99
	54,24	1,69	3,63
b	51,80	1,76	100,00

Em altas temperaturas a liga de Cu-Zn-Al de fase β é, estatisticamente, desordenada cúbica de corpo centrado (bcc) do tipo A_2 e pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$, com os átomos de Cu, Zn e Al ocupando posições distribuídas randomicamente (**Figura 26a**). No entanto, durante o resfriamento se converte em estruturas ordenadas como a B_2 , envolvendo ordens atômicas chamadas de primeiros vizinhos e estável abaixo de uma temperatura crítica T_{B_2} , ou ainda como a $L2_1$, envolvendo ordens atômicas chamadas de segundos vizinhos e estável abaixo de uma temperatura crítica ainda menor $T_{L_2_1}$ [54]. A fase β do tipo B_2 possui uma estrutura ordenada, sendo que os vértices da células agora são ocupados somente por átomos de Cu enquanto que a posição central é ocupada pelos átomos restantes sujeitos a mesma probabilidade (**Figura 26b**), apresentando-se dessa forma como uma estrutura cúbica simples e pertencendo ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ [54]. O valor do parâmetro de rede encontrado na literatura para B_2 é de $a = 2,94 \text{ Å}$ [55]. A fase β do tipo $L2_1$ possui uma estrutura ainda mais ordenada, formando uma superestrutura composta por oito células bcc, sendo que os vértices dessas células são ocupados por somente átomos de Cu e as posições centrais são ocupadas alternadamente duas por átomos de Al ou Zn e outras duas por átomos de Zn ou Cu (**Figura 26c**), apresentando-se dessa forma como uma estrutura cúbica centrada na face, pertencendo ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ [54]. O valor do parâmetro de rede encontrado na literatura para $L2_1$ é $a = 5,870 \text{ Å}$ [47] e $a = 5,859 \text{ Å}$ [49], aproximadamente o dobro das demais estruturas A_2 e B_2 . A **Tabela 8** mostra diversos modos de classificação cristalina em que são encontradas essas estruturas [56].

Tabela 8. Modos de classificação cristalina em que são encontradas as estruturas A_2 , B_2 , $L2_1$ [56].

Simbolo de Strukturbericht	Tipo semelhante de estrutura	Grupo de simetria Modo International	Grupo de simetria Modo Schoenflies	Símbolo de Pearson	Símbolo Padrão ASTM E157-82a
A_2	W	Im3m	O_h^9	cI2	B
B_2	ClCs	Pm3m	O_h^1	cP2	C
$L2_1$	AlCu ₂ Mn	Fm3m	O_h^5	cF16	F

**Figura 26.** Representação das estruturas: a) A_2 , b) B_2 e c) $L2_1$, onde a esfera azul representa átomo de Cu ou Zn ou Al, a esfera vermelha átomo de Cu, a esfera cinza escuro átomo de Zn ou Cu, e a esfera cinza claro átomo de Al ou Zn.

Os três tipos de estruturas ordenadas a serem encontrados para a fase β , na notação de Strukturbericht, A_2 , B_2 e $L2_1$ [57], pertencem a diferentes tipos de redes de Bravais, cúbica de corpo centrado, primitiva ou simples e cúbica de face centrada, respectivamente. Assim essas estruturas são conhecidas por apresentarem uma seqüência de reflexões característica, conforme mostrado na **Tabela 9**.

Tabela 9. Sequência de reflexões características encontradas em três tipos de redes de Bravais do sistema cúbico [42].

Redes de Bravais	Reflexões presentes		Reflexões ausentes	
	Simples	Todas	Todos os índices	nenhuma
Corpo centrado	$h+k+l = 2n$	Todos os índices pares	$h+k+l = 2n-1$	Todos os índices ímpares
Face centrada	$h+k=2n,$ $h+l=2n,$ $k+l=2n$	Somente índices pares ou somente ímpares	$h+k=2n-1,$ $h+l=2n-1,$ $k+l=2n-1$	Índices pares e ímpares misturados

Com as equações (6) e (7), fazendo $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, $a_{L2_1} = 2a_{A_2} = 2a_{B_2} = 5,859 \text{ \AA}$ e aplicando as condições de difração (Tabela 9) calcularam-se os valores aproximados de 2θ e d_{hkl} para cada pico teórico de difração entre o intervalo de $0^\circ < 2\theta < 120^\circ$. Esses valores são apresentados na Tabela 10. Como pode ser visto na Tabela 10, os diferentes tipos de ordenamento podem ser distinguidos em função da presença de picos em determinados valores de 2θ ou d_{hkl} . As reflexões possuindo os índices $L2_1(hkl)$ todos ímpares como o 111 em $26,3^\circ$ são reflexões da superestrutura [49] e a sua presença é utilizada como pré-requisito para diferenciar a estrutura ordenada $L2_1$ das demais estruturas [47]. Comparando os valores calculados de 2θ (Tabela 10) com os valores experimentais para a liga monocristalina orientada na direção [100] (Tabela 6), confirma-se a presença da fase β na forma ordenada, mas não é possível diferenciar entre as estruturas ordenadas B_2 e $L2_1$, pois a ausência de difrações $L2_1(hkl)$ ímpares como $L2_1(111)$ no difratograma (Figura 24) não indica que elas não ocorram em virtude da presença de orientação preferencial.

Com o objetivo de eliminar a orientação preferencial de modo a registrar um difratograma com a multiplicidade usual do sistema cúbico, optou-se pela difratometria do pó do monocristal. Uma parte do monocristal foi transformada em pó por meio do desbaste, utilizando uma lima. Um pó bastante fino foi obtido passando-o por uma tela de 0,053 mm de abertura e, então, registrado o difratograma (Figura 27). Observaram-se picos de baixa intensidade e um perfil característico da fase martensítica [58]. A presença da fase martensítica pode ser atribuída à transformação martensítica induzida por *stress* [59, 60] causado pelo processo de obtenção do pó, provocando a quebra da simetria cúbica [61].

Tabela 10. Valores calculados de 2θ e d_{hkl} para cada pico de difração seguindo a seqüência de índices (hkl) característica de cada estrutura ordenada.

A_2 (Im3m)	B_2 (Pm3m)	$L2_1$ (Fm3m)		
(hkl)	(hkl)	(hkl)	2θ	d_{hkl}
-	-	111	26,33	3,38
-	100	200	30,49	2,93
011	011	022	43,66	2,07
-	-	311	51,70	1,77
-	111	222	54,19	1,69
200	200	400	63,46	1,46
-	-	313	69,93	1,34
-	201	402	72,03	1,31
112	112	224	80,19	1,20
-	-	115	86,18	1,13
-	-	333	86,18	1,13
202	202	044	96,10	1,04
-	-	135	102,12	0,99
-	300	600	104,15	0,98
-	122	244	104,15	0,98
301	301	602	112,51	0,93
-	-	533	119,11	0,89

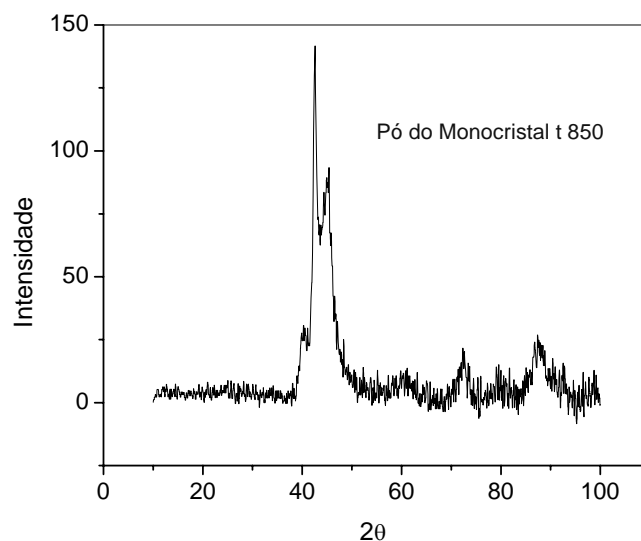


Figura 27. Difratograma de raios-X obtido para o pó da liga monocristalina.

Como os resultados de difratometria de raios-X obtidos para o monocristal não possibilitaram, até então, a determinação do ordenamento da fase β , optou-se em obter difratogramas para o monocristal orientado nos demais planos de baixos índices de Miller (110) e (111). Comparando os valores calculados de 2θ (**Tabela 10**) com os demais valores

experimentais (**Tabela 6**) foi possível confirmar a presença da superestrutura $L2_1$ pela presença do pico de difração em $2\theta = 26,23^\circ$ referente à reflexão $L2_1(111)$. Uma outra observação ainda pode ser feita considerando a ausência sistemática de alguns picos de difração nos difratogramas obtidos para o monocristal. Como mencionado anteriormente, há uma maior probabilidade de difração em planos cristalinos cuja direção é próxima à direção da orientação do monocristal. O monocristal orientado em (100) exibe os picos de difração $L2_1(002)$ e $L2_1(004)$ ambos pertencentes a direção [001] mas não exibe os picos $L2_1(001)$ e $L2_1(003)$ também pertencentes a mesma direção [001]. O monocristal orientado em (110) exibe o pico de difração $L2_1(022)$ pertencente à direção [011] mas não exibe o pico $L2_1(011)$ também pertencente a mesma direção [011]. Já para o monocristal orientado em (111) os picos de difração $L2_1(111)$ e $L2_1(222)$ são observados e ambos pertencem à direção [111]. Essa observação mostra que só há picos de difração referentes a índices todos pares ou todos ímpares e a ausência sistemática de índices misturados (pares e ímpares) confirma a estrutura cúbica de face centrada da superestrutura $L2_1$, de acordo com as regras mostradas na **Tabela 9**.

Comparando os valores calculados de 2θ (**Tabela 10**) com os valores experimentais para a liga policristalina (**Tabela 7**), confirma-se a presença da fase β na forma ordenada $L2_1$ devido aos picos referentes a reflexões da superestrutura $L2_1(111)$ e $L2_1(113)$.

Pela análise dos difratogramas obtidos para a liga monocristalina e policristalina foi possível estimar os valores do parâmetro de rede [42]. A obtenção desse valor é feita pela medida experimental do ângulo de Bragg, θ , e pela aplicação da lei de Bragg, que envolve o cálculo de $\sin \theta$. Assim o erro cometido na medida do parâmetro torna-se menor em valores de θ próximos a 90° . Em virtude de se ter observado os picos de difração em valores menores que $\theta = 60^\circ$, a equação que relaciona o erro cometido pode ser dada por:

$$\frac{\Delta a}{a} = K \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (9)$$

onde K é uma constante. Desta forma, fazendo um gráfico dos valores do parâmetro de rede a encontrado para cada ângulo θ , calculado por meio da lei de Bragg (**equação (7)**), em função de $\left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$, o valor real do parâmetro de rede a_0 pode ser obtido a partir do coeficiente linear da reta ajustada onde se torna mínimo o erro cometido.

A **Figura 28** mostra o ajuste realizado para a obtenção dos parâmetros de rede. Para liga policristalina foi encontrado um valor de $a_0 = 5,867 \pm 0,003$ Å e para liga monocristalina foi encontrado um valor de $a_0 = 5,863 \pm 0,002$ Å, ambos referentes à superestrutura $L2_1$. Esses valores são bastante próximos aos encontrados na literatura [47, 55, 98] e a pequena diferença observada pode ser atribuída ao fato que em ligas do tipo solução sólida substitucional, a diferença na porcentagem atômica é acompanhada pela variação do volume da célula, Lei de Vegard, em virtude da diferença do tamanho dos átomos [42].

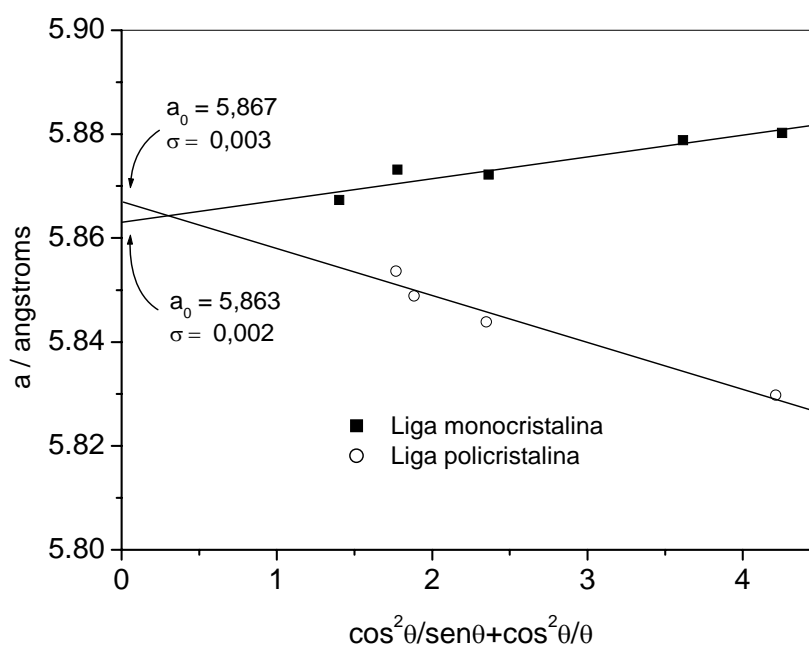


Figura 28. Ajuste realizado na obtenção do parâmetro de rede a_0 para as ligas monocristalina e policristalina de fase $\beta L2_1$.

A **Figura 29** mostra o arranjo atômico superficial baseado na estrutura interna de um monocristal de fase $\beta L2_1$, que pode ser encontrado na orientação do cristal na direção dos principais índices de Miller a) [100], b) [110] e c) [111]. É possível verificar uma variação tanto na composição média de cada camada quanto na distância entre os átomos na superfície. Observa-se para a família de planos {100} (**Figura 29** (a)) que as camadas se alternam entre uma camada rica em Zn e Al e uma camada rica em Cu; para a família de planos {110} (**Figura 29** (b)), verifica-se a presença de somente uma camada característica que mantém a composição média da liga; para o conjunto de planos {111} (**Figura 29** (c)), verifica-se a presença de uma camada rica em Zn, e uma outra camada rica em Al, que são intercaladas por uma camada rica em Cu. O arranjo atômico superficial para fase βB_2 é o mesmo, mas com as

esferas cinza representando probabilidades iguais de átomos de Zn, Al e Cu, e no cálculo das distâncias atômicas $a_{L2_1} = 2a_{B_2}$.

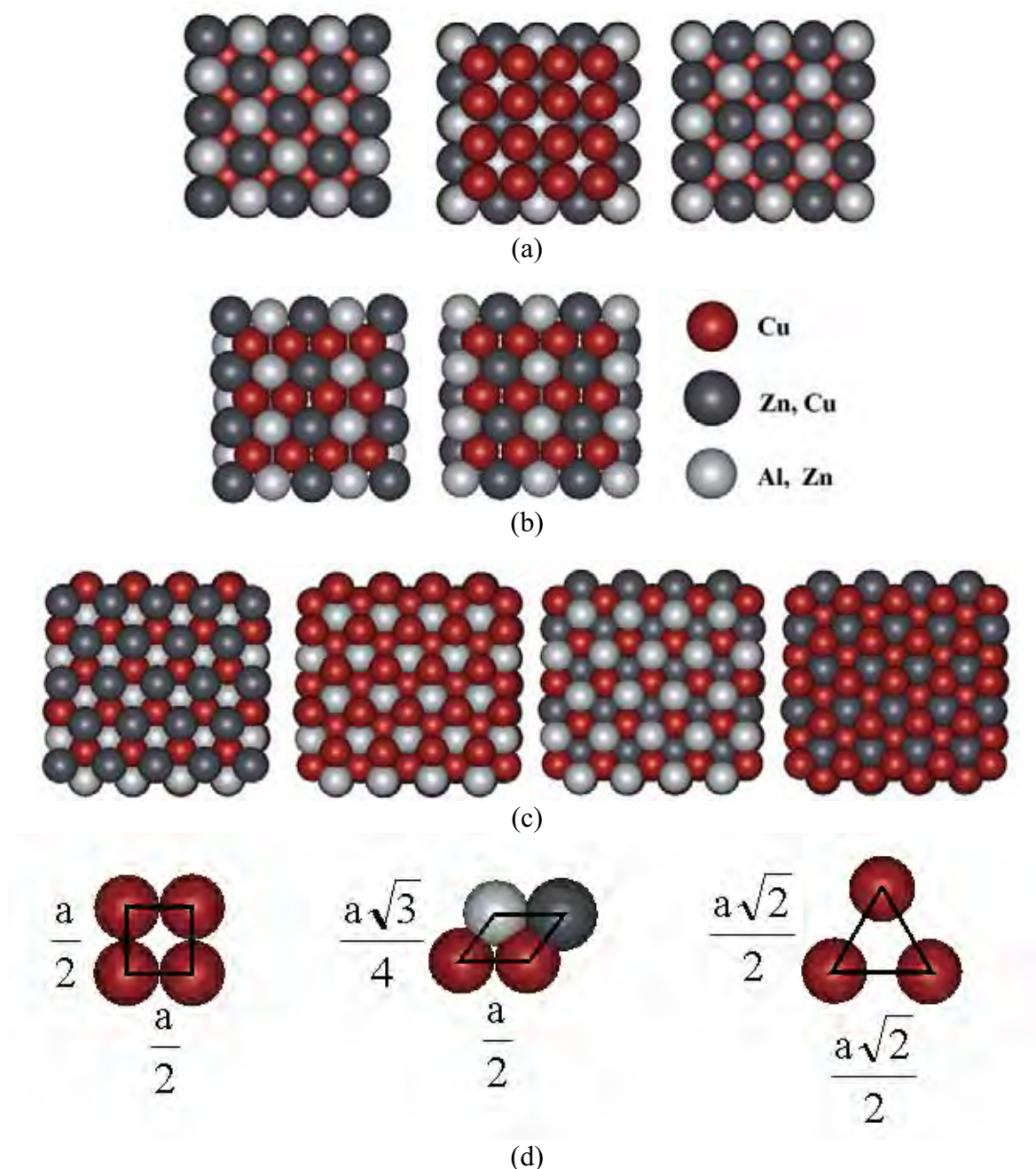


Figura 29. Representação do arranjo atômico superficial baseado na estrutura interna de um monocristal de liga de fase β $L2_1$, mostrando o conjunto de planos de baixos índices de Miller: a) $\{100\}$, b) $\{110\}$, c) $\{111\}$ e d) distâncias entre os átomos na superfície com $a_0 = 5,863 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Uma alteração da densidade atômica nos diferentes planos também é estimada; cerca de $11,64 \times 10^{14}$ átomos cm^{-2} para o conjunto de planos $\{100\}$, $13,44 \times 10^{14}$ átomos cm^{-2} para o conjunto de planos $\{110\}$ e $6,72 \times 10^{14}$ átomos cm^{-2} para o conjunto de planos $\{111\}$. O conhecimento da densidade atômica, ou seja, do grau de empacotamento, é interessante, pois na maioria dos metais à medida que aumenta o grau de empacotamento, diminui-se a energia de superfície, pois se diminui a oscilação da ligação na superfície livre. Esse é um dos principais fatores utilizados na explicação de mudanças na resistência à formação de pites e velocidades de dissolução em metais com diferentes orientações cristalográficas.

É importante salientar que se trata de um modelo idealizado baseado em informações obtidas da fase volume do material e que não necessariamente traduz o arranjo superficial, pois não leva em conta o efeito de relaxação dos átomos na superfície e nem mostra a extensão real do ordenamento. Além disso, esse modelo não leva em conta os diferentes tipos de defeitos como vacâncias, falha de empilhamento, deslocamentos, que são encontrados com frequência nesses materiais [10,62,63]. Entretanto, pode ser útil, auxiliando na análise dos dados eletroquímicos e de microscopia, como microscopia de forças atômicas, AFM.

4.5 - Determinação da orientação relativa dos grãos da liga policristalina de fase β por meio da técnica de retro-reflexão de Laüe

Conforme citado anteriormente as ligas de Cu-Zn-Al são conhecidas por apresentarem grãos relativamente grandes, podendo se observar grãos de tamanho na ordem de milímetros. Essa característica possibilitou obter informações individuais sobre alguns grãos da liga policristalina como a orientação cristalográfica relativa e dados eletroquímicos. A determinação da orientação dos grãos foi realizada por meio da técnica de retro-reflexão de Laüe, do mesmo modo que para os monocristais.

De maneira semelhante à realizada para os monocristais, os valores de γ e δ foram lidos com auxílio de uma carta de Greninger e projetados estereograficamente com o auxílio de um diagrama de Wulff. As principais zonas foram encontradas, assim como os eixos de zona. A **Tabela 11** mostra alguns ângulos importantes entre os principais pólos de baixos índices de Miller. Com exceção do ângulo de 90° cada um desses ângulos é característico entre dois pólos de baixos índices de Miller e a observação de um desses ângulos pode permitir a determinação dos demais bem como a indexação dos pólos de índices maiores.

Tabela 11. Valores de alguns ângulos importantes entre os principais pólos de baixos índices de Miller [42].

Pólos de baixo índice de Miller	Ângulos / °
$100^{\wedge}100$	90
$100^{\wedge}110$	45 ou 90
$100^{\wedge}111$	54,7
$110^{\wedge}110$	60 ou 90
$110^{\wedge}111$	35,3 ou 90
$111^{\wedge}111$	70,5 ou 109,5

Como exemplo, a **Figura 30** mostra a seqüência para a determinação da orientação do grão N° 18 (**Figura 32**). Foi encontrado um valor de 70,5 ° entre dois eixos de zona. De acordo com a **Tabela 11** esse ângulo é característico entre dois pólos 111; assim a posição de qualquer outro pólo pode ser encontrada por meio de relações angulares e comparação com a projeção padrão [42]. A **Figura 31** mostra os filmes obtidos para os demais grãos com cerca de 40 minutos de exposição.

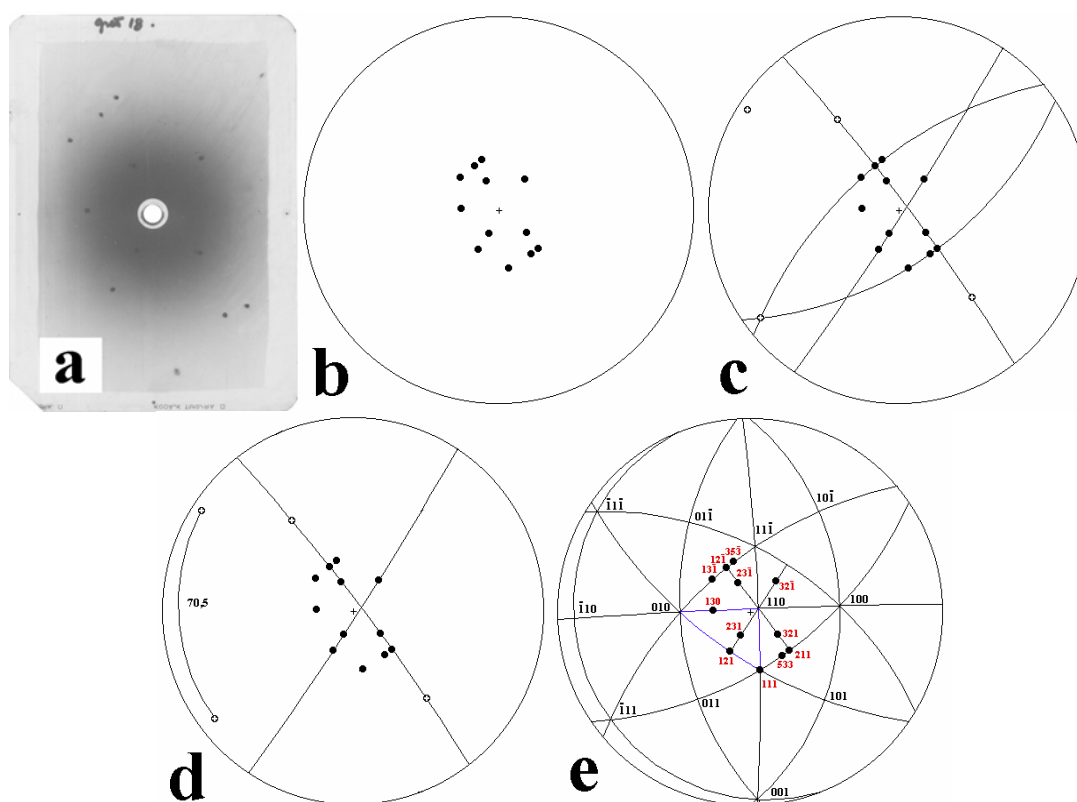


Figura 30. Determinação da orientação dos grãos da liga policristalina: a) figura de Laüe para o grão N° 18, b) projeção dos *spots* de difração, c) principais zonas e eixos de zona encontrados, d) ângulo de 70,5 ° encontrado referente a dois pólos 111 e e) determinação da orientação e demais pólos.

A orientação do grão é indicada pela direção do plano que aponta para o centro do filme e, conseqüentemente, no centro da projeção estereográfica. Dessa forma, em muitos casos se trata de um plano complexo de alto índice de Miller. Em virtude da simetria cúbica, a projeção estereográfica pode ser dividida em 24 triângulos similares e equivalentes, cada um tendo $\{100\}$, $\{110\}$ e $\{111\}$ em seus vértices. Dessa forma a orientação é mais bem indicada pelos ângulos ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} referentes à inclinação do plano em relação aos planos de baixos índices de Miller (100), (110) e (111), respectivamente. A **Tabela 12** mostra os valores de ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} encontrados para diversos grãos e que foram projetados em um triângulo fundamental mostrado na **Figura 32**.

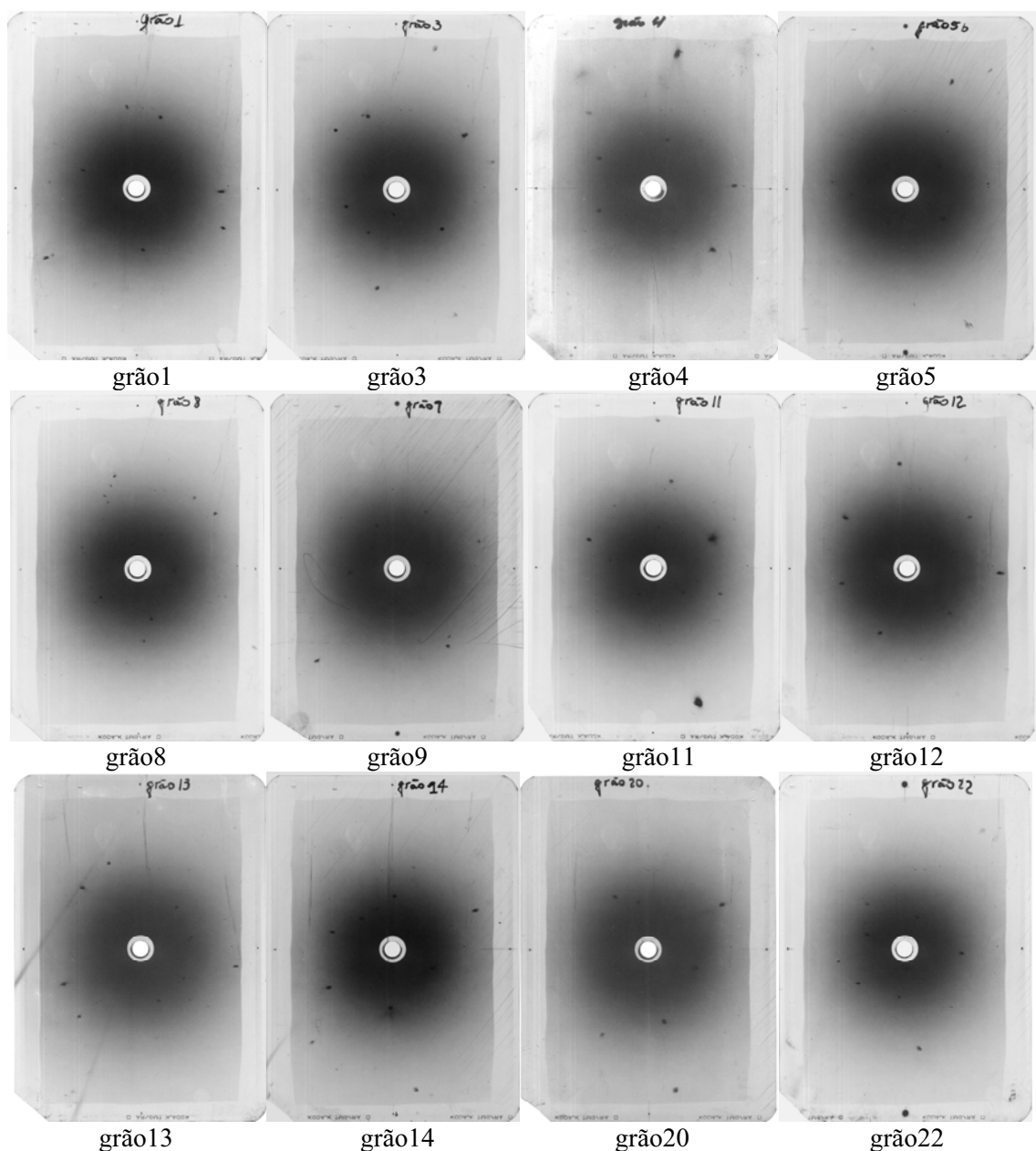


Figura 31. Filmes obtidos por retro-reflexão de Laüe para alguns grãos da liga policristalina, durante 40 minutos de exposição aos raios-X.

A **Figura 33** mostra a representação gráfica da posição dos diversos cristais na liga policristalina. Espera-se a presença de maior número de degraus nos grãos 3, 4, 9 e 14, pois aumenta seu número à medida que a orientação se afasta dos planos de baixos índices de Miller [64]. Observa-se também que a maioria dos grãos situa-se nas proximidades da direção [110], sugerindo que a amostra possui textura. Textura é a distribuição de orientações cristalográficas de uma amostra. Uma amostra em que estas orientações são completamente randômicas é dita não ter textura. Ou seja, as orientações cristalográficas não são randômicas, ou seja, não há uma distribuição cristalográfica completamente aleatória dos grãos, então a amostra tem uma textura. Isso pode ocorrer durante a transição sólido - líquido. Algumas facetas do cristal (muitas vezes de planos de empacotamento denso) crescem mais rapidamente que outras e esses cristais competem quanto à direção de crescimento com os cristais de outras orientações [65]. Segundo a literatura [66], a austenita (fase β) em policristais de ligas de Cu-Zn-Al apresenta textura de fibra na direção [110]. O conhecimento da textura em policristais de ligas que possuem efeito memória de forma, como as de Cu-Zn-Al, é de grande importância, pois está intimamente ligada à plasticidade da transformação de fase, devido ao monocristal correspondente (martensita) ser fortemente anisotrópico.

Tabela 12. Valores dos ângulos ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} para diferentes grãos da liga Cu-Zn-Al policristalina.

Grão N°	ρ_{100} / grau	ρ_{110} / grau	ρ_{111} / grau
1	12	33	48
3	27	19	36
4	24	22	35
5	18	32	36
8	37	14	27
9	28	19	36
11	40	12	26
12	43	7	29
13	40	7	36
14	23	22	40
18	41	5	32
20	40	10	30
22	46	8	27

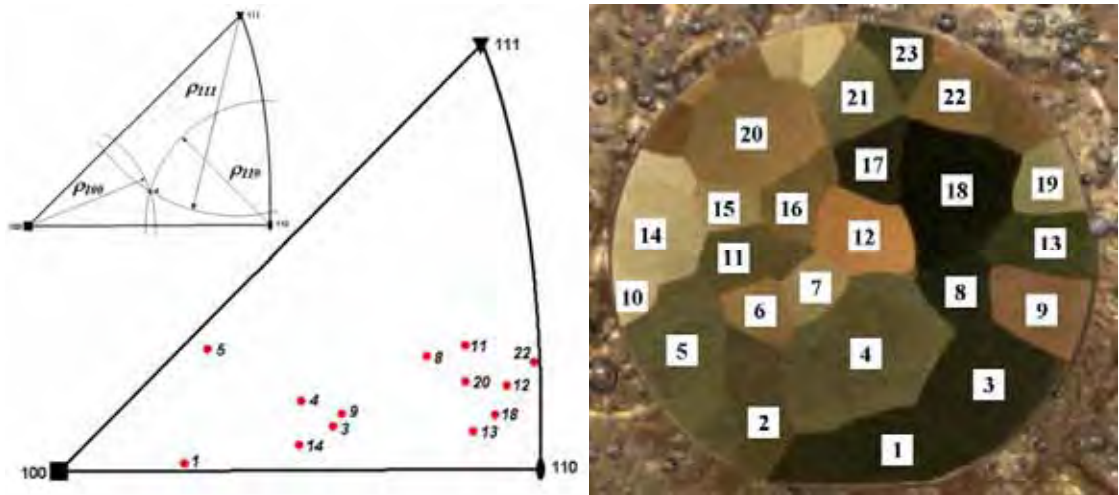


Figura 32. Triângulo fundamental indicando a orientação de alguns grãos da liga policristalina (ao lado).

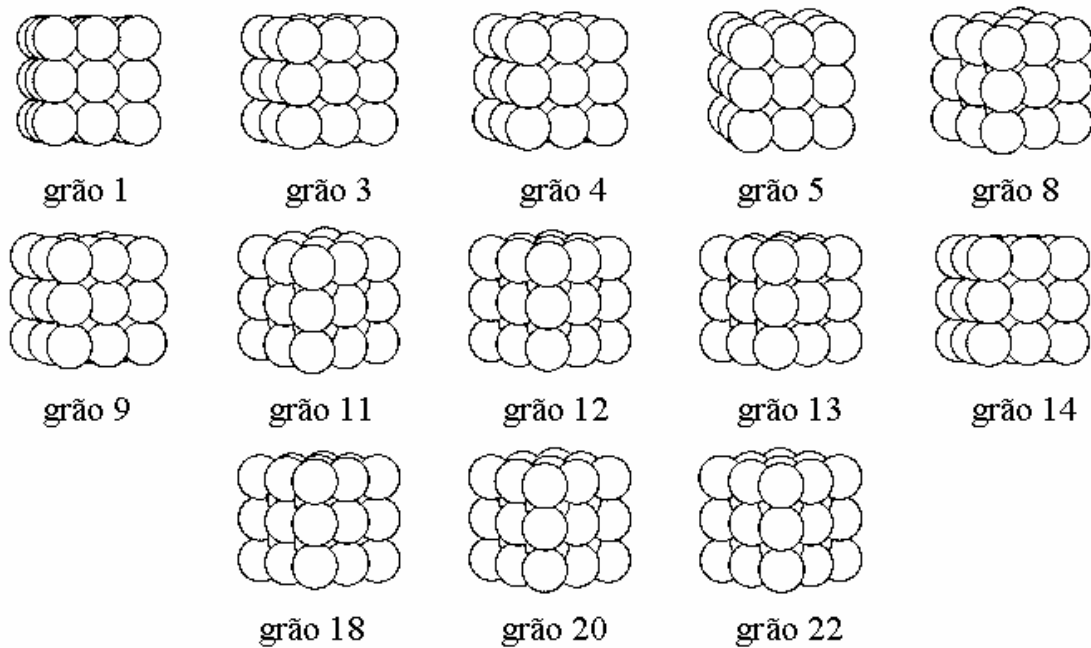


Figura 33. Representação gráfica da posição dos diversos grãos (cristais) na liga policristalina.

4.6 - Caracterização por Microscopias Óptica (MO), Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).

Quando da obtenção das micrografias óptica e eletrônica para a liga monocristalina de Cu-Zn-Al observou-se a necessidade do preparo de uma superfície especular, caso contrário os riscos remanescentes na superfície funcionavam como ponto de ataque preferencial, dificultando a revelação da microestrutura. Diversas maneiras de preparação da superfície foram experimentadas. O melhor método encontrado foi o desbaste mecânico utilizando lixas na ordem decrescente de granulometria 320, 600 e 1500 além do polimento final com suspensão de diamante de 6 μm e alumina de 0,3 μm . Verificou-se também que mesmo após um polimento especular o ataque químico sobre a superfície do eletrodo monocristalino nem sempre ocorria de maneira isotrópica, pois revelava riscos de lixas precedentes que não eram observados após o polimento final (especular). Possivelmente, durante o desbaste do eletrodo ocorrem deformações na superfície que continuam existindo mesmo após o polimento especular, que atuam como regiões ativas ao ataque químico. Para confirmar essa hipótese realizou-se o desbaste da superfície do eletrodo monocristalino com lixa 320 e em seguida realizou-se o polimento com suspensão de diamante (6 μm) e polimento com suspensão de alumina (0,3 μm) até alcançar superfície especular. Após o processo de polimento realizou-se o ataque progressivo (diferentes tempos de ataque) da superfície com solução de cloreto férrico em meio alcoólico. Algumas micrografias ópticas obtidas após esses experimentos são mostradas na **Figura 34**. Observa-se que mesmo após o polimento especular (**Figura 34 em 0s**) o ataque químico ocorre de maneira preferencial em regiões que foram deformadas pela lixa 320 e pelo polimento com suspensão de diamante. Essa observação mostra a importância do processo de preparação da superfície em monocristais de ligas, pois esse pode alterar de maneira significativa a reatividade da superfície frente ao eletrólito. Uma maneira encontrada para diminuir a espessura da camada deformada foi realizar o desbaste em ordem decrescente de granulometria 320, 600 e 1500 além do polimento com suspensão de diamante (6 μm) e com suspensão de alumina (0,3 μm). O aspecto mais importante foi verificar que após esse procedimento, um ataque químico volta a revelar os riscos das lixas anteriores. Então, após o polimento especular com suspensão de alumina realizou-se o ataque químico em toda superfície do monocristal revelando os riscos de lixas precedentes. Em seguida realizou-se novamente o polimento, mas dessa vez apenas com suspensão de alumina (0,3 μm) de modo a obter uma superfície metálica brilhante; seguiu-se outro ataque químico e polimento em

alumina. Esse processo foi repetido várias vezes (cerca de oito vezes) e com isso não foram mais observados os riscos. Esse procedimento possibilitou que o ataque químico ocorresse de maneira mais ou menos isotrópica em toda a extensão da superfície. A **Figura 35** mostra uma micrografia óptica obtida para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β após preparação da superfície pelo método descrito acima e ataque com solução de cloreto férrico em meio alcoólico por 180 s. Esse método utilizado na preparação da superfície facilitou a visualização dos pites cristalográficos conforme mostra a micrografia óptica. Os pites apresentaram-se mais bem definidos e individualmente alinhados numa determinada direção. Procedimento semelhante tem sido adotado por Mallaria et al. [67], que obteve um bom resultado na preparação de superfícies de ligas de Cu-Zn-Al monocristalinas. Esse processo de preparação da superfície foi utilizado também antes do eletropolimento, pois restringe a

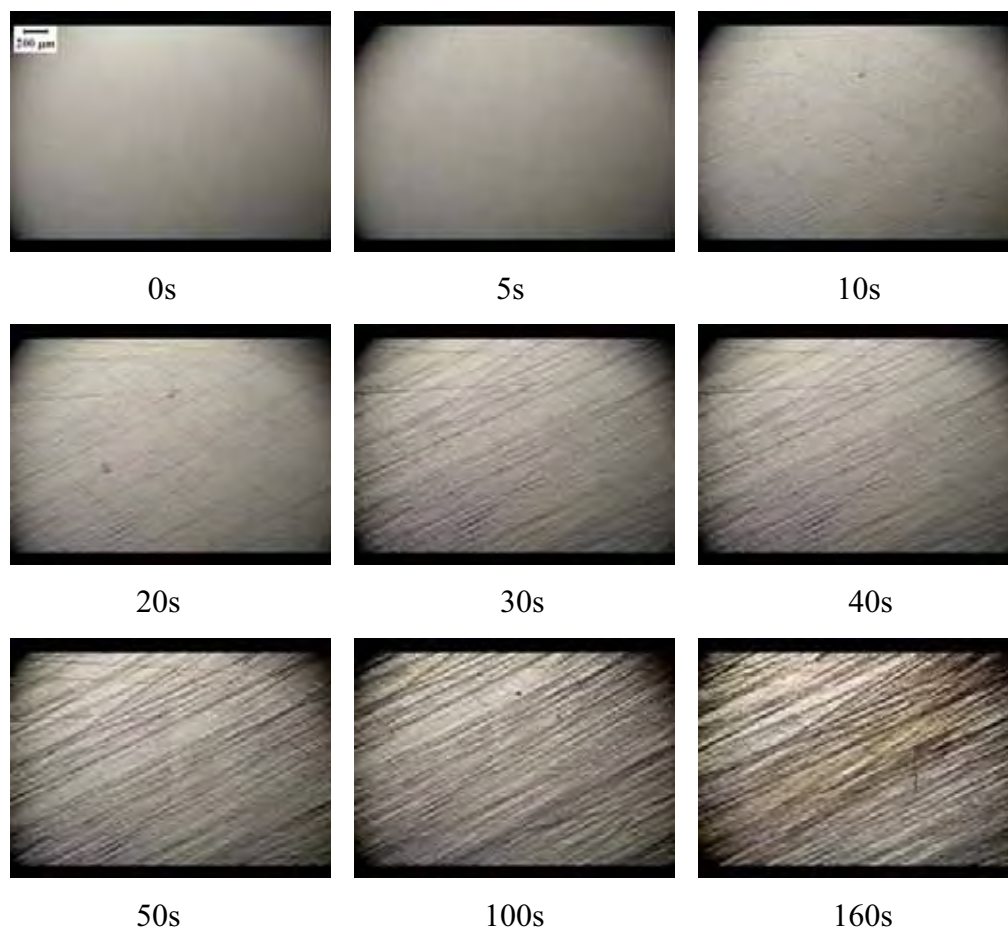


Figura 34. Micrografias ópticas obtidas para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β após o desbaste com lixa 320 e polimento com suspensão de diamante ($6 \mu\text{m}$) e alumina ($0,3 \mu\text{m}$) em diversos tempos de ataque com solução de cloreto de ferro em meio alcoólico.

camada a ser polida eletroquimicamente porque diminui as imperfeições que deveriam ser removidas no polimento eletrolítico, o tempo e, portanto, o grau de enriquecimento de um ou outro elemento na superfície da liga.

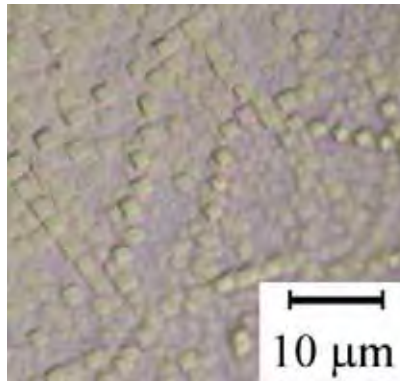


Figura 35. Micrografia óptica obtida para o monocristal da liga de Cu-Zn-Al de fase β após polimento e ataque com solução de cloreto férrico em meio alcoólico por 180 s.

A **Figura 36** mostra os espectros de EDX geral na magnificação de 500x para a liga monocristalina. A energia característica dos picos observados permite confirmar a presença dos elementos Cu, Zn e Al.

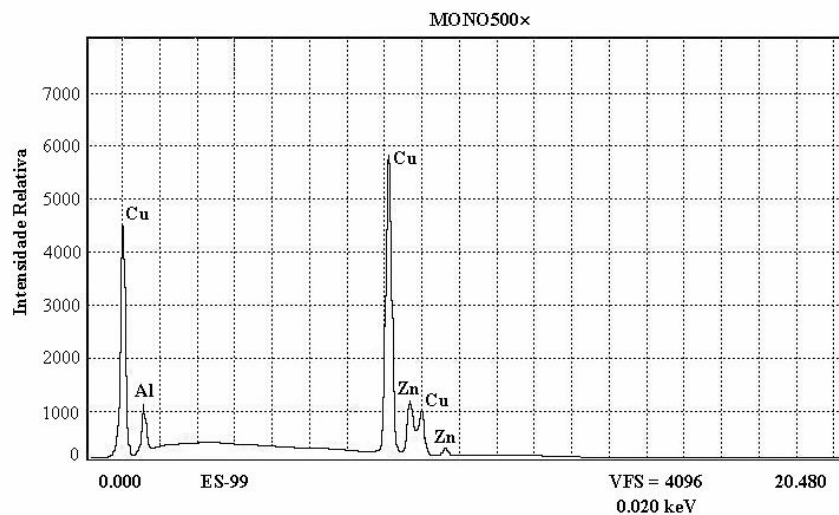


Figura 36. Espectro de EDX geral obtido para a liga monocristalina orientada em (100), após 10 s de ataque com cloreto férrico alcoólico.

Para a liga monocristalina, após 10 s de ataque com cloreto férrico alcoólico, foram obtidos os mapas de distribuição dos elementos (**Figura 37**): a) Cu, b) Zn, c) Al. A **Figura 37d** mostra uma micrografia da região onde foram obtidos os espectros de EDX e mapas. Os elementos Zn e Al estão distribuídos homogeneamente na matriz do cobre.

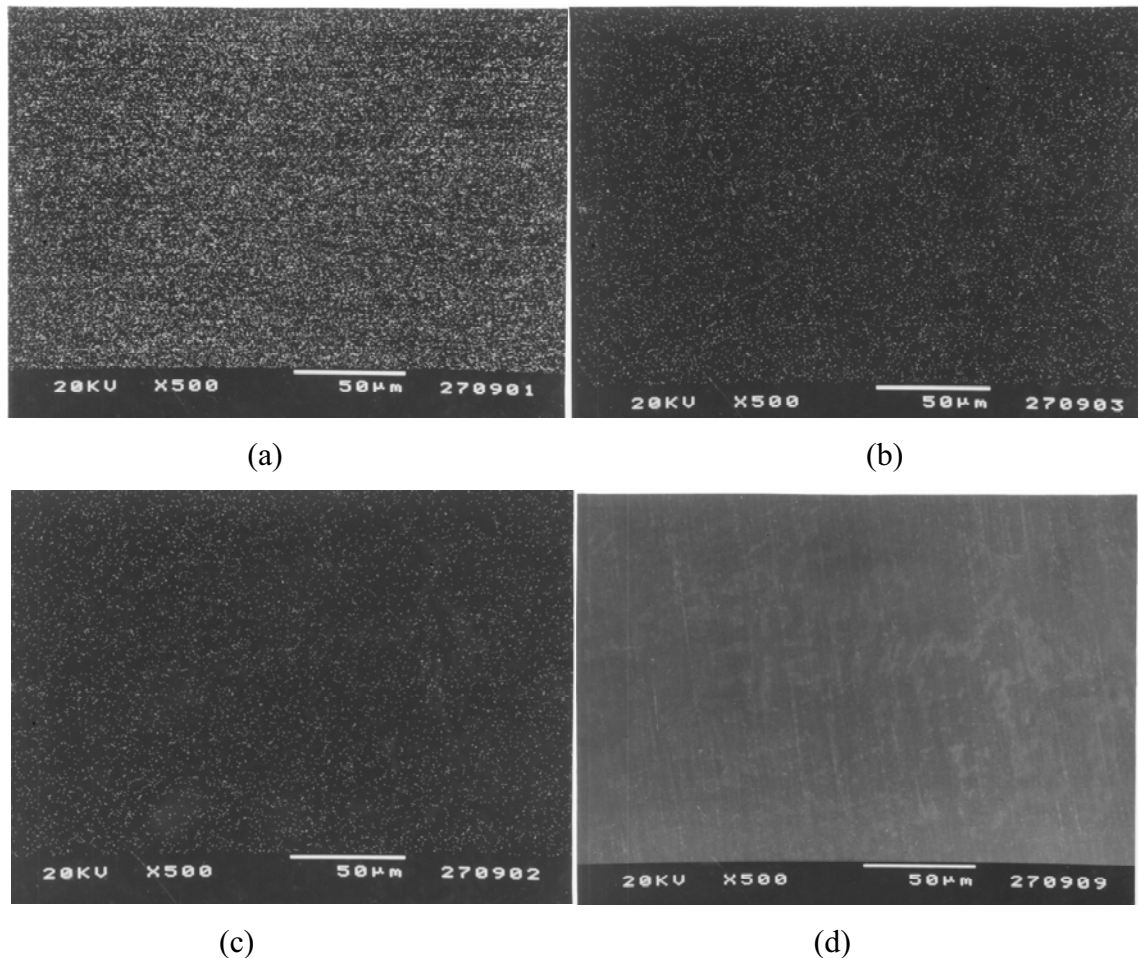


Figura 37. Mapas de distribuição dos elementos para liga monocristalina orientada no plano (100): a) Cu, b) Zn, c) Al e d) micrografia com magnificação de 500x obtida no SEM, modo SEI mostrando a região onde foram realizados os espectros de EDX e mapas de distribuição dos elementos.

A **Figura 38** mostra micrografias ópticas obtidas para liga policristalina em: a) 35x e b) 120x. É possível verificar a presença de grãos característicos da fase β . As lamelas características da fase martensítica não foram observadas em nenhum grão, pois, segundo a literatura [57], existe a possibilidade da obtenção de uma mistura entre as estruturas martensítica e fase β na liga policristalina. Observa-se também que cada grão é facilmente distinguido por suas diferentes cores que estão no intervalo entre rosa e azul, incluindo o branco e o preto. Essa coloração sugere a presença de pleocroísmo. O pleocroísmo é uma

propriedade óptica de uma espécie anisotrópica que apresenta a absorção da radiação de diferentes comprimentos de onda segundo direções cristalográficas diferentes, resultando em mudanças de cor ao se girar a espécie em diferentes eixos. O pleocroísmo é uma característica, muitas vezes, distintiva para a classificação dos tipos de minerais. Ele é mais bem evidenciado em lâminas delgadas examinadas em microscópio petrográfico de luz polarizada transmitida que permite, inclusive, relacionar as cores de pleocroísmo com os eixos cristalográficos do mineral. Assim, ele parece ser fortemente ligado à estrutura do cristal. Por exemplo, muitos cristais hexagonais podem mostrar duas cores, mas não mais que isso. Cristais triclinícos podem mostrar muito mais que três cores, enquanto cristais cúbicos apresentam normalmente apenas uma cor.

Observando a liga policristalina no microscópio petrográfico de luz polarizada com platina rotativa, sem ser submetida a ataque químico, observou-se apenas uma cor, como era esperado porque essa liga metálica pertence ao sistema cúbico. Após o ataque químico foram observados grãos com diferentes cores. Girando a platina gradativamente verificou-se que os grãos passavam a apresentar uma mudança da cor para o preto (extinção) e que essa mudança ocorria em ângulos diferentes para cada grão. Isso sugere a presença de uma fina camada anisotrópica sobre a superfície do grão, formada após o ataque químico, provavelmente óxidos e ou hidróxidos dos elementos da liga. Além disso, o filme pode estar associado ao grão (substrato) por uma relação epitaxial.

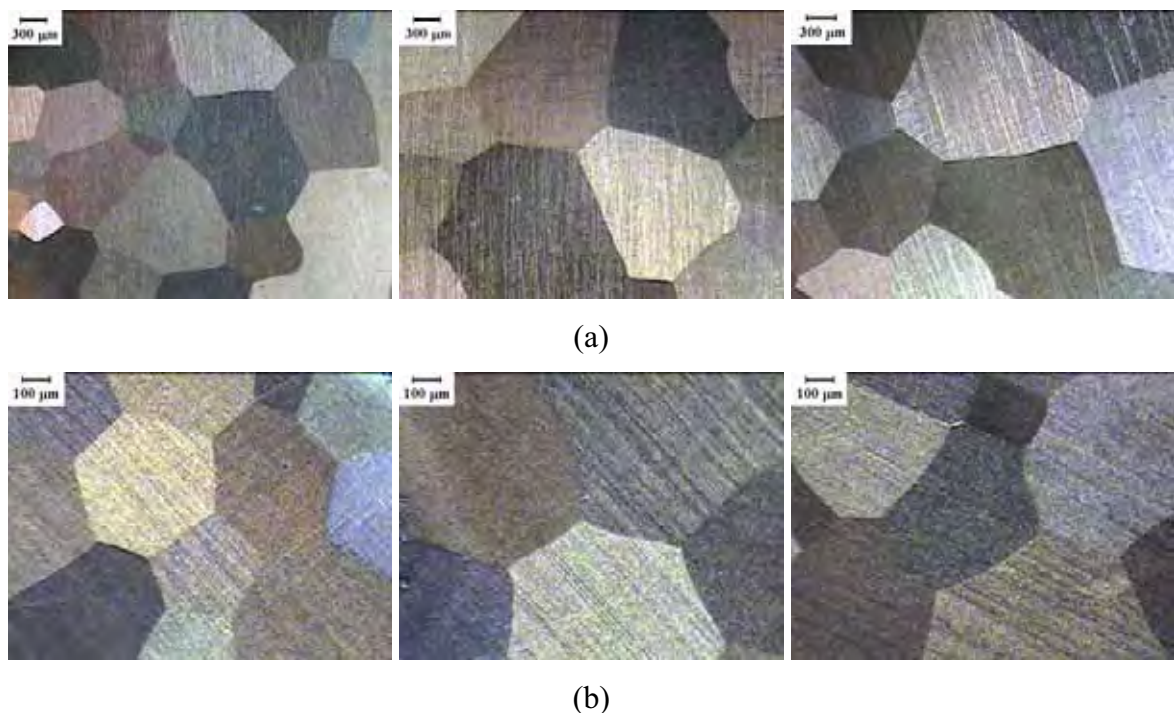


Figura 38. Micrografias ópticas obtidas com magnificações de: a) 35x e b) 120x após ataque químico com solução de cloreto férrico em meio alcoólico por 10 s.

Em virtude das diferenças encontradas entre os grãos da fase β foram obtidas micrografias na região de intersecção dos grãos em uma magnificação de 1000x (MO) (**Figura 39**) e 10000x (SEI) (**Figura 40**). Diferenças como ataque químico mais pronunciado e ataque químico mais homogêneo em um grão do que em outro são verificadas nessas micrografias. Essas características são evidências de que as propriedades eletroquímicas nessas ligas serão dependentes da orientação cristalográfica do grão, como seria de se esperar. Foi observada também a presença de pites cristalográficos em magnificação igual a 10000x (**Figura 40**), mas esses não exibiram uma forma geométrica bem definida em virtude dos grãos não estarem orientados em planos de baixo índice de Miller como (100), (110) e (111).

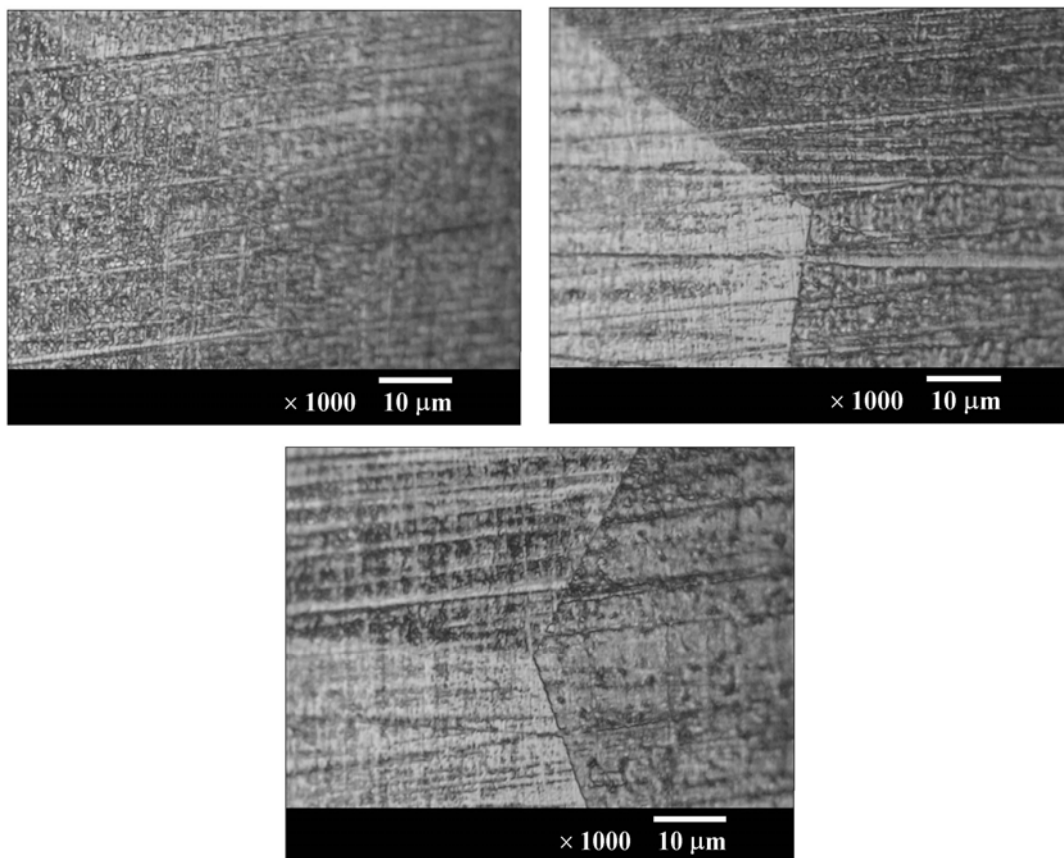


Figura 39. Micrografias ópticas com magnificação de 1000x na região de contorno de grão obtidas após ataque da superfície da liga policristalina com solução de cloreto férrico em meio alcoólico durante 10 s.

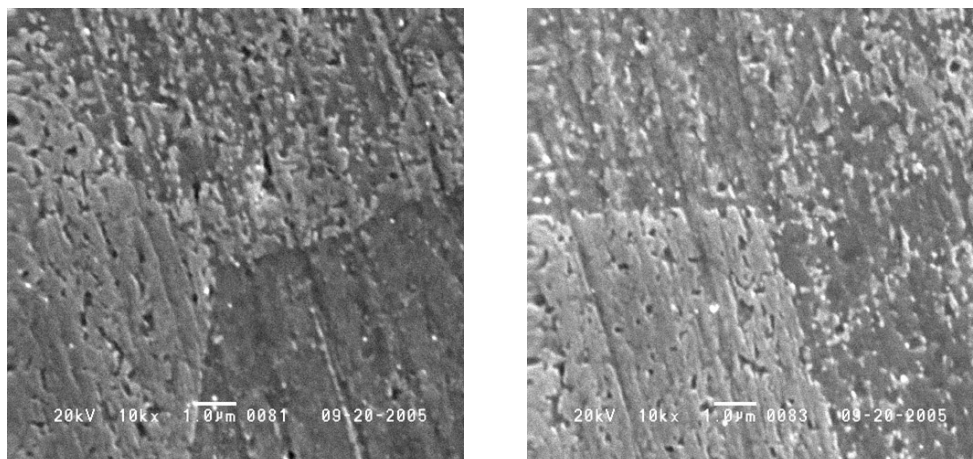


Figura 40. Micrografias (SEI) obtidas com magnificação de 10000x para liga policristalina após ataque químico com cloreto férrico em meio alcoólico por 10 s.

Na **Figura 41** mostra-se os espectros de EDX geral para liga policristalina com magnificação de 500x. A energia característica dos picos observados permite confirmar a presença dos elementos da liga Cu, Zn e Al. A comparação entre as intensidades dos picos do EDX para liga monocristalina e policristalina mostra que a concentração dos elementos nessas duas ligas é aproximadamente a mesma, estando de acordo com os dados obtidos pela análise química por espectrometria de absorção atômica (AAS).

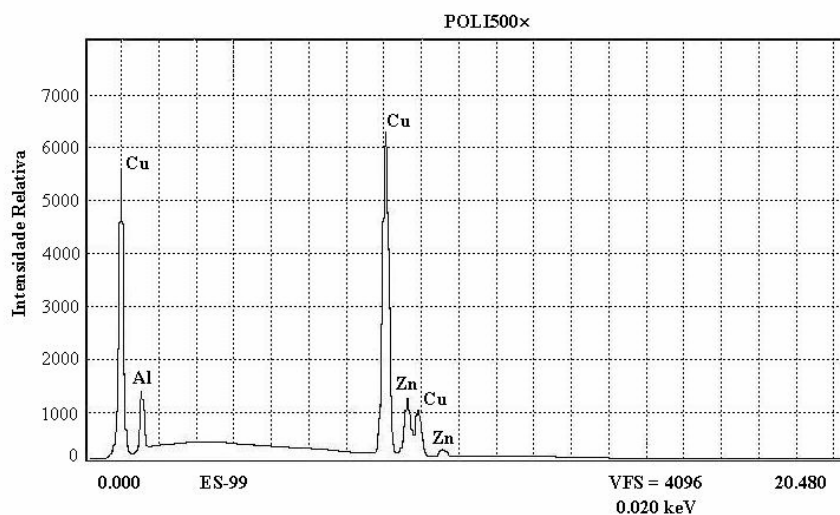


Figura 41. Espectro de EDX geral obtido para a liga policristalina, após 10 s de ataque com cloreto férrico alcoólico.

A **Figura 42** mostra os mapas de distribuição dos elementos e a micrografia da região onde foram obtidos para a liga policristalina, após 10 s de ataque com cloreto férrico alcoólico.

Os elementos Zn e Al estão distribuídos homogeneamente na matriz do cobre, conforme também observado para a liga monocristalina. O contorno de grão não influenciou no perfil da distribuição dos elementos.

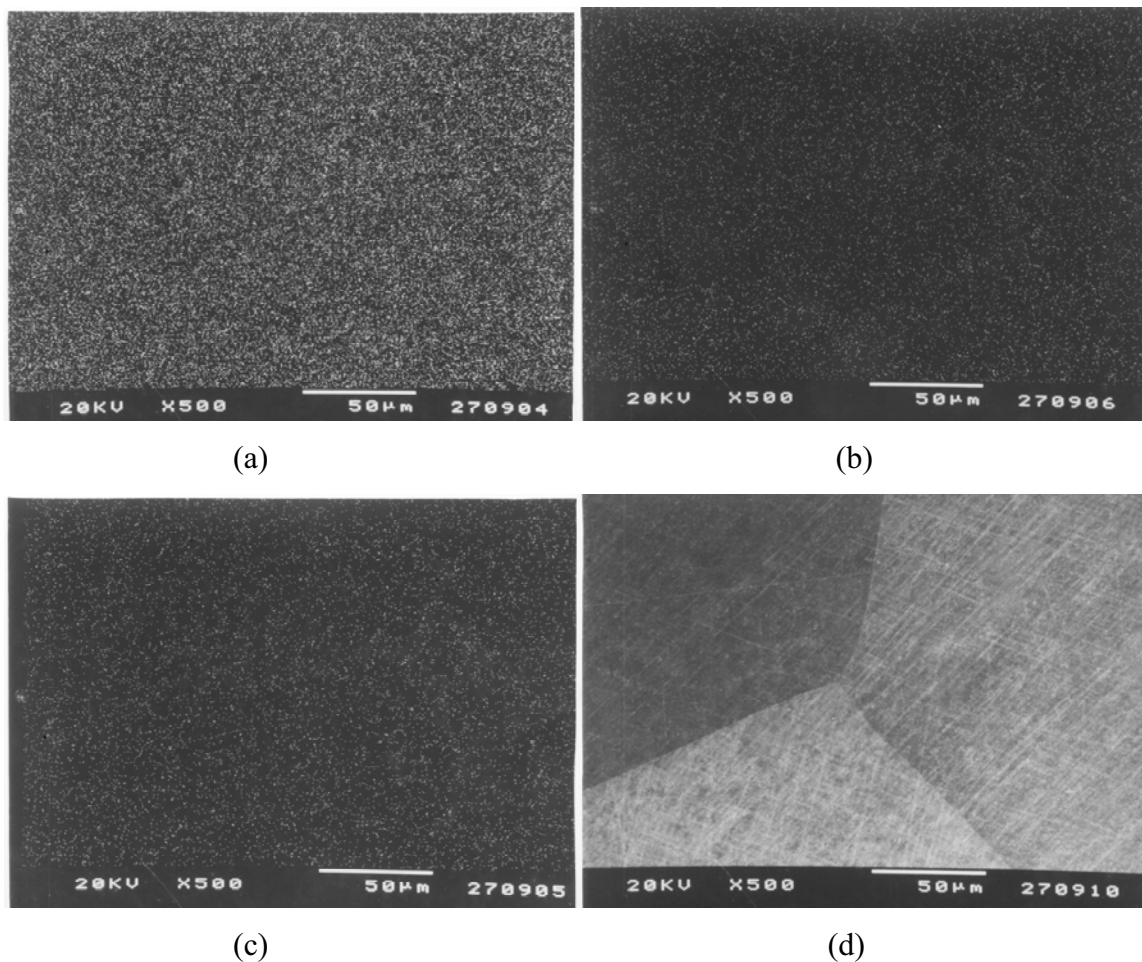


Figura 42. Mapa de distribuição dos elementos para liga policristalina: a) Cu, b) Zn, c) Al e d) micrografia SEM com magnificação de 500x obtida na mesma região onde foram realizados os espectros de EDX e mapas de distribuição dos elementos.

4.7 - Estudo da morfologia dos pites cristalográficos

A superfície da liga monocristalina submetida ao ataque com solução de cloreto férrico durante 180 s foi examinada ao microscópio eletrônico de varredura no modo SEI não tendo sido observado nenhum contorno de grão, confirmando a presença de apenas um único cristal. Em magnificações superiores a 2000x observaram-se figuras na forma de quadrados na superfície do monocristal (**Figura 43**). A orientação cristalográfica define o sentido e a velocidade do processo de dissolução na superfície de cristais. Assim, em diferentes orientações cristalográficas a “morfologia do pite cristalográfico” reflete a simetria quaternária (quadrado), ternária (triângulo) e binária (retângulo) do sistema cúbico, que corresponde aos planos (100), (111) e (110), respectivamente [68]. A presença de figuras geométricas na forma de quadrados durante a observação dos pites cristalográficos também corroborou a presença da fase β orientada no plano (100).

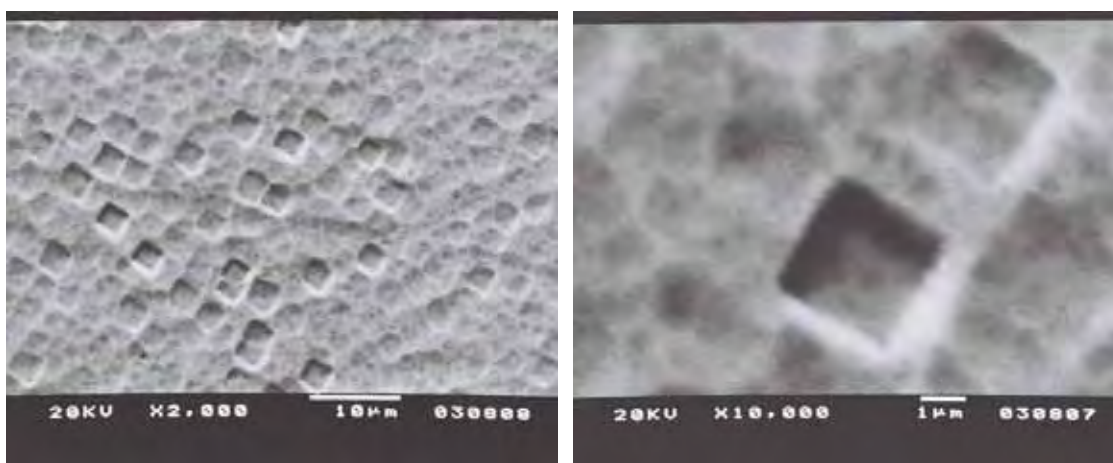


Figura 43. Imagens SEM obtidas no modo SEI para o monocristal da liga de Cu-Zn-Al de fase β orientado no plano (100) após ataque com solução de cloreto férrico em meio alcoólico durante 180 s.

Além da forma quadrada dos pites cristalográficos, também foi observado que eles se apresentam orientados e alinhados, mantendo a mesma orientação por toda a superfície do monocristal submetida ao ataque químico. Com o propósito de determinar a orientação dos pites cristalográficos na liga (matriz), o monocristal foi marcado com auxílio de um microscópio óptico e alinhado ao goniômetro antes de ser submetido à retro-reflexão de Laüé. A **Figura 44a** mostra a figura de retro-reflexão de Laüé obtida após 15 minutos de exposição ao feixe de raios-X. Com o auxílio da indexação realizada para o monocristal orientado no plano (100), mostrada na **Figura 23**, concluiu-se que os pites cristalográficos na forma de

quadrados obtidos para o monocristal orientado no plano (100) exibem as arestas voltadas para as direções $\langle 100 \rangle$ e os vértices voltados para as direções $\langle 110 \rangle$, conforme mostra a **Figura 44b**.

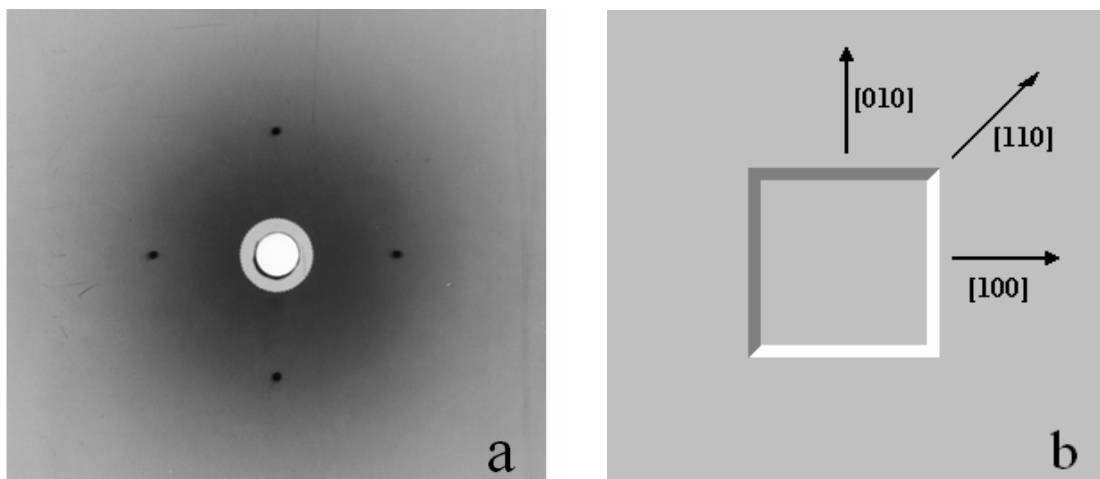


Figura 44. Determinação da orientação do pite cristalográfico: a) imagem do filme mostrando a figura de retro-reflexão de Laue obtida após alinhamento dos pites ao goniômetro, b) modelo do pite mostrando as direções cristalográficas.

Esse tipo de morfologia é a mais comum em metais do sistema cúbico centrado na face, mas também são possíveis pites com os lados paralelos às direções $\langle 110 \rangle$. De acordo com a morfologia do pite, a seqüência mais provável de remoção de átomos durante o ataque químico é a representada na **Figura 45** [68].

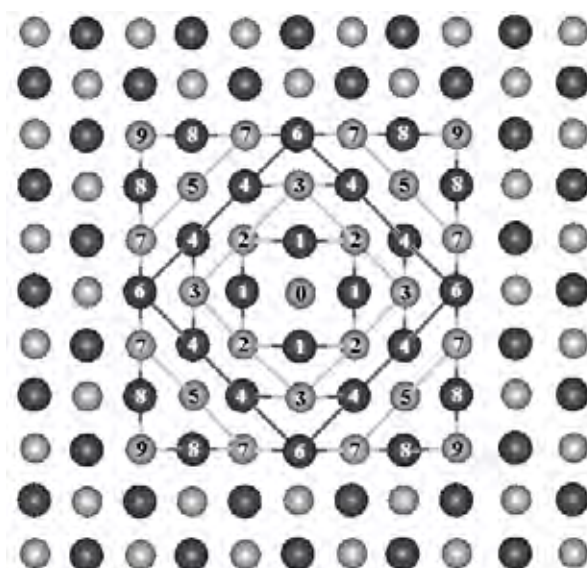
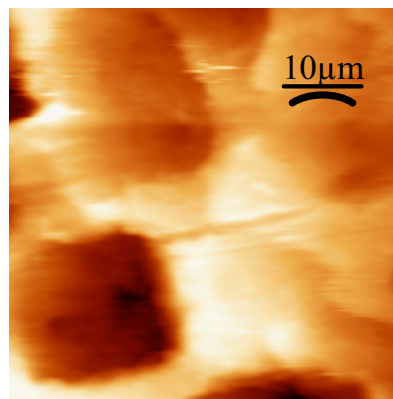
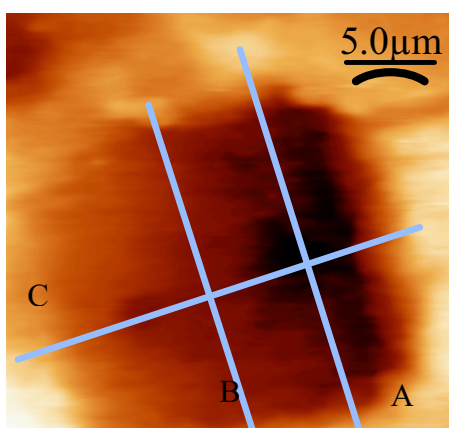


Figura 45. Representação da seqüência mais provável de remoção dos átomos na superfície do monocristal orientado no plano (100) [68]. Esfera cinza escuro representa átomo de Zn ou Cu e esfera cinza claro átomo de Al ou Zn.

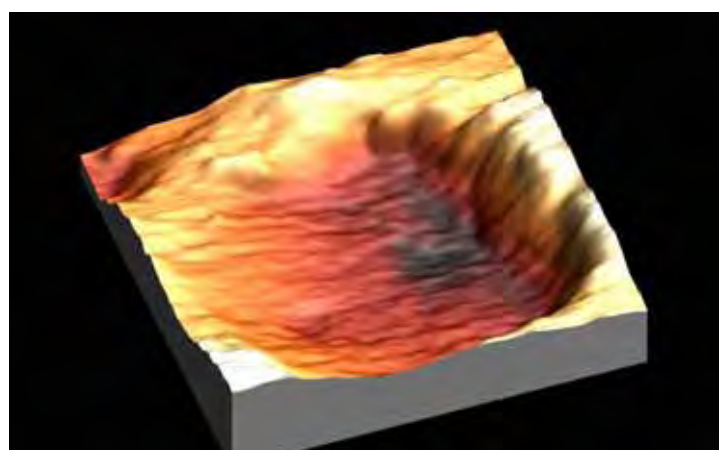
A **Figura 46** mostra as imagens obtidas por meio do microscópio de forças atômicas, no modo de contato, para o monocristal orientado no plano (100) após 180 s de ataque químico com a solução alcoólica de cloreto férrico. Como esperado, observam-se pites cristalográficos na forma de quadrado com cerca de 20 μm de arestas e 4 μm de profundidade. Prosseguindo a varredura na região interna do pite **Figura 47** verificou-se a presença de uma estrutura granular constituída por pequenos blocos e depressões na forma de quadrados e retângulos que chegam a 700 nm de comprimento por 700 nm de altura e seguem a mesma orientação do pite. Para explicar esse fato duas possibilidades foram sugeridas. Os blocos podem ser produtos de corrosão ou essa estrutura deve-se ao resultado da seqüência de retirada de material durante o ataque químico. Para confirmar uma dessas possibilidades realizou-se um mapa dos elementos de liga na região interna do pite cristalográfico, conforme mostrado na **Figura 48**.



(a)



(b)



(c)

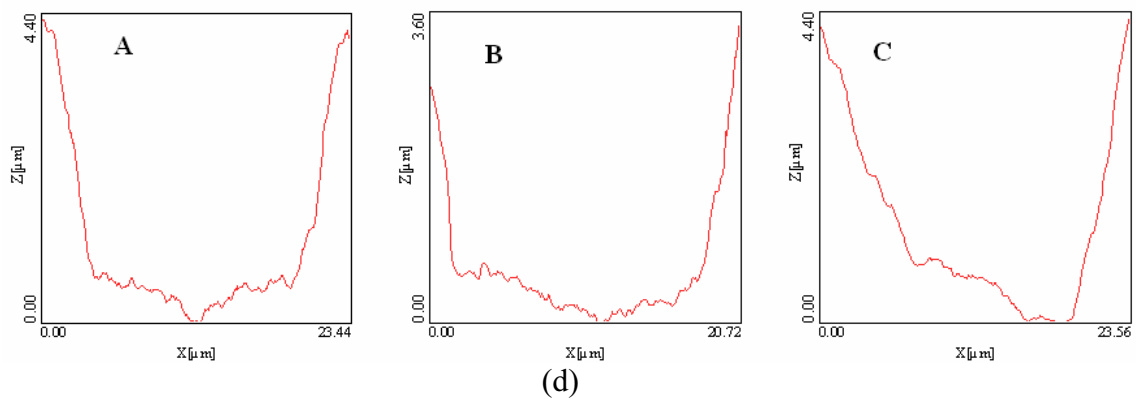
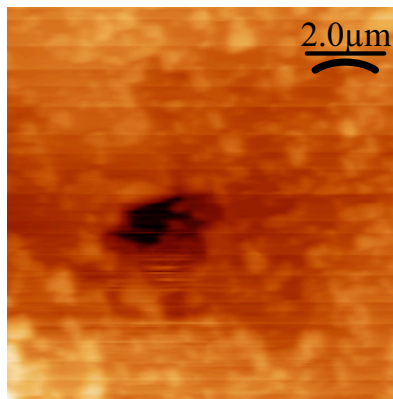
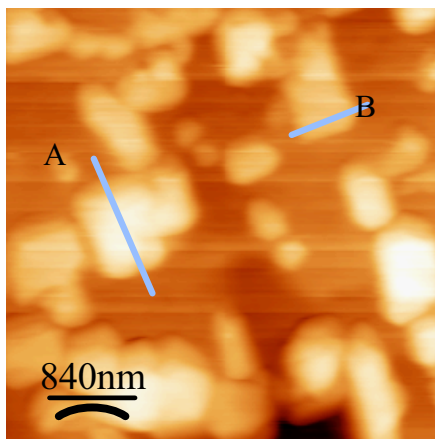


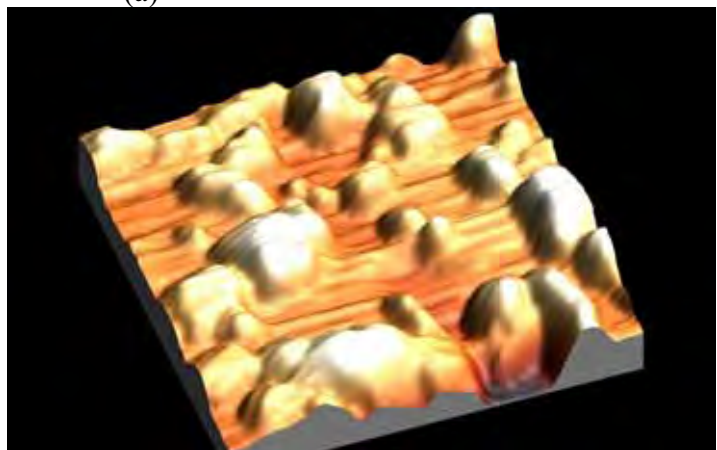
Figura 46. Imagens AFM obtidas no modo de contato para o monocristal orientado no plano (100) após 180 s de ataque com solução contendo íons férricos: (a) na região da liga contendo os pites, (b) ampliação da varredura em um único pite, (c) imagem 3D do pite na região ampliada e d) medidas topográficas realizadas na região ampliada.



(a)



(b)



(c)

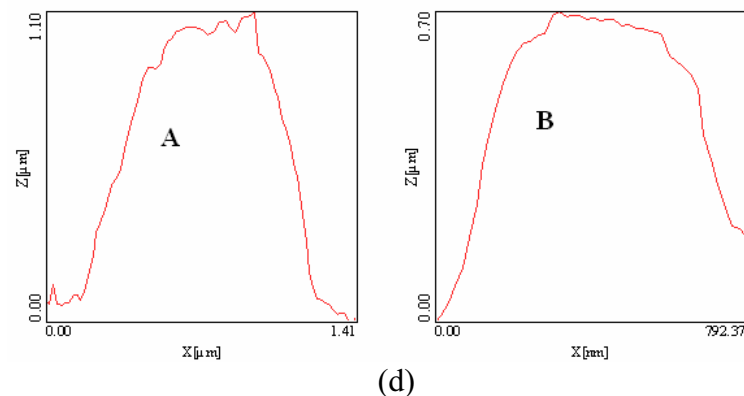


Figura 47. Imagens AFM obtidas no modo de contato para o monocristal orientado no plano (100) após 180 segundos de ataque com solução contendo íons férricos: (a) na região interna do pite cristalográfico, (b) ampliação da varredura, (c) imagem 3D na região ampliada e (d) medidas topográficas realizadas na região ampliada.

Analisando o mapa dos elementos é possível sugerir uma distribuição uniforme dos elementos da liga, o que diminui muito a possibilidade de se tratar de algum produto de corrosão. Assim, é possível sugerir que a estrutura observada deve-se ao resultado da seqüência de retirada de material durante o ataque químico, sendo que este ataque dentro do pite cristalográfico promove a formação de inúmeros sítios de nucleação de vacâncias e a partir deles segue a dissolução do cristal; por isso não é exibida uma superfície plana. A observação da estrutura interna dos pites cristalográficos é difícil mesmo com técnicas apuradas como SEM, mas é realizada com considerável facilidade utilizando a técnica de AFM. A grande maioria dos estudos da morfologia de pites cristalográficos data da década de 50 e informações recentes a respeito não foram encontradas na literatura, a não ser estudos sobre forma, tamanho e distribuição de pites em ligas de alumínio.

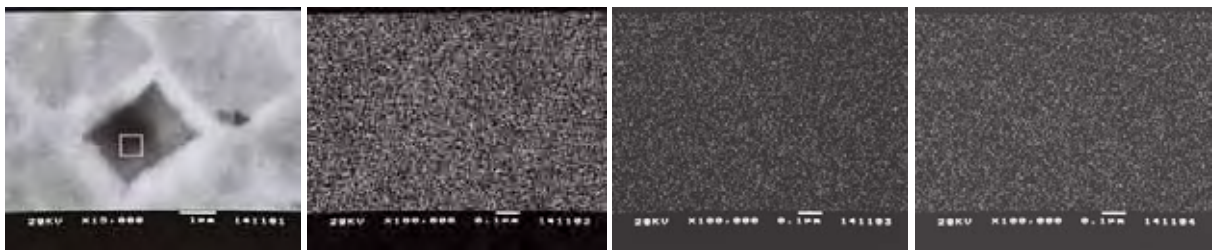


Figura 48. Mapas dos elementos de liga para o monocristal orientado no plano (100) após 180 segundos de ataque químico: a) imagem SEM do pite cristalográfico mostrando a região onde foram obtidos os mapas de distribuição dos elementos: b) Cu, c) Zn e d) Al.

4.8 – Estudos eletroquímicos

4.8.1 - Potenciais em circuito aberto, Eoc: Metais puros

As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas com o objetivo de estudar a estabilidade dos sistemas no meio empregado e na ausência de campo elétrico aplicado. Inicialmente as medidas foram realizadas para os metais puros Cu, Zn e Al com o objetivo de obter informações sobre o comportamento químico em solução de tampão bórico/borato (pH 8,4) e compará-los aos das ligas em condições similares.

Na **Figura 49** mostram-se as curvas de Eoc para o cobre, zinco e alumínio obtidas em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4. Observa-se que nos instantes iniciais da imersão dos metais no eletrólito, o potencial desloca-se para valores mais positivos: para o eletrodo de cobre esse aumento ocorre durante os primeiros 5 minutos de imersão e para os eletrodos de Zn e Al esse aumento ocorre durante os primeiros cerca de 250 minutos de imersão. Após esse aumento, o potencial tende a se estabilizar indicando que não há mais alterações importantes na composição da interface eletrodo/solução que possam alterar o valor do potencial, ou seja, é possível que a composição da interfase não se altere significativamente. Isso não significa que os processos cessem e, portanto, é possível que o filme de óxidos ainda cresça em espessura. Os valores de potencial de circuito aberto observados para os eletrodos de Cu, Zn e Al após 120 minutos de imersão são respectivamente -0,32 V, -0,86 V, -0,53 V. O aumento do potencial em função do tempo para os eletrodos de Cu, Zn e Al pode ser atribuído ao crescimento de uma camada de óxidos e hidróxidos principalmente na superfície livre desses metais [69]. Isso se deve às possíveis reações que ocorrem nos instantes que precedem a medida devido ao contato da superfície com o próprio ar e a água [70]:



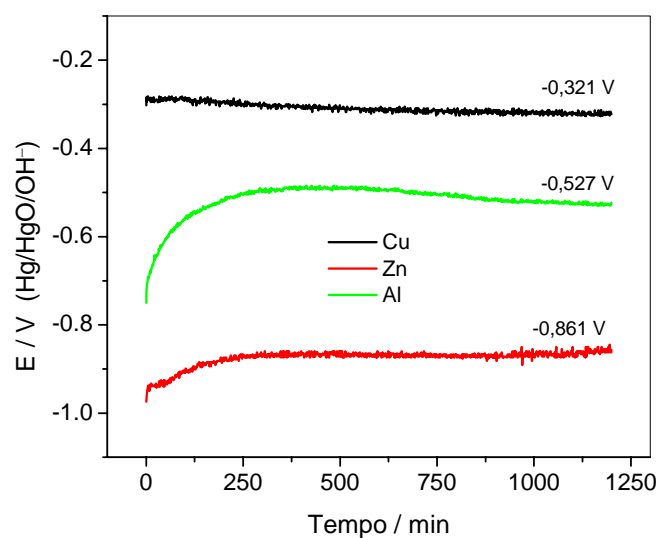
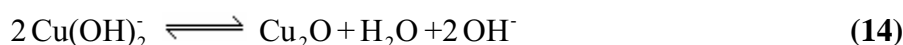
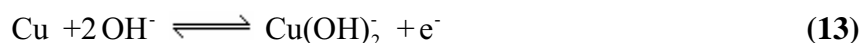


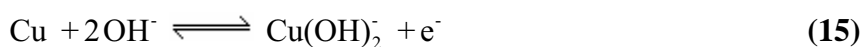
Figura 49. Curvas de Eoc para os eletrodos de Cu, Zn e Al em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.

As principais reações que podem ocorrer na superfície do eletrodo de cobre em meio fracamente alcalino para a formação de óxido cuproso são:

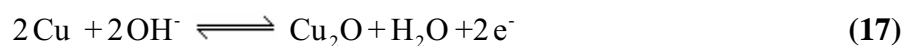
(a) formação de uma espécie solúvel e instável $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ que se decompõe quimicamente em espécies muito pouco solúveis como o Cu_2O [70, 71, 72]:



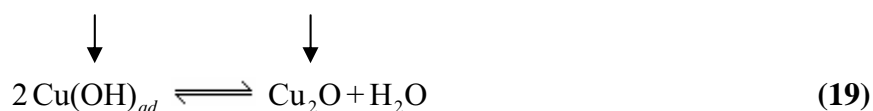
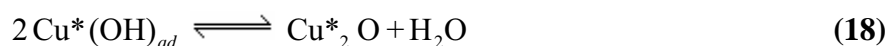
(b) formação de $\text{Cu}(\text{OH})$ por um processo pseudo-capacitivo e sua decomposição à Cu_2O [72]:



(c) formação de Cu_2O por meio de uma reação eletroquímica [74]:

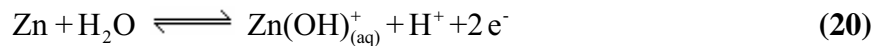


Arvia e col. [71] sugeriram ainda que a formação de Cu_2O é uma etapa subsequente à etapa de adsorção eletroquímica de OH^- e pode ocorrer a partir de $\text{Cu}(\text{OH})_{ad}$ ou $\text{Cu}^*(\text{OH})_{ad}$.

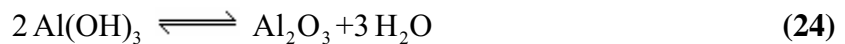
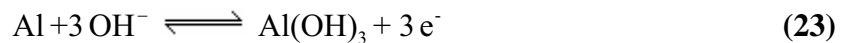


A conversão de $\text{Cu}^*(\text{OH})_{ad}$ a $\text{Cu}(\text{OH})_{ad}$ (* representa sítios com diferentes energias) é uma etapa rápida, ou a energia envolvida na formação de Cu_2O é suficientemente grande, de modo que a formação de Cu^*_2O e o processo de rearranjo ocorram simultaneamente. O produto de reação envolve duas espécies de óxido cuproso, onde a espécie Cu^*_2O participa de um processo de envelhecimento até chegar a Cu_2O .

As principais reações que podem ocorrer na superfície do eletrodo de zinco em meio fracamente alcalino correspondem à formação de hidróxidos de zinco, podendo ocorrer a supersaturação da solução adjacente ao eletrodo seguida da formação de precipitados porosos de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ que levam a formação de um filme passivo de ZnO [74].



As principais reações que podem ocorrer na superfície do eletrodo de alumínio em meio fracamente alcalino são [75]:



4.8.2 - Potenciais em circuito aberto: Liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100)

A **Figura 50** mostra curvas Eoc para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) em solução desoxigenada de tampão bórico/borato (pH 8,4) em que foi variado o tempo de imersão no eletrólito. Verifica-se boa reprodutibilidade dos potenciais para os diferentes tempos de imersão. Para todas as curvas observou-se um aumento do potencial nos primeiros 10 minutos de imersão no eletrólito; em seguida o potencial manteve-se em torno de -0,35 V, apresentando uma pequena diminuição em torno de 200 minutos de imersão, seguido de ligeiro aumento do potencial até o final do experimento. O aumento do potencial nos instantes iniciais da imersão do eletrodo no eletrólito sugere que ocorre a formação de óxidos na superfície do eletrodo com possível aumento da espessura do filme de óxidos, lembrando que óxidos de cobre [76], de alumínio [77] e de zinco [78] também são formados na reação com ar e/ou H_2O durante a preparação da superfície do eletrodo. A

pequena diminuição do potencial após 10 minutos de imersão sugere um lento processo de adsorção de espécies carregadas negativamente provenientes do eletrólito tal como a adsorção de hidroxila (OH) na superfície do eletrodo. O posterior aumento no potencial poderia estar relacionado ao crescimento de uma mistura de óxidos, especialmente de cobre, inclusive nos estados de oxidação (I) e (II). Foi observado também que os potenciais assumem valores intermediários aos obtidos para os metais puros (**Figura 49**), porém, bastante próximos do cobre, conforme esperado, pois esse é o elemento majoritário na liga.

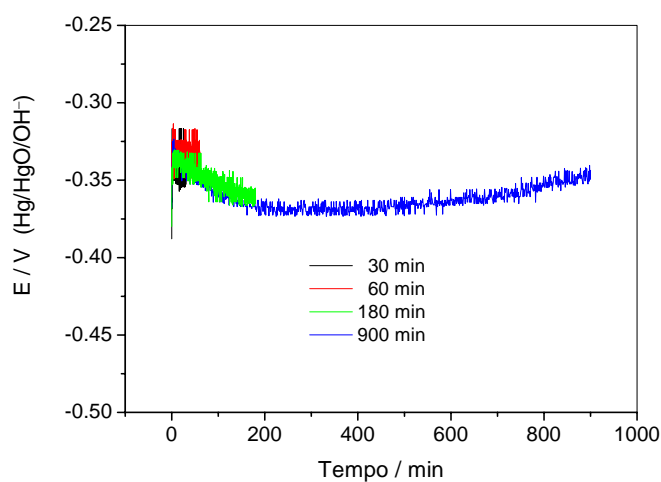


Figura 50. Curvas de Eoc para o monocrystal de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.

Estima-se que as principais reações que podem ocorrer na superfície da liga envolvem a formação dos óxidos Al_2O_3 , ZnO , Cu_2O e hidróxidos Zn(OH)_2 e Al(OH)_3 , conforme observado para os metais puros.

4.8.3 - Voltametria Cíclica: Metais puros

A voltametria cíclica foi utilizada no estudo de eletrodos dos metais puros: Cu, Zn e Al em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4. Esses ensaios visaram localizar os picos e máximos de corrente para cada metal nas condições de trabalho, a fim de facilitar a atribuição dos picos observados para a liga e comparar os resultados com aqueles da literatura.

A **Figura 51** mostra um voltamograma cíclico para o eletrodo de cobre registrado a 20 mV s^{-1} . Observa-se a presença de um pico anódico (A1) e um máximo de corrente anódica (A2) e dois picos de corrente catódica (C2 e C1). O pico A1 é atribuído à formação de

espécies Cu_2O ; A2 é associado à formação das espécies CuO e $\text{Cu}(\text{OH})_2$, resultando em um filme passivo de estrutura duplex, composto por uma camada externa de $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ que se sobrepõe a uma camada interna de Cu_2O [26]. O pico C1 é atribuído à redução das espécies CuO e/ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ para Cu_2O e o pico C2 é atribuído à redução de Cu_2O para Cu [26].

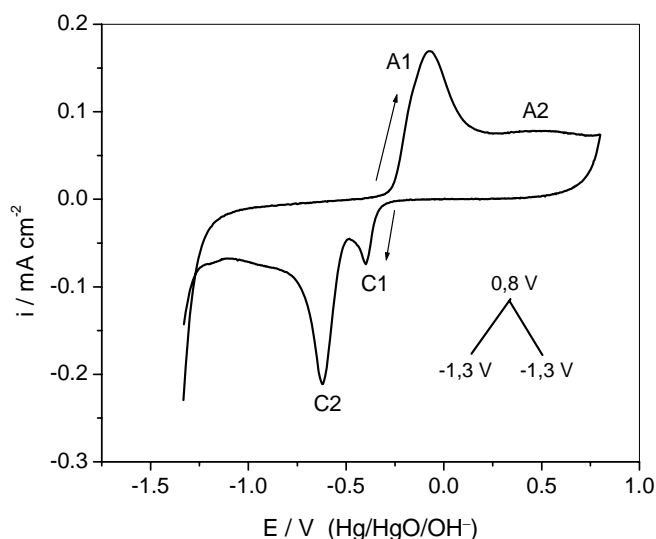


Figura 51. Voltamograma cíclico para o eletrodo de cobre policristalino obtido a 20 mV s^{-1} no eletrólito tampão bórico / borato, pH 8,4, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A **Figura 52** mostra um voltamograma cíclico para o eletrodo de zinco obtido na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4. Verifica-se que na varredura anódica, a oxidação do zinco começa a $-1,3 \text{ V}/(\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-)$ seguido pela dissolução anódica ativa até $-0,95 \text{ V}$. Segundo a literatura [74], neste pH, as espécies predominantes são $\text{Zn}(\text{OH})^+$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Quando o eletrólito na vizinhança imediata ao eletrodo torna-se supersaturado com o íon zincato (A1), um precipitado poroso de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sobre a superfície leva à formação de um filme passivo de ZnO (A1') ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (filme hidratado). Nos potenciais superiores ao pico A1 ocorre o aumento da espessura do óxido de zinco, e a corrente é substancialmente reduzida. Na varredura de potenciais catódicos verificou-se um pico de redução C1 em $-1,45 \text{ V}$ que foi atribuído a redução do filme passivo de ZnO [74].

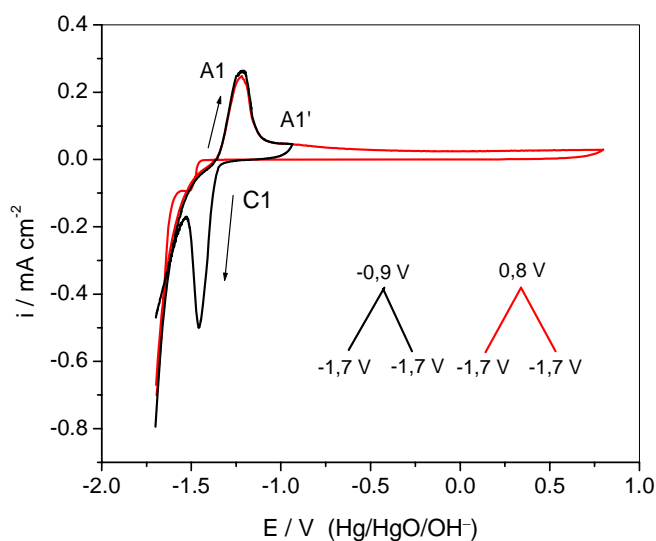


Figura 52. Voltamograma cíclico para o eletrodo de zinco policristalino obtido a 20 mV s^{-1} no eletrólito tampão bórico / borato, pH 8,4, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A **Figura 53** mostra um voltamograma cíclico para o eletrodo de alumínio obtido na velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} , em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4. Esse comportamento é típico de um metal válvula, ou seja, apresenta somente uma corrente anódica (A1) atribuída ao aumento da espessura do óxido de alumínio; a corrente se mantém constante com a formação de um patamar de corrente. Essa corrente corresponde ao crescimento de óxido que passiva o metal com um campo elétrico constante durante a polarização linear. Quando o potencial retorna no sentido de potenciais menos positivos ocorre uma diminuição brusca da corrente até atingir um valor nulo na varredura catódica [79]. Não se observa pico de redução do óxido de alumínio, pois esse processo ocorre em potenciais abaixo do limite de estabilidade da água [70].

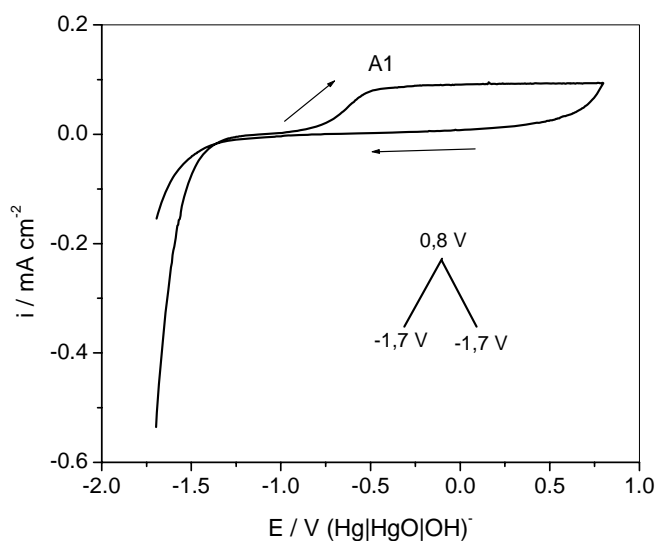


Figura 53. Voltamograma cíclico para o eletrodo de alumínio policristalino obtido a 20 mV s^{-1} no eletrólito tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.

4.8.4 - Voltametria Cíclica: Redução dos óxidos formados espontaneamente na liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) em solução de tampão bórico/borato (pH 8,4)

Nos ensaios eletroquímicos com as ligas de Cu-Zn-Al de fase β monocristalina e orientada no plano cristalográfico (100) foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto em função do tempo e voltametria cíclica.

A **Figura 54a** mostra voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} para liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) em solução de tampão bórico/borato (pH 8,4) após diferentes tempos de imersão em circuito aberto. O intervalo de varredura foi compreendido entre os valores de E_{oc} e de redução dos óxidos de cobre (I). Observa-se, para tempos de imersão menores que 60 minutos, a presença de dois picos de redução C1 e C2 (**Figura 54b**). Em tempos de imersão superiores o pico C2, considerado o pico principal, cresce em intensidade com o tempo de imersão e é o único pico de redução observado, mesmo em potenciais mais negativos, conforme mostra a **Figura 54c**.

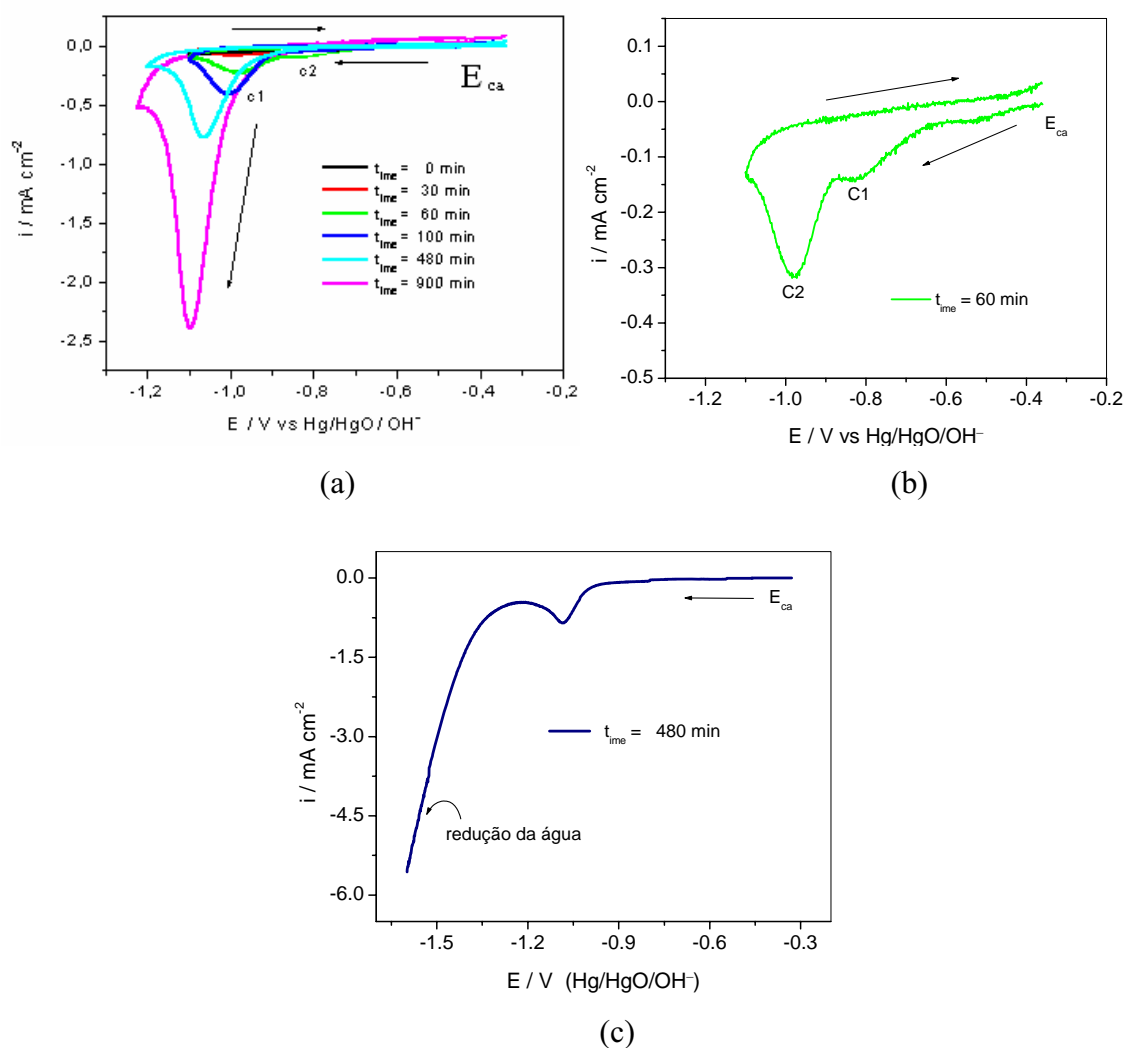


Figura 54. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) obtido a 20 mV s^{-1} no eletrólito tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25°C : a) diversos tempos de imersão no eletrólito, b) após 60 minutos de imersão, c) registrado com a varredura de potenciais até $-1,6 \text{ V}/(\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-)$.

A **Figura 55** mostra voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} após a imersão durante 1200 minutos para os metais Cu e Zn e 480 minutos para liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100); em solução de tampão bórico/borato (pH 8,4). Pode ser observado para o metal cobre a presença de dois picos, enquanto que para o zinco nenhum pico é observado, uma vez que o limite de potencial negativo foi $-1,2 \text{ V}$, onde ainda não se reduz o óxido de zinco. Verifica-se que o perfil I-E obtido para o monocristal é diferente daquele obtido para os metais puros: o pico catódico C2 apresenta-se mais estreito e mesmo em um tempo menor de imersão (480 minutos) tem intensidade maior que os picos obtidos para os metais puros. O pico C2 quando comparado ao eletrodo de cobre puro, situa-se na região do

segundo pico catódico atribuído à redução de Cu_2O a Cu . Considerando também que o cobre é o metal majoritário na liga é possível estimar que a principal espécie a ser reduzida é o Cu_2O , uma vez que óxido de Al não se reduz e o de zinco somente se reduz em potenciais bem mais negativos ($\approx -1,45$ V).

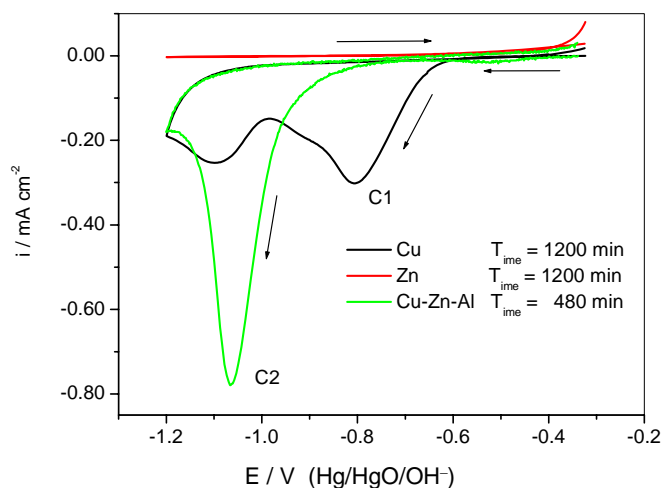


Figura 55. Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} no eletrólito tampão bórico borato, pH 8,4 para o eletrodo de liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100) e Cu e Zn policristalinos obtidos em dois tempos de imersão no eletrólito.

A **Figura 56** mostra a análise dos picos catódicos observados nos voltamogramas. Verifica-se um comportamento linear do potencial de pico catódico em função do tempo de imersão no eletrólito (**Figura 54a**). Esse comportamento sugere um processo de envelhecimento com a diminuição do número de moléculas de água presente no filme formado sobre a superfície do eletrodo, dificultando assim a redução dos óxidos e deslocando o pico de redução para potenciais mais negativos. Isso também pode ocorrer devido à formação de um filme mais espesso. A análise da corrente de pico catódico (**Figura 56b**) e da carga de redução (**Figura 56c**) também mostrou um comportamento linear com o tempo de imersão. Esse comportamento é atribuído a um processo de formação e crescimento do filme sobre a superfície do eletrodo. O pequeno valor do coeficiente linear é atribuído aos óxidos formados previamente durante a preparação da superfície do eletrodo. Os valores encontrados nos ajustes lineares são apresentados na **Tabela 13**.

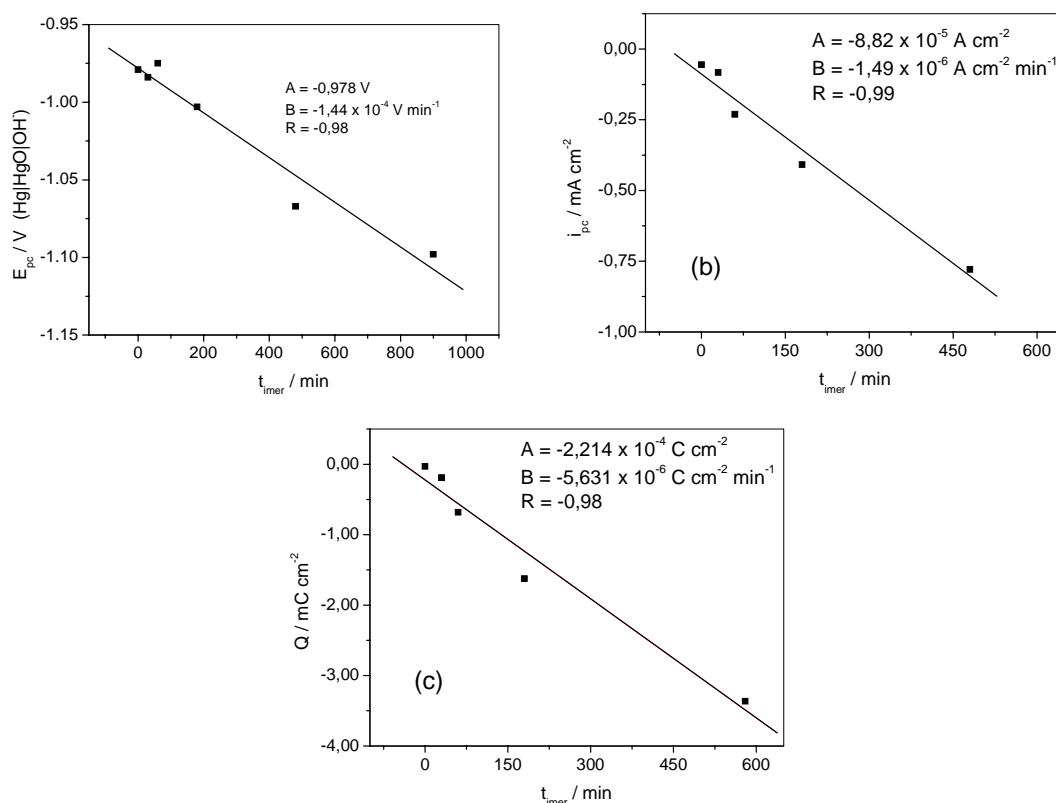


Figura 56. Análise dos picos cátodicos observados nos voltamogramas da Fig. 54a: a) potencial de pico (E_{pc}), b) corrente de pico (I_{pc}) e c) carga para a redução dos óxidos de cobre (Q_{c}).

Tabela 13. Valores encontrados nos ajustes lineares na análise dos picos catódicos.

$y = Bx + A$	E_{pc} vs. $t_{\text{imersão}}$	I_{pc} vs. $t_{\text{imersão}}$	Q_{c} vs. $t_{\text{imersão}}$
B	$-1,44 \times 10^{-4} \text{ V min}^{-1}$	$-1,49 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$	$-5,63 \times 10^{-6} \text{ C cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
A	$-0,978 \text{ V}$	$-8,82 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$	$-2,21 \times 10^{-4} \text{ C cm}^{-2}$
R	$-0,98$	$-0,99$	$-0,98$

Strehblow e Titze [26] desenvolveram um modelo esquemático da composição química da camada duplex formada em eletrodos de cobre baseados em medidas de XPS (X-ray photo-eletron spectroscopy) e ISS (low energy ion backscattering analysis), conforme mostra a **Figura 57**.

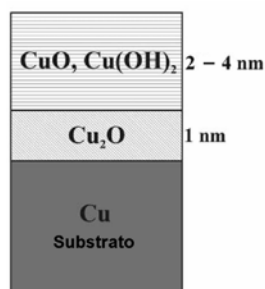
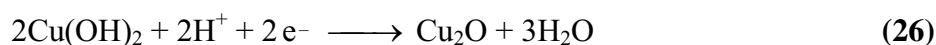
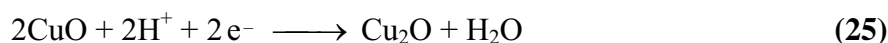


Figura 57. Modelo esquemático da composição química da camada duplex para o eletrodo de cobre sugerido a partir de dados de XPS e ISS [26].

A camada de Cu_2O é formada em $E(\text{V}/\text{SHE}) > 0,58 - 0,059 \text{ pH}$ ($E(\text{V}/\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-) > 0,15 - 0,059 \text{ pH}$) visto que um filme duplex $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}, \text{Cu}(\text{OH})_2$ é encontrado para $E(\text{V}/\text{SHE}) > 0,78 - 0,059 \text{ pH}$ ($E(\text{V}/\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-) > 0,35 - 0,059 \text{ pH}$) [21].

Marcus *et al.* [32] afirmaram que a redução da camada duplex de óxido de cobre ocorre em duas etapas, e que esta permite a determinação da quantidade de óxido formada em cada camada baseado nas equações.



A espessura da camada (δ) é obtida pela densidade de carga (Q) do pico de redução de acordo com a equação:

$$\delta = \frac{Q\tilde{V}}{zF} \quad (28)$$

onde \tilde{V} é o volume molar de Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e CuO igual a 23,9; 29,0 e 12,4 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, respectivamente (dados da fase volume do óxido), F a constante de Faraday e z o número de elétrons utilizados nas reações de redução 24-26. A espessura da camada externa referente às espécies CuO e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ não pode ser calculada separadamente, pois sua redução ocorre em um único pico, porém, a espessura da camada de Cu_2O pode ser estimada.

Considerando, para liga, que a superfície é formada basicamente por átomos de cobre e que as espécies a serem reduzidas são predominantemente Cu_2O , pode-se estimar o valor da taxa de aumento da espessura da camada de óxido formada sobre o eletrodo a partir da variação da carga de redução com o tempo de imersão no eletrólito (**Tabela 13**).

$$\delta = \frac{5,63 \cdot 10^{-6} \text{ C cm}^{-2} \text{ min}^{-1} \cdot 23,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$\delta = 7 \cdot 10^{-3} \text{ nm min}^{-1} \text{ (até 600 min)}$$

Considerando o coeficiente linear obtido no ajuste (**Tabela 13**) como a carga de redução dos óxidos previamente formados durante a preparação da superfície do eletrodo pode-se estimar o valor da espessura da camada de óxido formada, desde que se admita uma superfície totalmente lisa.

$$\delta = \frac{2,21 \cdot 10^{-4} \text{ C cm}^{-2} \cdot 23,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}$$

$$\delta = 3 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$$

Entretanto, esse valor deixa de ser representativo, pois não considera a espessura dos demais óxidos presentes, como pode ser verificado na **Figura 54b** onde C1 deixa de ser desprezível quando comparado a C2 em tempos de imersão tendendo a zero. Também se considerou a superfície do eletrodo como sendo lisa; a rugosidade não foi determinada.

A **Figura 58** mostra micrografias ópticas obtidas para a superfície do eletrodo após 28 horas de imersão em eletrólito de tampão bórico/borato, pH 8,4, mantido em circuito aberto. Foi observado que a formação e o crescimento da camada de óxidos sobre a superfície não é uniforme, exibindo regiões mais claras onde a formação é menos intensa.

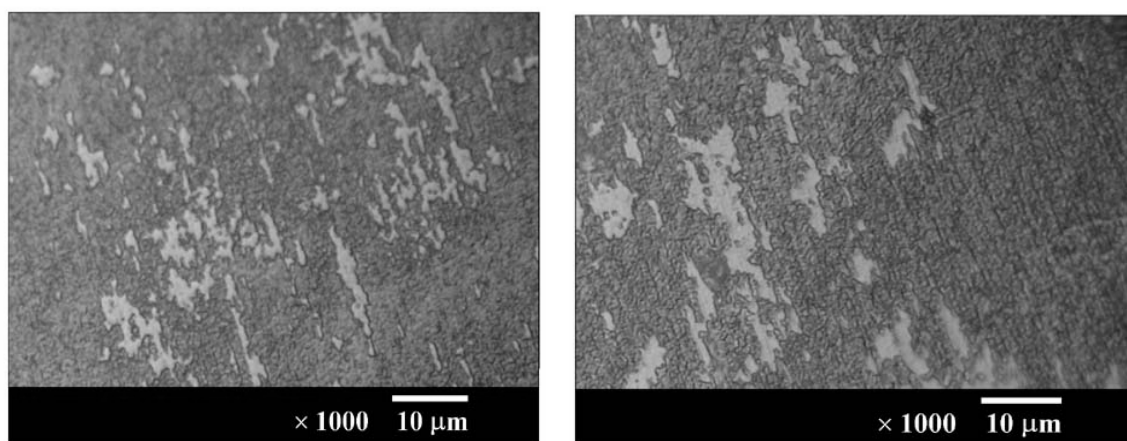


Figura 58. Micrografias obtidas após 28 horas de imersão do eletrodo mantido em circuito aberto em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4, a 25 °C.

4.8.5 - Potencial em circuito aberto e Voltametria Cíclica para liga de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100): Influência do pH da solução

A **Figura 59a** mostra curvas de potencial em circuito aberto obtidas para o monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) em soluções de tampão bórico/borato, pH 7,5; 8,4 e 9,5. Verificou-se um pequeno aumento no potencial logo após a imersão do eletrodo no eletrólito, indicando a formação e/ou crescimento de uma camada de óxido. O potencial observado depende do pH da solução, e em cerca de 180 minutos de imersão ele se estabiliza em $-0,275$ V, $-0,334$ V e $-0,377$ V para as soluções com valores de pH 7,5; 8,4 e 9,5, respectivamente. Conforme mostra a **Figura 59b** a variação do potencial E_{oc} obedece a seguinte relação: $E(V/Hg|HgO|OH^-) = 0,092 - 0,050$ pH, que é bastante semelhante à encontrada para o cobre puro [21] que é $E(V/Hg|HgO|OH^-) = 0,15 - 0,059$ pH, referente ao início de formação de Cu_2O . Baseado nos valores de pH, potenciais do eletrodo, e estudos por XPS, é possível estimar que as mais prováveis reações envolvem a formação das espécies Cu_2O , ZnO e Al_2O_3 conforme já descrito anteriormente, mas principalmente Cu_2O .

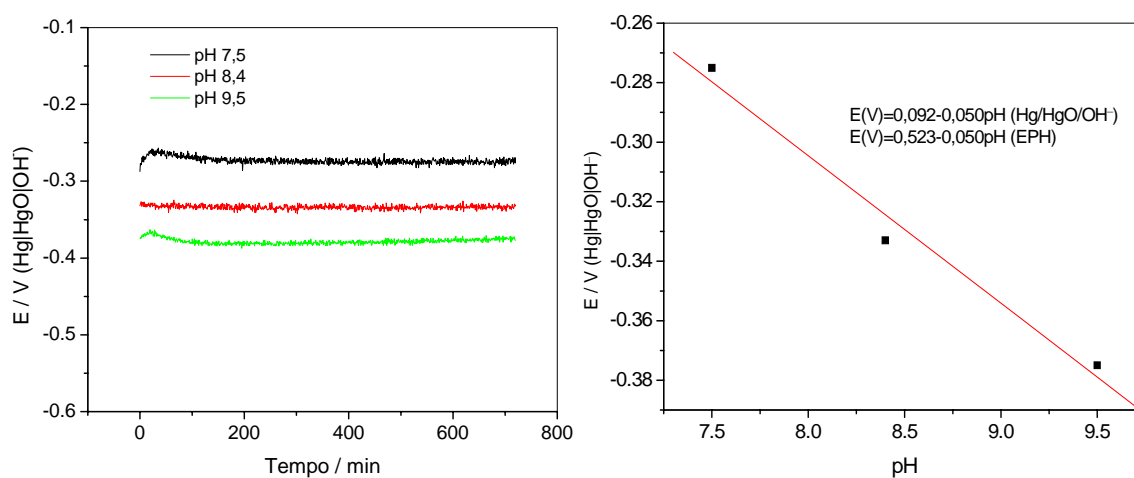


Figura 59. Estudo da liga monocristalina orientada no plano (100) em soluções de diferentes valores de pH, a 25 °C: a) Curvas de potencial em circuito aberto, b) Gráfico do potencial de estabilização em função do pH.

A voltametria cíclica foi utilizada no estudo dos processos de eletrodo da liga ternária de Cu-Zn-Al de fase β orientada no plano (100), com a preparação da superfície feita com base no polimento mecânico. Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos para o eletrodo de cobre policristalino, porque o cobre é o componente básico da liga.

A **Figura 60** mostra os voltamogramas obtidos para o monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) em diferentes velocidades de varredura de potencial (v), em soluções de

tampão bórico/borato: a) pH 7,5; b) pH 8,4 e c) pH 9,5. Os voltamogramas foram obtidos no intervalo de potenciais de $-1,4$ V a $+0,8$ V, utilizando como eletrodo de referência Hg|HgO|OH^- ($0,234$ V/(Ag|AgCl|KCl 3 M e/ou $0,431$ V/(SHE)).

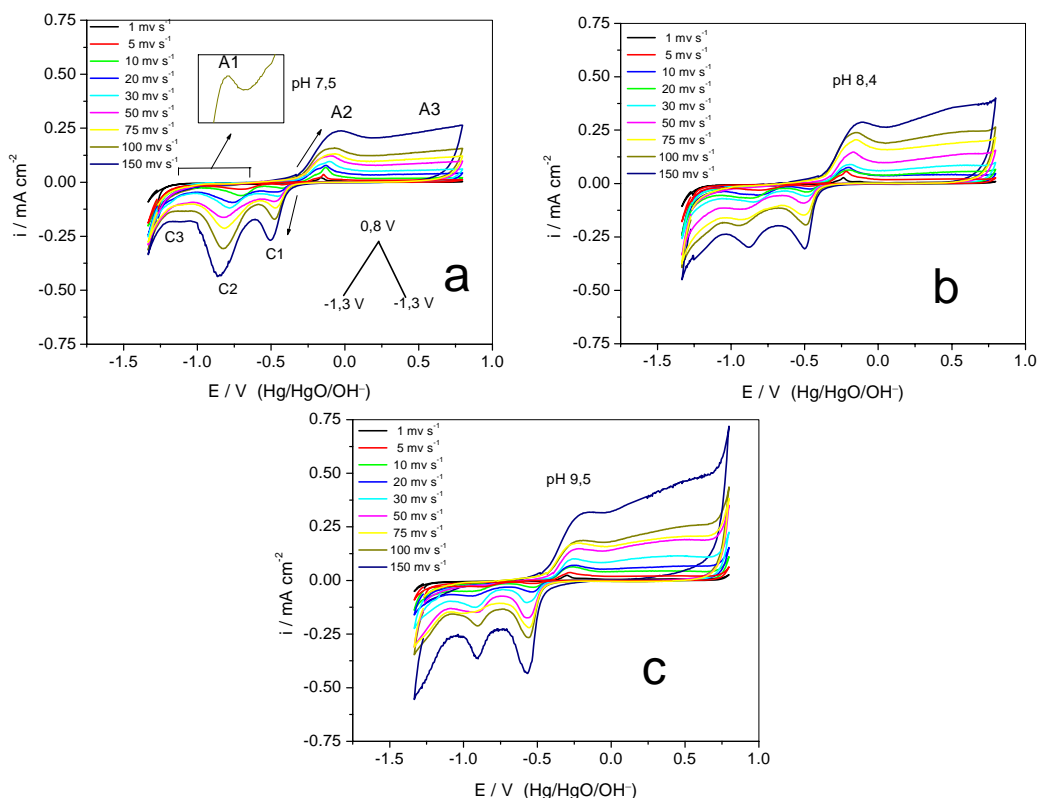


Figura 60. Voltamogramas cíclicos obtidos em diversas velocidades de varredura para o monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) em soluções de pH: a) 7,5; b) 8,4 e c) 9,5. Temperatura 25 °C.

De um modo geral, os voltamogramas registrados em $v > 20$ mV s^{-1} apresentam dois picos anódicos: A1(≈ -1 V) A2($\approx 0,12$ V) e um máximo de corrente em A3($\approx 0,5$ V no máximo), e dois picos catódicos C1($\approx -0,5$ V) C2($\approx -0,9$ V) e um aumento da corrente ao redor de $-1,2$ V que poderia ser atribuída a uma possível redução de óxido de zinco, seguida de formação de hidrogênio.

Para $v \leq 10$ mV s^{-1} observa-se um desdobramento do pico A2, cuja explicação mais provável deve-se a efeitos de composição da superfície que se manifestam em varredura lenta. Os planos atômicos dessa liga podem ser ricos em cobre intercalados com planos ricos em alumínio e zinco (ver **Figura 29a**, item 4.4). O polimento não ocorre num único plano, sendo, portanto, muito provável que mais de um plano esteja exposto à solução. Assim, na oxidação do cobre, em varredura lenta, poderia se observar uma diferença de potencial entre a oxidação do cobre de um plano rico neste metal e de um rico em alumínio e zinco. Isso poderia ser a

causa do desdobramento do pico atribuído à formação de espécies de Cu(I). Esse desdobramento do pico relativo à formação dessas espécies em meio alcalino também foi observado por Benedetti et al. [7].

Segundo a literatura [80], em solução de tampão bórico/borato e na varredura anódica, o pico A1 é atribuído ao processo de oxidação do zinco a $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. O pico A2 é atribuído ao processo de oxidação de Cu a Cu_2O e o pico A3 ao processo de oxidação de Cu e/ou Cu_2O a $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$. Na varredura catódica o pico C1 é atribuído à redução $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ a Cu_2O ; o pico C2 é atribuído ao processo de redução Cu_2O a Cu, e a corrente próxima à geração de hidrogênio pode estar relacionada à redução de $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a Zn. Nesses voltamogramas, como era esperado, não foram observados picos de corrente exclusivos do processo de oxidação do Al [81]. De acordo com o estudo voltamétrico para o Al puro, o processo de oxidação ocorre em potenciais superiores a $-0,9$ V e na liga deve se sobrepor aos picos de oxidação de Cu. Analisando os voltamogramas registrados em $v > 20$ mV s^{-1} e com o aumento do pH, na varredura anódica verifica-se um aumento da intensidade dos picos referentes à oxidação do cobre (A2 e A3). Na varredura catódica o aumento do pH ocasiona também um aumento da intensidade do pico referente à redução das espécies $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (C1) e, em contrapartida, ocasiona uma diminuição da intensidade do pico referente à redução de Cu_2O (C2). Esse comportamento sugere uma diminuição da estabilidade do óxido cuproso, podendo estar relacionado aos elementos Zn e Al presentes na liga porque esse comportamento não foi observado para o cobre policristalino, conforme mostra a **Figura 61**. Outra possibilidade seria que o aumento do pH facilitasse a dissolução, por complexação, do óxido de cobre (I). Porém, esse efeito não foi observado para o cobre puro nesse intervalo de pH com a solução tampão bórico / borato.

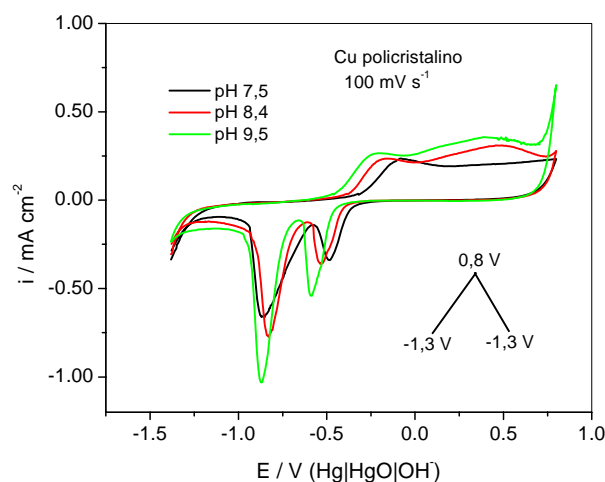


Figura 61. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre em solução de tampão bórico/borato, pH 7,5; 8,4 e 9,5 obtidos a 100 mV s^{-1} .

A **Figura 62** mostra gráficos de $\log(i)$ em função de $\log(v)$ para os picos A2 e C1 e C2, referentes à formação de Cu_2O e redução de $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ e Cu_2O , respectivamente, nas soluções de pH 7,5; 8,4 e 9,5. Observou-se um comportamento linear na forma de $\log(I_p)$ vs. $\log(v)$ em todos os casos estudados, indicando que $I_p \propto v^B$. Os valores dos ajustes lineares são mostrados na **Tabela 14**.

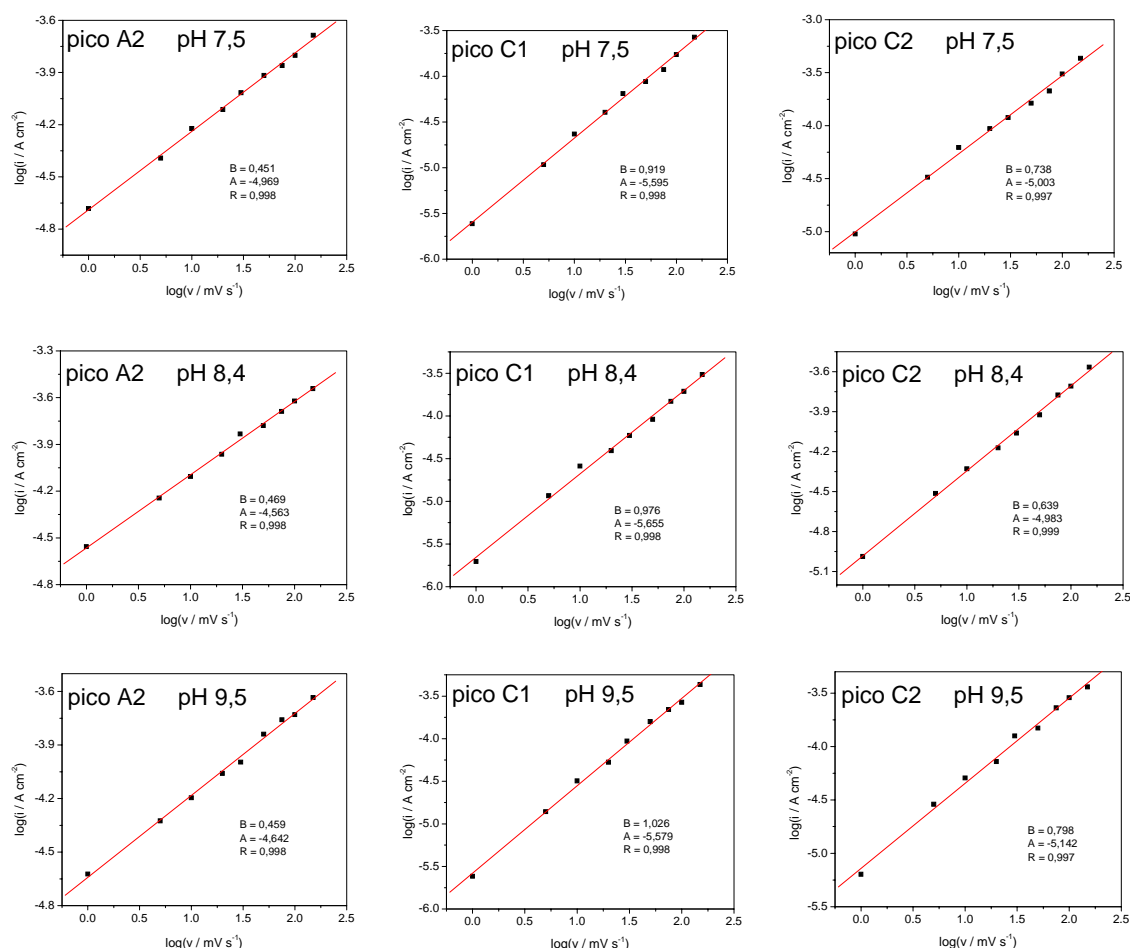


Figura 62. Estudo da densidade de corrente de pico com a mudança da velocidade de varredura para os picos A2, C1 e C2 nas soluções de pH 7,5; 8,4 e 9,5, a 25 °C.

Tabela 14. Valores dos parâmetros das retas obtida para os gráficos de $\log(i) = f(\log(v))$ dos picos A2, C3 e C2 da liga Cu-Zn-Al nas soluções em estudo.

$y=Bx+A$	Pico A2			Pico C3			Pico C2		
pH	B	A	R	B	A	R	B	A	R
7,5	0,451	-4,969	0,998	0,919	-5,595	0,998	0,738	-5,003	0,997
8,4	0,469	-4,563	0,998	0,976	-5,655	0,998	0,639	-4,983	0,999
9,5	0,459	-4,642	0,998	1,026	-5,579	0,998	0,798	-5,142	0,997

Analisando os valores da **Tabela 14** pode-se observar que para o pico anódico A2, referente à formação de óxido cuproso (Cu_2O), os valores de B são próximos a 0,5 e, assim, a densidade de corrente de pico obedece a relação $I_p \propto v^{1/2}$, indicando um processo controlado ou mesmo crescimento do filme por migração iônica em baixos valores de campo elétrico [82]. Para o pico C1 referente à redução dos óxidos e hidróxidos cúpricos ($\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$), os valores de B são próximos a 1 e assim a densidade de corrente de pico obedece a relação $I_p \propto v$, sugerindo um controle por processos de superfície como nucleação e crescimento [32]. Para o pico C2, referente à redução do óxido cuproso (Cu_2O), os valores de B são próximos a 0,7, sugerindo um comportamento mais complexo, característico de um processo misto (nucleação e crescimento).

A **Figura 63** mostra gráficos do potencial de pico com v para os picos A2, C1 e C2 referente à formação de Cu_2O e redução de $\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ e Cu_2O , respectivamente, nas soluções de pH 7,5; 8,4 e 9,5. Observa-se um comportamento linear do pico A2 referente à formação de Cu_2O na forma de E_p vs. $v^{1/2}$ para todas as soluções estudadas em todo o intervalo de v . No entanto, foi observado para os picos catódicos, C1 e C2, duas regiões distintas: uma que obedece um comportamento linear na forma de E_p vs. $v^{1/2}$ e outra em velocidades maiores que praticamente não varia com v .

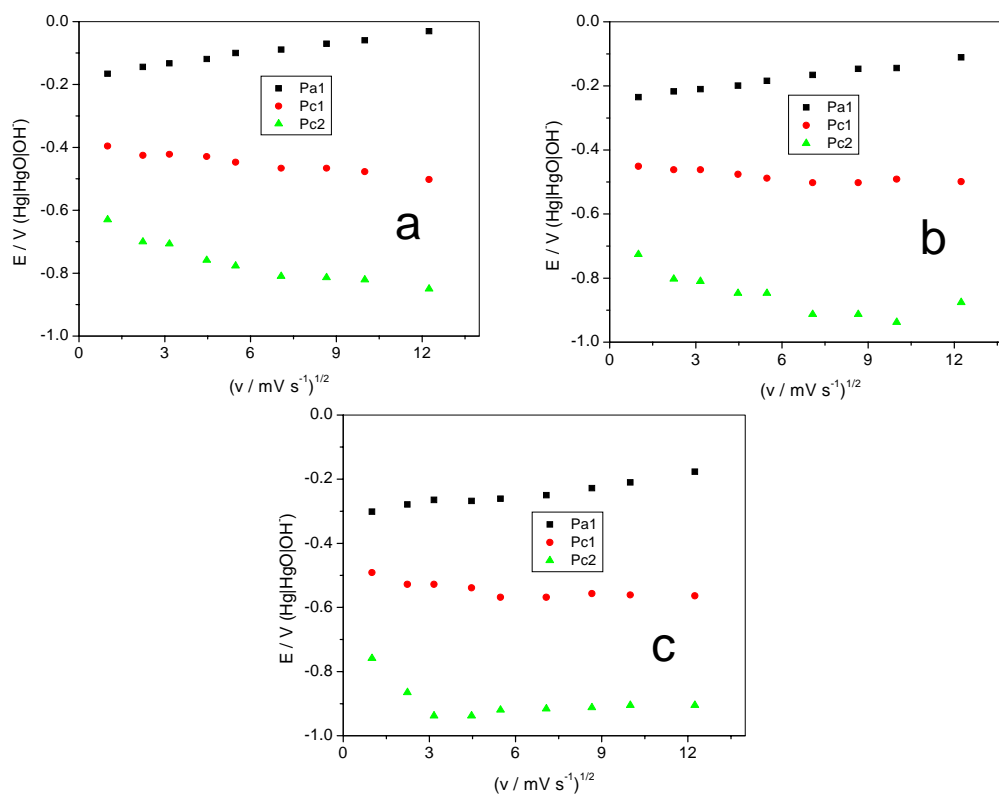
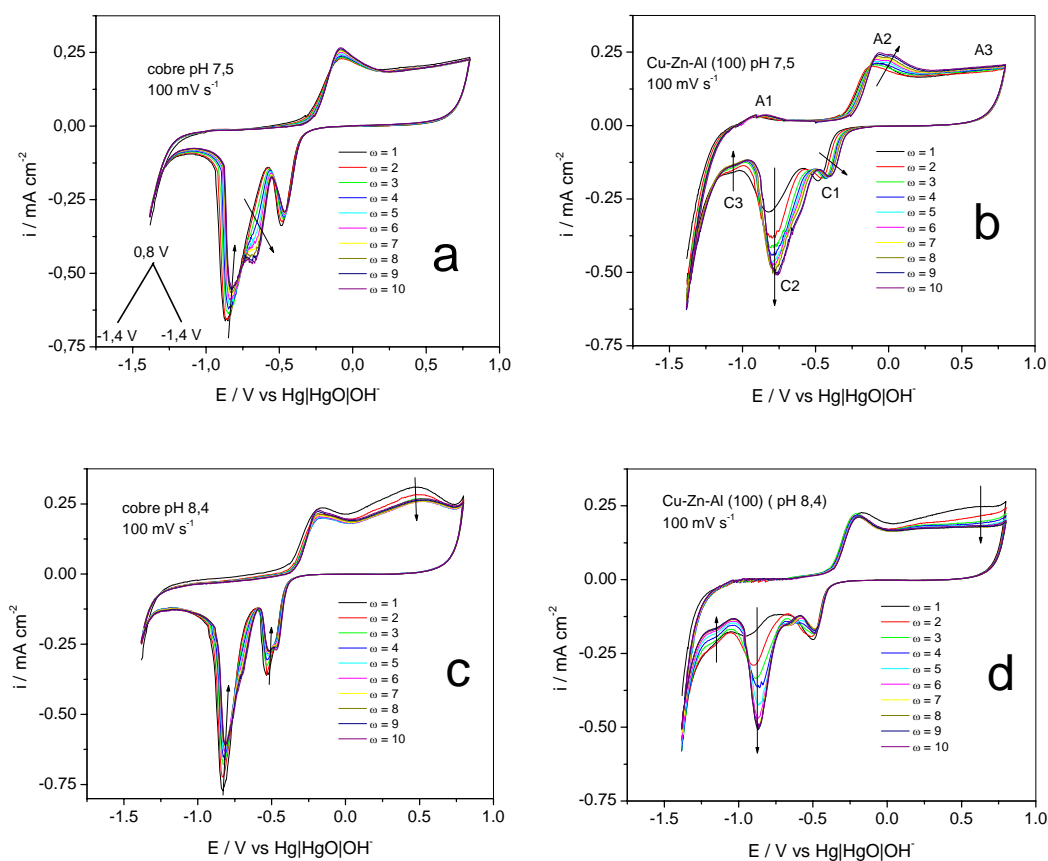


Figura 63. Estudo do potencial de pico com a mudança da velocidade de varredura para os picos A2, C1 e C2 nas soluções de pH: a) 7,5; b) 8,4 e c) 9,5. Temperatura: 25 °C.

A velocidade de varredura que separa essas duas regiões diminui à medida que se aumenta o valor do pH do eletrólito. A interpretação para esse comportamento ainda não está clara, ele indica uma mudança nas características do processo de eletrodo, podendo ocorrer rearranjo, envelhecimento, mudança de defeitos e outros. Verificou-se também uma diminuição do potencial de pico principalmente para os picos A2 e C2 referente à formação e à redução de óxido cuproso conforme aumenta o pH.

A **Figura 64** mostra voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre policristalino e monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) em solução de tampão bórico/borato, pH 7,5; pH 8,4 e pH 9,5 submetidos a 10 ciclos de varredura. Observa-se para o eletrodo de cobre uma pequena mudança na forma e na intensidade dos picos dos voltamogramas durante os ciclos de varredura do potencial. Para o monocristal orientado verificou-se uma maior mudança nos picos anódicos (A1, A2, e A3) durante os dois primeiros ciclos, e nos ciclos subsequentes a mudança é pouco significativa. Uma mudança menos significativa ocorre no pico catódico, C1, no entanto, com o número de ciclos foi verificado um grande aumento na intensidade do pico catódico, C2, referente à redução do óxido cuproso, levando a um comportamento semelhante ao eletrodo de cobre nas últimas varreduras. Uma possível explicação para esse aumento de corrente do pico C2 é dada com base na **Figura 65**.



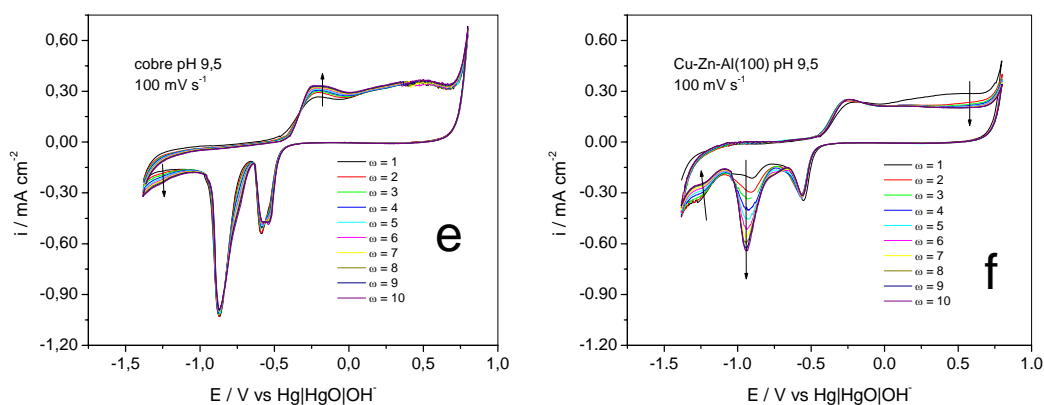


Figura 64. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de cobre e monocristal de Cu-Zn-Al orientado em (100) submetidos a 10 ciclos de varredura em solução de tampão bórico/borato: a) pH 7,5 (Cu); b) pH 7,5 (liga); c) pH 8,4 (Cu); d) pH 8,4 (liga); e) pH 9,5 (Cu) e f) pH 9,5 (liga). Todas as medidas foram realizadas a 25 °C.

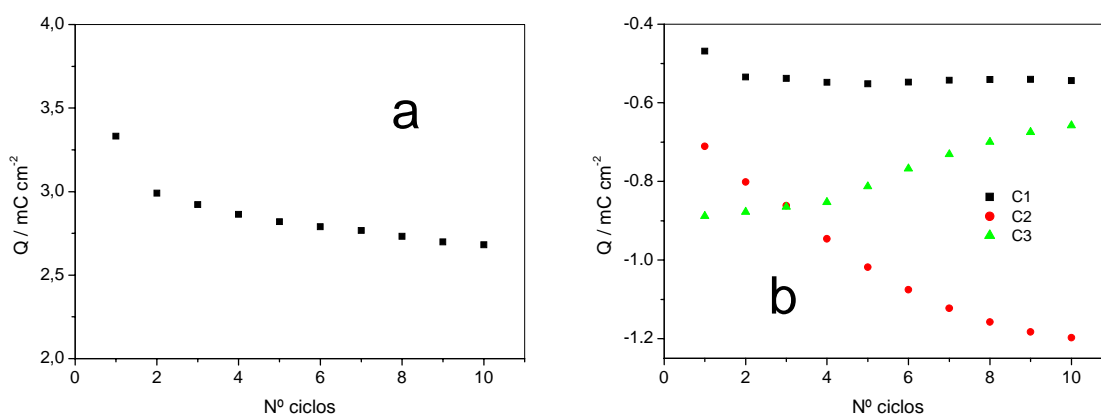


Figura 65. Curvas de carga em função do número de ciclos obtidos por meio dos voltamogramas em pH 9,5: a) Carga anódica total, b) Carga catódica dos picos C1, C2 e C3.

A intensidade do pico C2 é menor que a do C1 nas primeiras varreduras para valores de pH 8,4 e 9,5, porém, inverte-se à medida que aumenta o número de ciclos, sendo o pico C2 crescente e maior que o C1. Em pH 7,5 o pico C2 é sempre maior que o C1 conforme observado para o cobre puro. Outra característica desses voltamogramas é o aumento da intensidade do pico C3 referente à redução de espécies de Zn(II) com o aumento do pH. Isso sugere um possível enriquecimento da superfície com óxido $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, embora seja provável a formação do íon bizincato solúvel (HZnO_2^-) [83]. Essas observações sobre as correntes de pico dos voltamogramas são confirmadas pelas curvas de carga em função do número de ciclos (**Figura 65**) para pH 9,5. Nessas curvas observa-se uma pequena mudança da carga

anódica total (**Figura 65a**) e da carga referente à redução de Cu(II) (**Figura 65b** pico C1), no entanto observou-se um considerável aumento na carga referente a redução de Cu(I) (**Figura 65b** pico C2) e diminuição na carga referente a redução de Zn(II) (**Figura 65b** pico C3). Essas evidências nos levam a sugerir a possibilidade de reações químicas de espécies de Cu com espécies de Zn e/ou Al além das reações eletroquímicas.

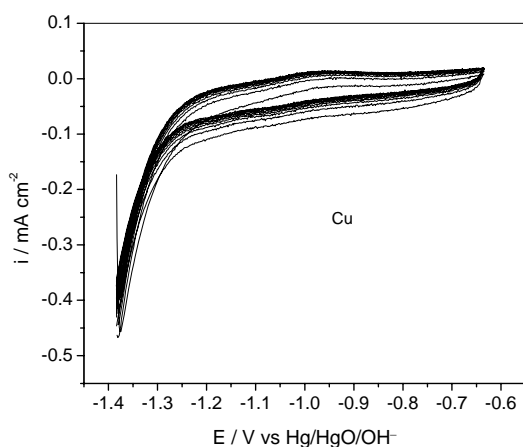
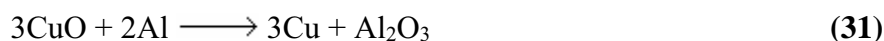
A representação do arranjo atômico superficial baseado na estrutura interna de um monocristal de liga de fase β $L2_1$ orientado em (100) foi mostrada na **Figura 29a**. Nesta orientação o monocristal é composto por planos ricos em átomos de cobre que se alternam com planos ricos em átomos de zinco e alumínio. Kabasakaloğlu e col. [84] sugeriram a possibilidade de reações químicas no bronze (Cu-30%Zn) entre as espécies formadas eletroquimicamente CuO e Cu(OH)₂ com o Zn metálico, como uma forma de explicar os dados de eletrólise e análise da solução (NaCl 0,1 M, pH 6). As reações sugeridas em +0,6 V/SCE foram:



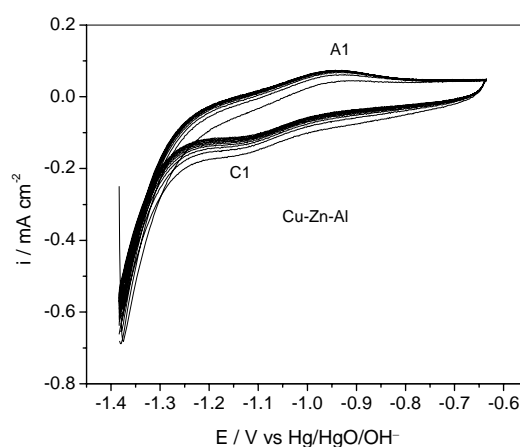
As informações obtidas a partir dos voltamogramas da **Figura 64** sugerem a possibilidade da existência de reações químicas entre o óxido cúprico (CuO) e/ou cuproso (Cu₂O) com Zn e/ou Al de uma camada adjacente de átomos. Imagina-se que a possível reação química ocorra com o óxido cúprico, pois diferentemente do óxido cuproso seu potencial de redução é suficientemente superior aos de oxidação do Zn e/ou Al [70].

A **Figura 66** mostra voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de cobre policristalino e a liga monocristalina orientada no plano (100) obtidos em solução de tampão bórico/borato pH 8,4, onde foi explorado os potenciais de inversão de varredura durante 10 ciclos. Observa-se que a mudança na intensidade do pico C1 atribuído à redução das espécies CuO e Cu(OH)₂ ocorre de maneira significativa quando a varredura atinge potenciais superiores a aproximadamente 0,07 V, potencial maior do que o do pico A2. Isso sugere que o óxido cuproso não reage quimicamente com os átomos de Zn e Al e sim o óxido cúprico formado em potenciais mais positivos. Acredita-se também que seja o óxido CuO quem reage e não Cu(OH)₂ pois esse é formado sobre o CuO conforme indica a literatura [26] e mostrado na **Figura 57**. Dessa forma o óxido CuO recém-formado recebe elétrons dos átomos menos nobres Al e Zn reduzindo-se a Cu metálico e oxidando esses metais a ZnO e Al₂O₃. Como consequência, isso faz com que a carga do pico C2 diminua, sendo uma explicação para o que se observa nos primeiros ciclos. Como citado anteriormente, o Al₂O₃ e a forma estável de

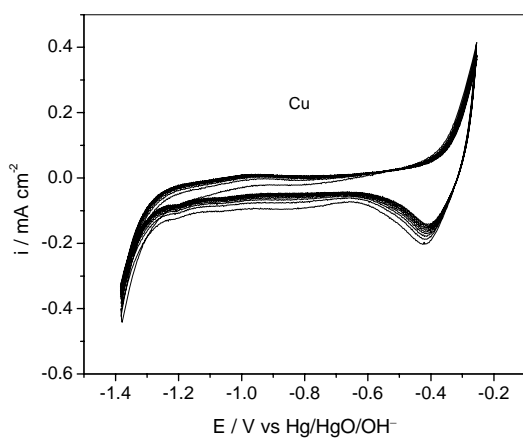
ZnO não podem ser reduzidas em solução aquosa. Com o avanço do número de ciclos, os átomos de Zn e Al se oxidam de forma irreversível e a reação química com CuO deixa de ser possível. Isso faz com que os processos de oxidação e redução fiquem restritos aos átomos de Cu fazendo com que o perfil I-E se assemelhe ao do cobre policristalino. Sugerem-se, então, as seguintes reações químicas para esse processo:



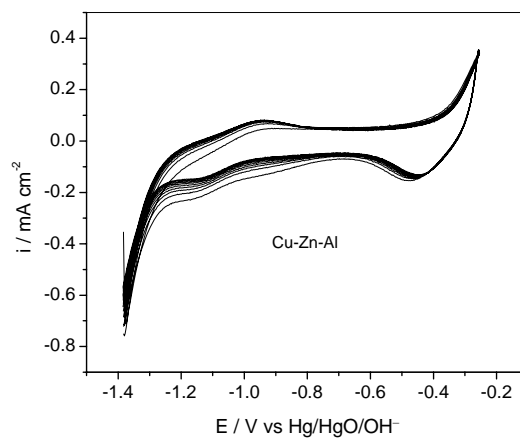
(a)



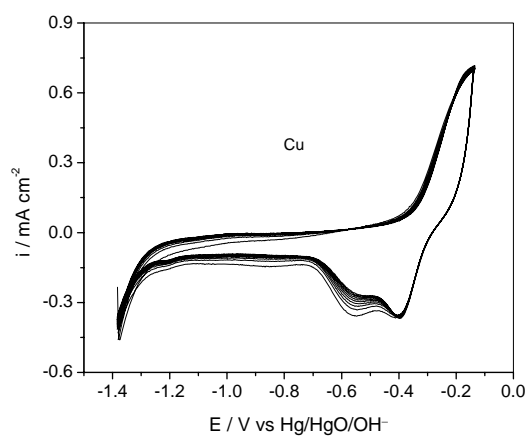
(h)



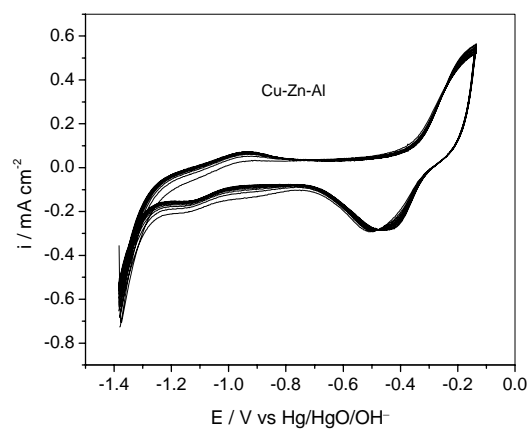
(b)



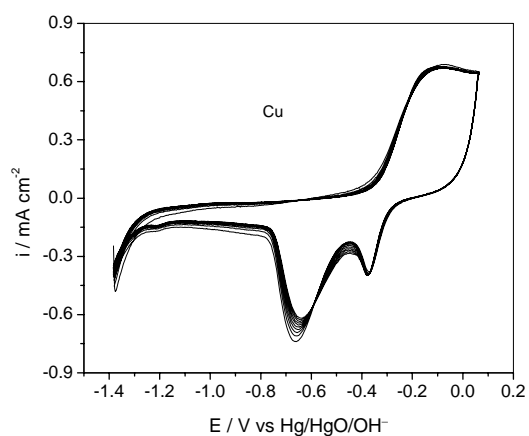
(i)



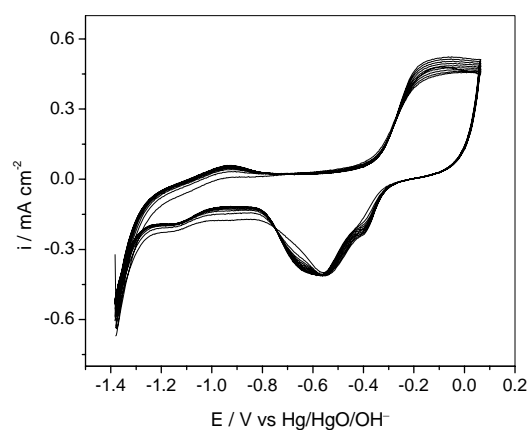
(c)



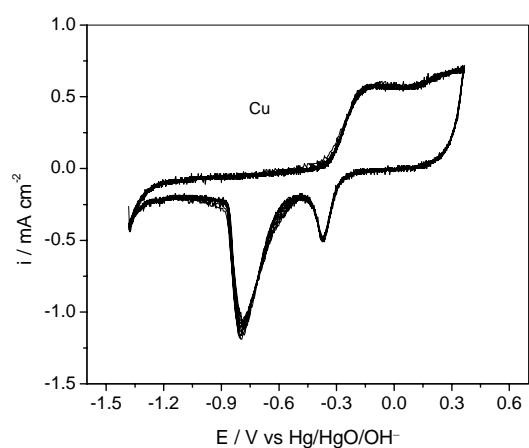
(j)



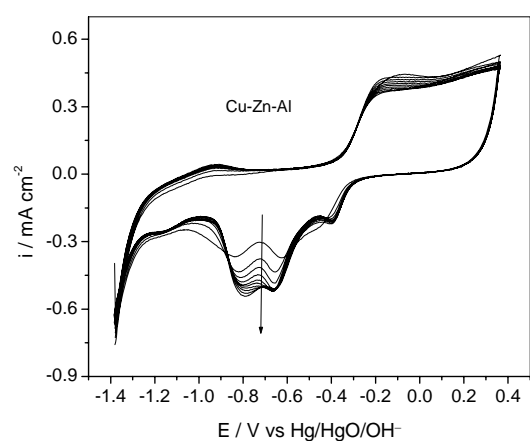
(d)



(l)



(e)



(m)

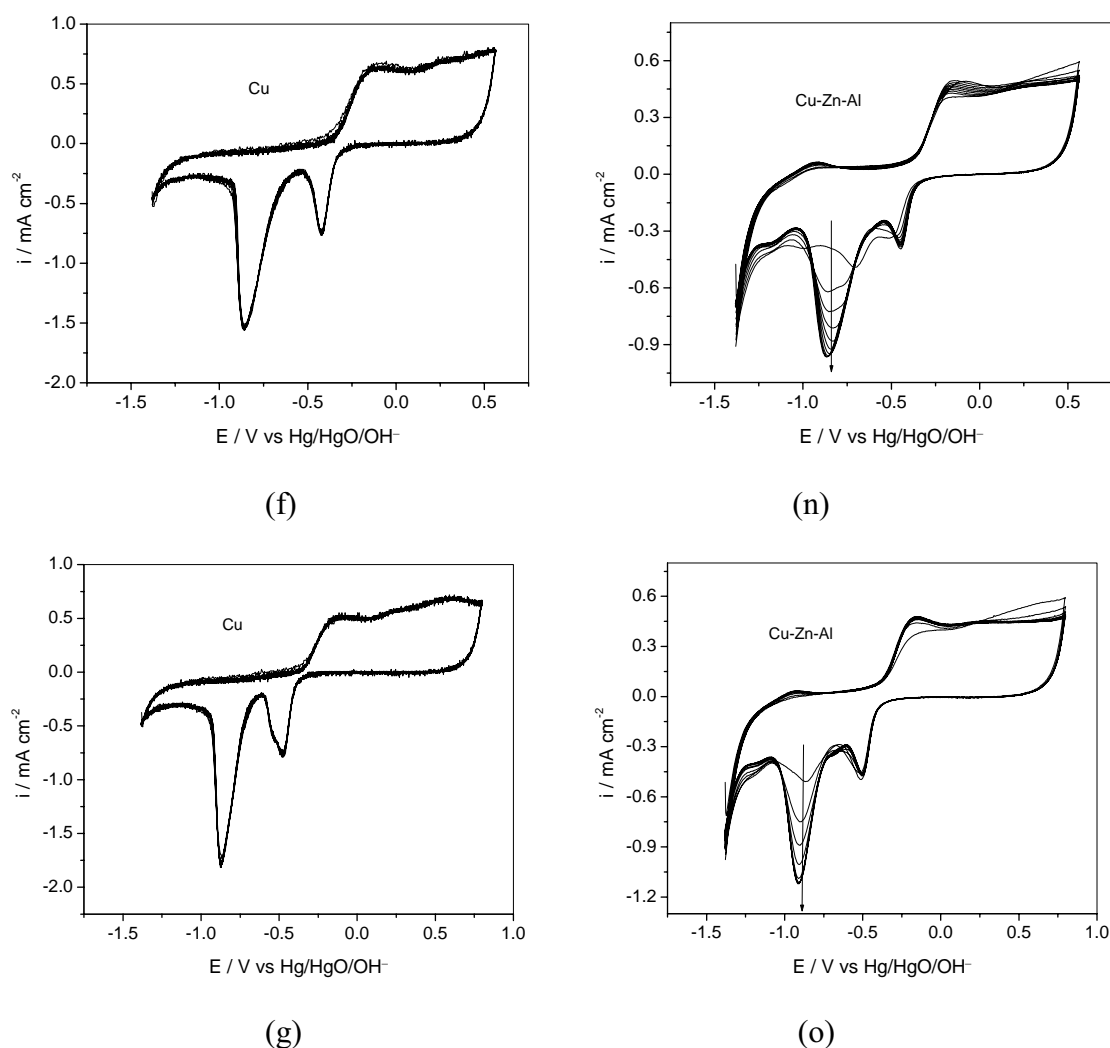


Figura 66. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de tampão bórico/borato pH 8,4 variando o potencial de inversão de varredura para: (a-g) cobre policristalino e (h-o) liga de Cu-Zn-Al orientada no plano (100).

4.8.6 - Curvas de Potencial em Circuito Aberto e Voltametria Cíclica: Liga policristalina

A **Figura 67a** mostra curvas de potencial em circuito aberto obtidas para vários grãos da liga de cobre policristalina. Observou-se uma variação de até cerca de 40 mV entre as curvas, indicando que a estabilidade da liga no eletrólito em estudo depende da orientação cristalográfica. Para o grão número 5 verificou-se o menor potencial estacionário, podendo ser atribuído a uma diminuição da estabilidade devido ao maior número de degraus [64] presentes na superfície. Após a aquisição das curvas de E_{oc} registraram-se os voltamogramas de cada grão varrendo o potencial no sentido de redução dos óxidos formados na superfície (**Figura 67b**). Para o grão 1 foi observado um pico pouco intenso em -0,58 V; para o grão 13 esse pico

apareceu em $-0,72$ V; o voltamograma do grão 4 mostrou apenas um pico de redução ao redor de -1 V; o grão 5 não mostrou pico de redução e o grão 22 mostrou um pico mais intenso e bem definido ao redor de $-0,8$ V. Esses picos, provavelmente, são todos devidos à redução de óxidos de cobre (I) formados na exposição dos grãos ao eletrólito, numa indicação clara que a quantidade e a estabilidade do filme de óxido formado é dependente da orientação cristalográfica. Para os voltamogramas cíclicos da **Figura 67c** verificou-se uma maior diferença na região de formação e redução dos óxidos de cobre.

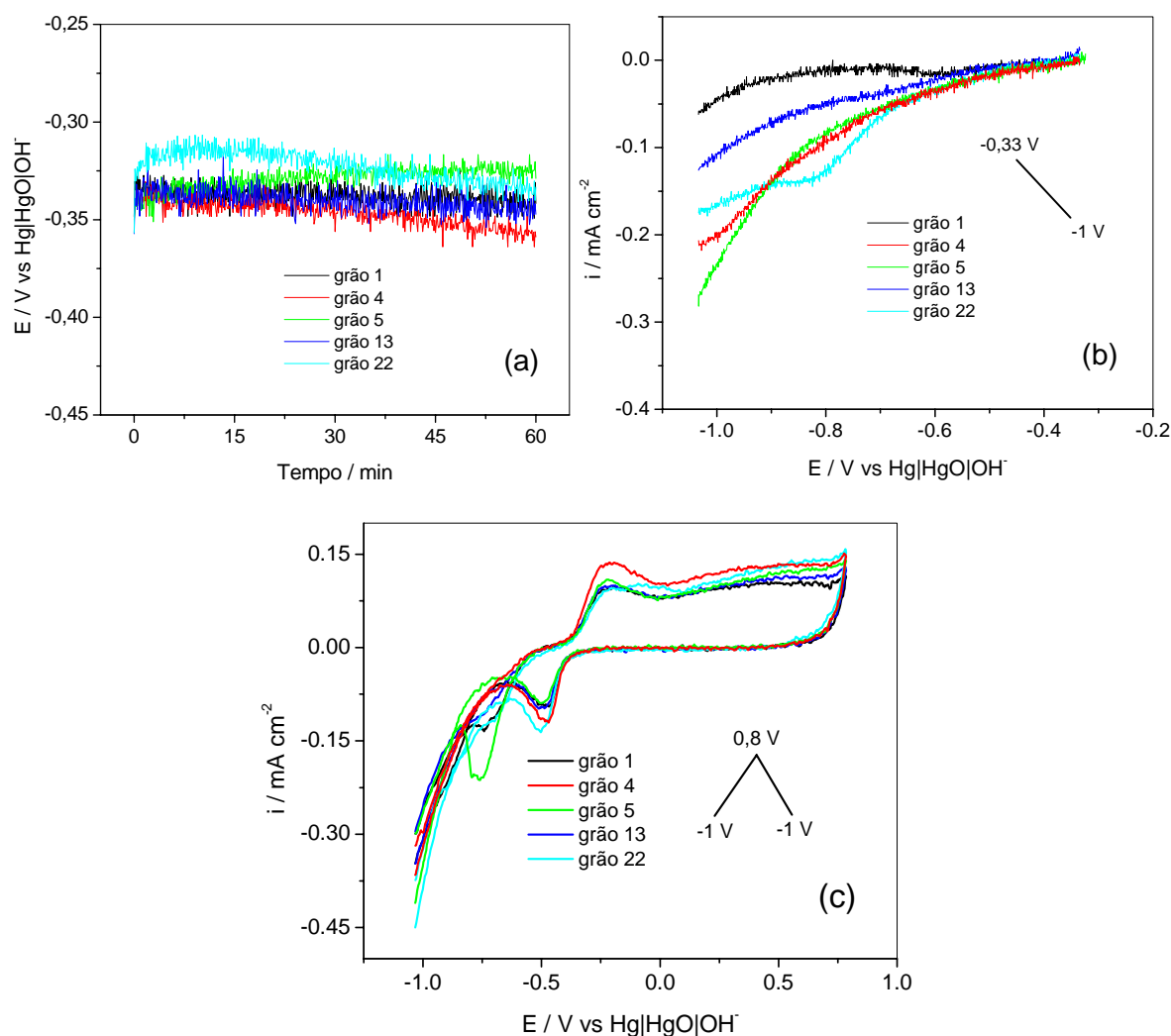
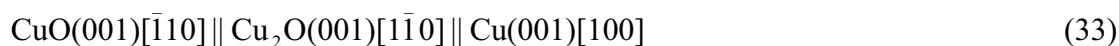
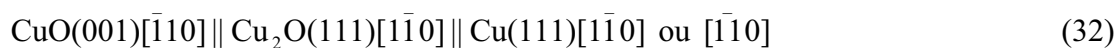


Figura 67. Estudo eletroquímico para os grãos da liga policristalina: a) Curvas de potencial em circuito aberto; b) Redução dos óxidos formados em Eoc; c) Voltamogramas cíclicos, $20\ mV\ s^{-1}$, a $25\ ^\circ C$.

A **Figura 68** mostra voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ com a micro-célula para alguns grãos da liga policristalina em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4. Diferentemente do filme de Kapton[®], a utilização da micro-célula possibilitou a varredura de potenciais abaixo de -1 V sem a infiltração da solução, mas nesse caso o ataque da superfície com solução de cloreto férrico por 3 minutos foi necessária para a visualização dos grãos o que também auxilia na remoção de uma possível camada superficial deformada. Verifica-se nos voltamogramas que a principal diferença ocorre na região de redução de Cu_2O para Cu . Estudos realizados com STM em monocristais de cobre nas orientações (111) e (001) em $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$ [21, 36] mostram que a formação de Cu_2O obedece a uma orientação do substrato, mas a orientação do óxido CuO formado independe da orientação do substrato. Assim o óxido cuproso crescido sobre $\text{Cu}(111)$ segue a orientação do substrato formando $\text{Cu}_2\text{O}(111)$; $\text{Cu}(001)$ também segue a orientação do substrato nesse caso formando $\text{Cu}_2\text{O}(001)$. Entretanto, verifica-se que o óxido cuprico não segue a orientação do substrato e apresenta-se orientado em ambos os casos em $\text{CuO}(001)$. Para $\text{Cu}(111)$ e $\text{Cu}(001)$, respectivamente, as seguintes relações epitaxiais são encontradas:



Segundo os autores uma estrutura granular e amorfa foi verificada e atribuída a produtos de corrosão associado à formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ por um mecanismo de dissolução-precipitação. Essa camada foi observada principalmente sobre $\text{Cu}(001)$, pois o óxido precursor $\text{Cu}_2\text{O}(001)$ é menos estável, o que resulta em uma maior quantidade de íons cobre dissolvidos. Foi verificado também que a cristalinidade dos óxidos está relacionada ao pH, pois depende da razão de grupos OH adsorvidos na superfície do cobre.

Portanto imagina-se que a orientação do óxido Cu_2O obedeça à orientação do substrato também na liga de Cu-Zn-Al e esse pode ser o principal motivo das diferenças encontradas nos voltamogramas para os diferentes grãos.

Os voltamogramas das **Figuras 67 e 68** sugerem que o óxido de Cu (II) cresce independente da orientação do substrato e, talvez por isso, o pico de corrente correspondente a sua redução não se modifica significativamente quando muda a orientação do grão. Já a região de potenciais de formação e principalmente de redução de óxido cuproso parece ter sido mais influenciada pela orientação dos grãos. Verifica-se uma variação na corrente anódica e também uma multiplicidade de picos de redução que depende da orientação dos grãos. Para confirmar que a maior influência da orientação do substrato ocorre na formação de Cu_2O

foram obtidos voltamogramas cíclicos com a varredura anódica até o limite positivo de potencial de formação de Cu_2O seguido da varredura catódica. Os voltamogramas para alguns grãos de diferentes orientações são mostrados na **Figura 69**.

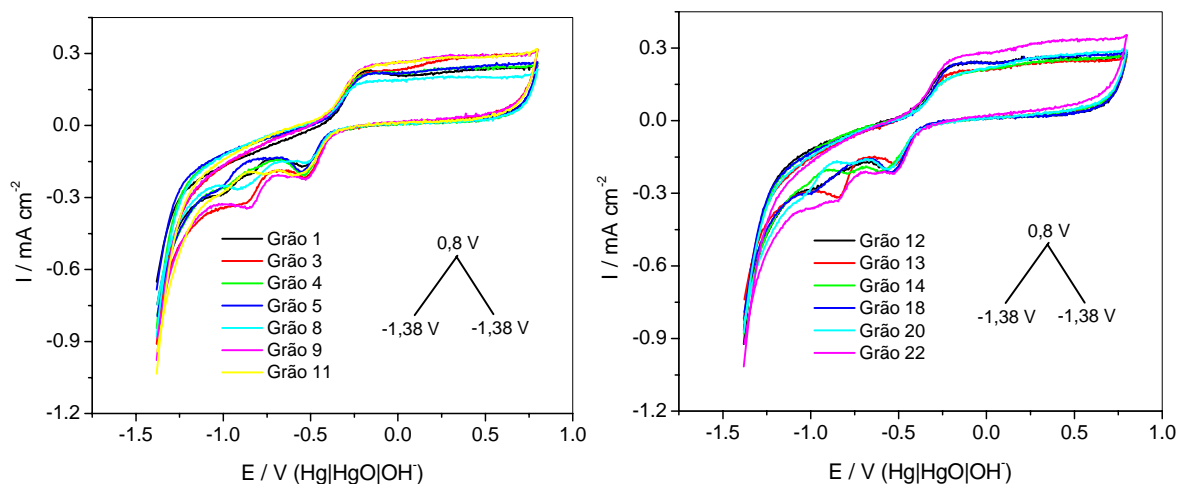


Figura 68. Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ realizados com auxílio da micro-célula para os grãos da liga policristalina.

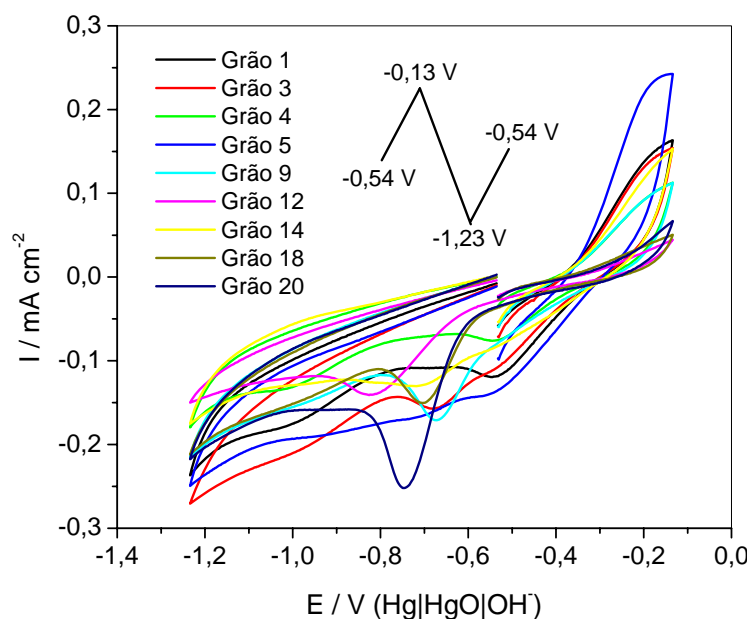


Figura 69. Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ realizados com auxílio da micro-célula para grãos da liga policristalina com a varredura indo até o início de formação de Cu_2O .

Verifica-se para os diferentes grãos uma variação nos potenciais e na densidade de corrente dos picos de redução correlacionados a redução de Cu_2O . Nos voltamogramas observam-se também diferentes valores de densidade de corrente anódica em torno de $-0,13$ V (potencial de inversão do sentido da varredura) que tem sido relacionada basicamente à oxidação de Cu a Cu_2O . Uma possível interpretação seria considerar que durante o ataque da liga se forme também óxido na superfície, que diminuiria a corrente anódica ao redor de $-0,13$ V. Assim, seria de se esperar que os grãos com orientação mais próxima do plano (110) se oxidariam mais durante o ataque e dariam menor corrente no potencial de inversão, como por exemplo, os grãos 12, 18 e 20. A densidade de corrente anódica em $-0,13$ V foram correlacionadas aos valores de ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} que são os ângulos entre a orientação dos grãos e os principais pólos de baixo índice de Miller. Esses valores são apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15 Valores da densidade de corrente em $-0,13$ V e ρ_{hkl} (Tab. 12) para diferentes grãos da liga policristalina.

Grão	$I / \text{mA cm}^{-2}$	$\rho_{100} / ^\circ$	$\rho_{110} / ^\circ$	$\rho_{111} / ^\circ$
1	0,163	12	33	48
3	0,154	27	19	36
4	0,112	24	22	35
5	0,243	18	32	36
9	0,112	28	19	36
12	0,044	43	7	29
14	0,153	23	22	40
18	0,050	41	5	32
20	0,067	40	10	30

A **Figura 70** mostra um gráfico dos valores de ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} em função da densidade de corrente em $-0,13$ V. É possível observar uma correlação entre os valores, sendo que o aumento em ρ_{110} e, em menor magnitude para ρ_{111} , ocasiona um aumento na densidade de corrente. Já o aumento de ρ_{100} provoca o efeito contrário, uma diminuição na densidade de corrente, porque se oxida menos durante o ataque. Esse plano é o de menor densidade atômica.

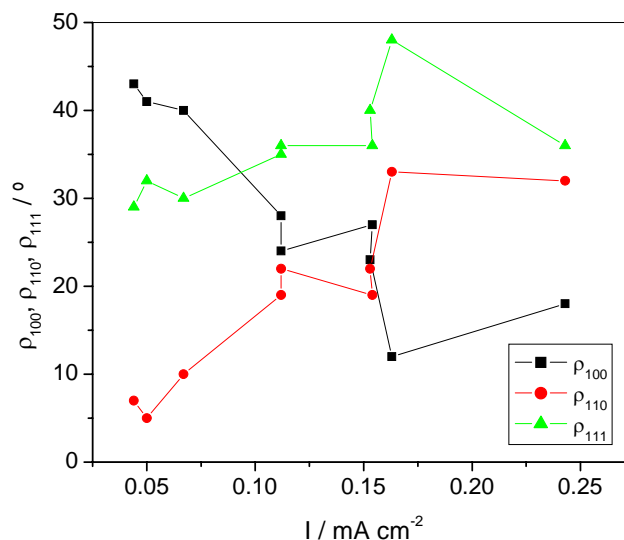


Figura 70. Valores de ρ_{100} , ρ_{110} e ρ_{111} em função da densidade de corrente em $-0,13$ V.

4.8.7 - Análise da superfície por XPS para a liga monocristalina de fase β orientada no plano (100) após imersão no eletrólito.

A caracterização de uma amostra da liga de Cu-Zn-Al monocristalina de fase β orientada no plano (100) foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A análise foi feita para um eletrodo após a estabilização do potencial em circuito aberto por 20 horas em solução desoxigenada de tampão bórico/borato (pH 8,4) com o objetivo de se conhecer a composição do filme formado espontaneamente sobre a superfície do eletrodo. A análise de XPS foi feita em ambiente de ultravácuo (pressão na ordem de 10^{-9} Torr) e utilizou-se um feixe de íons Ar^+ para a realização da decapagem. Foi empregada como fonte de excitação a radiação $K\alpha$ do alumínio com energia de 1486,6 eV e potência de 140 W, dada pelo potencial de 14 kV e corrente de 10 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor de 284,2 eV para linha fotoelétrica C 1s associada ao carbono adventício [85], sempre presente nas superfícies. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa MULTIPACK fornecido pelo fabricante.

A **Figura 71** mostra o espectro de XPS obtido para a liga Cu-Zn-Al, após estabilização do E_{OC} (20 h de imersão). Observam-se os picos referentes ao cobre, zinco, alumínio, oxigênio, carbono e cálcio; esse último provavelmente devido a alguma impureza incorporada à amostra, durante o transporte da liga para a análise ou manuseio da amostra.

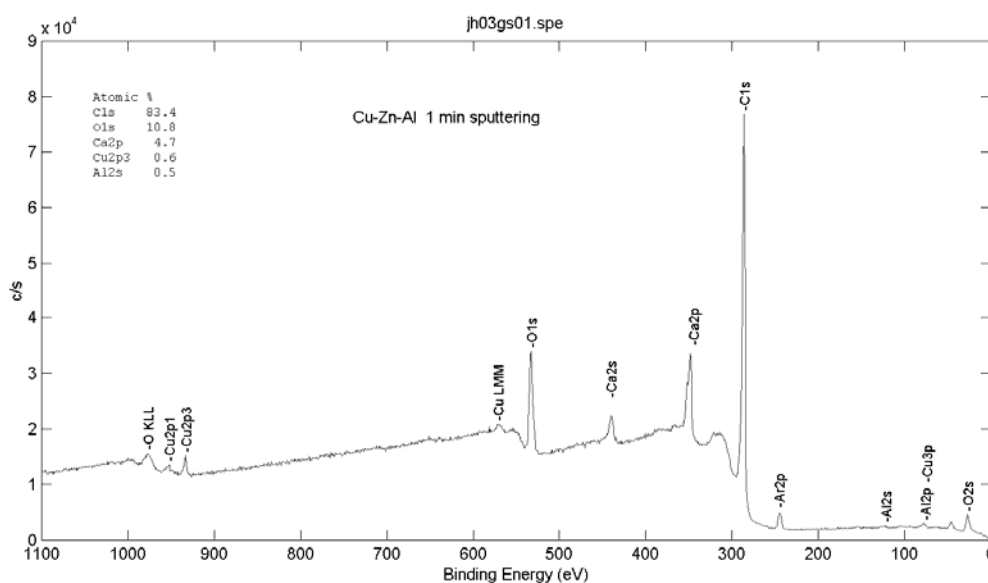


Figura 71. Espectro de XPS geral após 1 minuto de decapagem com íons Ar^+ para o monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β , obtido após estabilização do potencial de circuito aberto (20 horas) em solução desoxigenada de tampão bórico/borato, pH 8,4.

A **Figura 72** mostra os picos obtidos durante o processo de decapagem do filme formado na superfície do eletrodo. Verifica-se que esse filme é composto principalmente pelos óxidos Cu_2O , ZnO e Al_2O_3 . É possível também que haja hidróxidos de alumínio com diferentes composições [86] como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{AlO}(\text{OH})$, além do $\text{Zn}(\text{OH})_2$, já que a energia desses localiza-se nas proximidades dos principais óxidos. Imagina-se também a possibilidade de existir uma pequena quantidade de CuO , mas é descartada a presença de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. As energias de ligação de Zn e Cu metálico situam-se na região de pico, mas a presença destes é pouco provável devido à grande quantidade de átomos de oxigênio no filme.

A **Figura 73** mostra uma estimativa da composição do filme a partir das áreas sob os picos. Verifica-se que o aumento do tempo de decapagem diminui a concentração de oxigênio e aumenta a de cobre, zinco e alumínio, indicando que se trata de um filme complexo formado principalmente de óxidos, que podem ser de estequiometria não bem definida. A análise das razões Zn/Cu e Al/Cu sugere também um processo de enriquecimento de átomos de cobre na superfície do filme, talvez devido a cinética de oxidação do cobre ser mais elevada que dos demais elementos de liga.

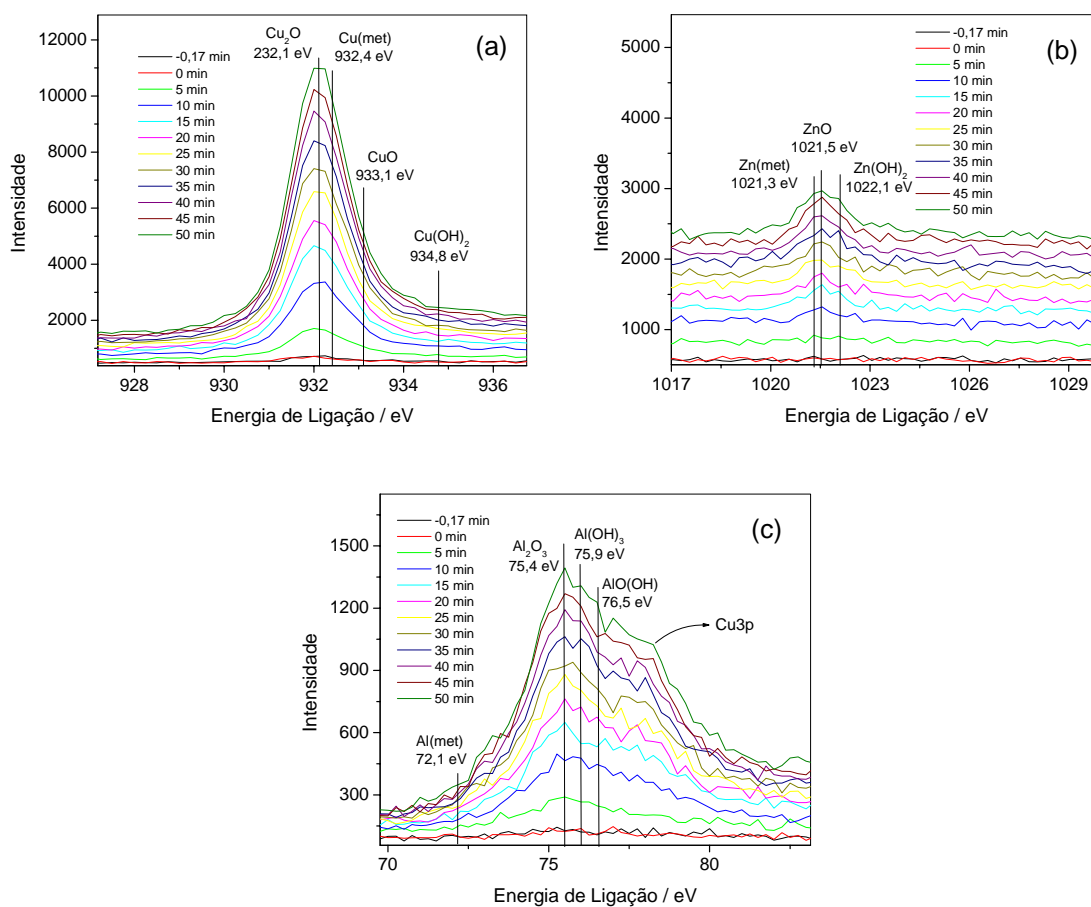


Figura 72. Espectro de XPS com o tempo de decapagem nas seguintes regiões: a) Cu2p3, b) Zn2p3 e c) Al2p.

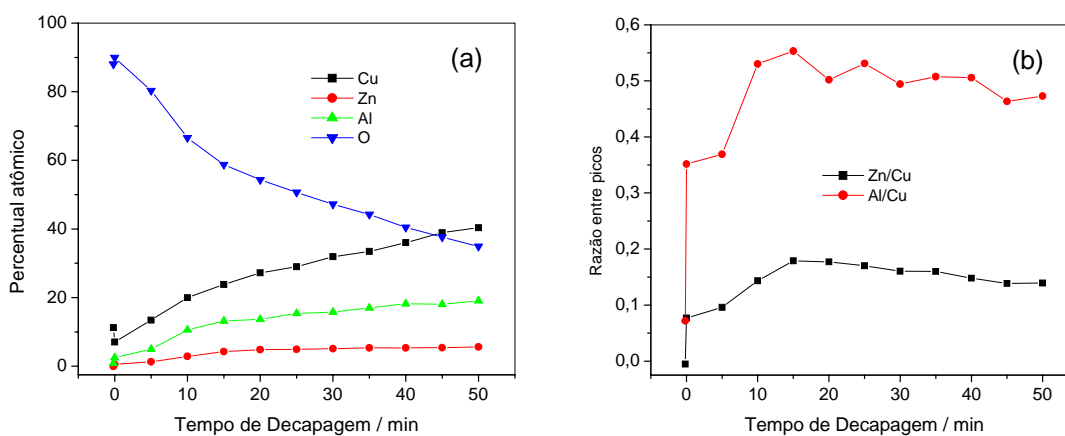


Figura 73. Análise por XPS nas varias etapas de decapagem: a) estimativa da percentagem atômica e b) perfil indicando o enriquecimento de Cu na superfície do filme.

Espectros de XPS não foram obtidos para a liga policristalina porque se espera a formação dos mesmos óxidos já detectados sobre o monocristal, embora não esteja garantida a mesma composição ou razão atômica O/M nesses óxidos. A análise de XPS da liga policristalina apenas teria interesse se fosse possível fazê-la para cada grão da liga porque permitiria conhecer a influência da orientação dos grãos na formação ou não e tipo de óxidos. Sabe-se que aqui sim a quantidade e natureza dos óxidos formados pode ser diferente conforme foi descrito a partir da análise dos voltamogramas para esses grãos.

4.8.8 – Alguns resultados sobre o eletropolimento da liga monocristalina.

Um ponto crítico no estudo eletroquímico de monocristais é o processo de preparação da superfície do eletrodo. No caso de monocristais de ligas, como os de Cu-Zn-Al, essa etapa torna-se ainda mais crítica devido à presença de mais de uma espécie atômica na sua estrutura, inclusive na superfície (ver adiante). As preparações da superfície de monocristais de cobre para estudos eletroquímicos envolvem, na maioria dos casos, desbaste, polimento mecânico e polimento eletroquímico. No eletropolimento de cobre são mais utilizadas soluções à base de MeOH/H₃PO₃ [87]. Possíveis problemas devido à formação de óxidos e /ou até fosfatos insolúveis antes das medidas eletroquímicas e de microscopia podem ser minimizados reduzindo as espécies de cobre potenciodinamicamente em valores mais negativos do que -1,12 V/SHE (10 mV s⁻¹) [35] (-1,55 V/Hg|HgO|OH⁻), ou lavando o eletrodo por 30 s com solução de H₂SO₄ 10% (v/v) [88], ou ainda submetendo o eletrodo a um processo de recozimento em atmosfera de hidrogênio ultra puro (6N) a 1000 K por 16 h [21]. Em ligas, a formação de óxidos e outras espécies insolúveis como as de alumínio e zinco são indesejáveis. A preparação desses eletrodos livre de óxidos parece ser uma tarefa muito difícil, pois durante a preparação do eletrodo uma camada de óxido é formada em contato com o ar [89]. No entanto, o aumento da espessura desses óxidos deve ser evitado, pois reduções catódicas de óxidos de alumínio e óxidos estáveis de zinco não são possíveis em solução aquosa. A possibilidade de enriquecimento de um dos elementos na superfície da liga [90, 91] é outro fator que deve ser cuidadosamente considerado na elaboração de soluções para eletropolimento, pois isso pode alterar o comportamento real do eletrodo. Soluções à base de MeOH/HNO₃ são as mais utilizadas no eletropolimento de ligas de Cu-Zn-Al [67]. Diferentemente dos fosfatos, os nitratos de Cu, Zn e Al são solúveis em solução aquosa. O eletropolimento de cobre a 25 °C e em solução de MeOH/H₃PO₃ é considerado como um sistema padrão, sendo esse sistema o mais utilizado na fundamentação de teorias sobre o

eletropolimento [40]. A **Figura 74** mostra uma curva I-E ideal [93], geralmente encontrada para eletropolimento de Cu em MeOH/H₃PO₃. Três regiões distintas podem ser destacadas: uma região de menor potencial que sofre influência da cinética do eletrodo, cuja corrente muda com o potencial e que normalmente ocasiona a formação de pites na superfície do eletrodo; uma região central em que a corrente praticamente não se altera com o potencial aplicado e que o processo global é governado pelo transporte de massa; e uma terceira região onde há a evolução de gás e formação de pites sobre o eletrodo. Um filme estável é formado na região central, região em que se realiza o eletropolimento. Condições otimizadas de eletropolimento são conseguidas em potenciais próximos a “A”, mostrado na figura.

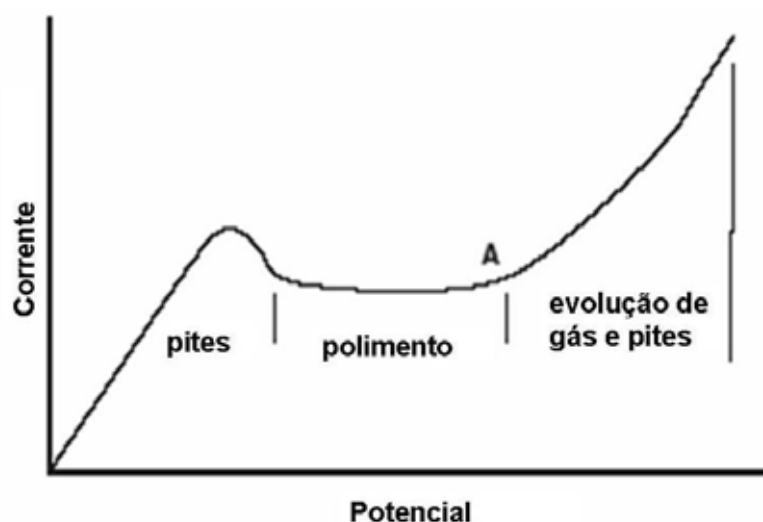


Figura 74. Curva ideal I-E ideal geralmente encontrada para o eletropolimento de cobre em solução de MeOH/H₃PO₃ [93].

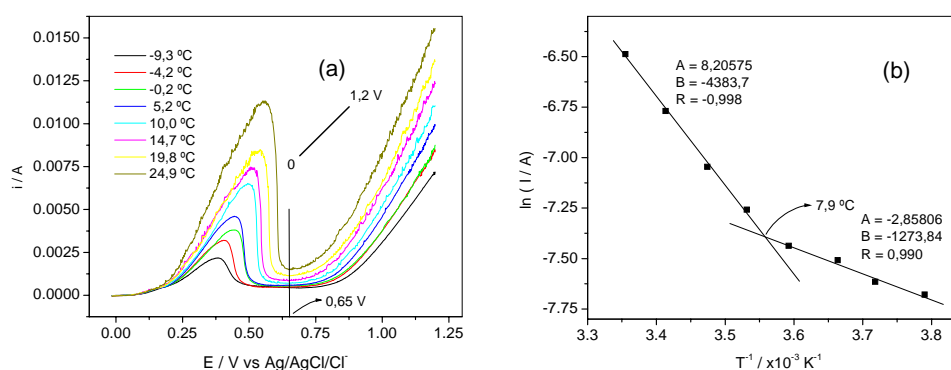
Uma característica das soluções MeOH/H₃PO₃ utilizadas no eletropolimento de cobre é sua alta viscosidade. Esta propriedade tem um papel fundamental, estando intimamente ligada ao transporte dos átomos de cobre do eletrodo para a solução, levando ao alisamento da superfície [87]. Soluções à base de MeOH/HNO₃, utilizadas no eletropolimento de ligas Cu-Zn-Al, possuem uma viscosidade bem menor que as soluções MeOH/H₃PO₃. Talvez devido a esta propriedade, o eletropolimento em soluções de MeOH/HNO₃ é conduzido em temperaturas bem menores que 25 °C [9].

A **Figura 75a** mostra curvas de polarização anódica para a liga monocristalina em solução de HNO₃ 10%(v/v) em MeOH, registradas em diferentes temperaturas entre -10 e ≈ +25 °C. Verificou-se que com a diminuição da temperatura o pico de oxidação diminui e o patamar de corrente na região central da curva, onde se forma um filme estável, aumenta.

Com a diminuição da temperatura o perfil I-E da curva também passa a assemelhar-se ao observado para o sistema ideal (**Figura 74**). O fator principal que governa essa mudança parece ser o aumento da viscosidade causado pela diminuição da temperatura, o que controla a velocidade de transporte de massa e a velocidade da reação.

Durante o eletropolimento em temperaturas inferiores a 5 °C observou-se uma nítida mudança na morfologia da superfície do monocristal. A **Figura 75c** mostra a variação da morfologia da liga monocristalina com orientação próxima a (100) que ocorre após o processo de polimento em -10 °C (as fotos foram obtidas entre ≈ -10 °C e $\approx +25$ °C). Observou-se que em temperaturas ao redor de 5 °C ocorre a transformação da estrutura martensítica (existente em baixa temperatura) para austenita (fase β), sendo esse um dos problemas para se fazer o eletropolimento de ligas de Cu-Zn-Al de fase β em baixas temperaturas. No entanto, há trabalhos em que o processo de eletropolimento é realizado em temperaturas inferiores a 0 °C [9]. Mesmo sendo a transformação martensítica um processo reversível as diferenças topográficas entre as duas estruturas fazem com que o eletropolimento não ocorra de modo satisfatório em toda a extensão do material.

A **Figura 75b** mostra a variação linear entre $\ln I$ (0,65 V) em função de $1/T$ para solução e eletrodo estacionários. Observam-se dois segmentos de reta, sugerindo a existência de dois processos com diferente dependência em relação à temperatura. Essas duas retas têm intersecção na temperatura de 7,9 °C, muito próximo à temperatura em que se observa a completa transformação da fase β para martensita durante o resfriamento. As energias de ativação para os processos em maiores e menores temperaturas são 36 e 11 kJ, respectivamente, que poderiam estar associadas aos processos ocorrendo sobre a austenita e sobre a martensita. Para os poucos estudos realizados com a superfície eletropolida foi utilizada a temperatura ao redor de 10 °C para garantir que a liga estará na fase β sendo que também foi adicionado espessante, o etilenoglicol [94] para aumentar a viscosidade do meio, possibilitando o eletropolimento em temperaturas próximas à ambiente.





(c)

Figura 75. (a) Curvas de polarização em solução contendo 20 mL de ácido nítrico e 230 mL de metanol 69% em diferentes temperaturas, 10 mV s^{-1} ; (b) Gráfico de $\ln I$ em função de $1/T$. (c) Micrografias (magnificação 50 X) da superfície após polimento a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 min.

5 - Conclusões

Os Resultados descritos nesse trabalho permitem apresentar as seguintes conclusões:

- Foi possível a obtenção de um monocristal de liga de Cu-Zn-Al de fase β por meio da técnica de Bridgman, sua orientação nos planos (100), (110) e (111) e por meio das figuras de Laüe confirmou-se a presença dos eixos de simetria da fase cúbica (β).
- As ligas policristalina e monocristalina estudadas nesse trabalho e submetidas ao tratamento térmico descrito possuem a fase β na forma ordenada e exibem uma superestrutura $L2_1$, tendo sido obtidos os valores do parâmetro de rede $a_0 = 5,867 \pm 0,003$ e $a_0 = 5,863 \pm 0,002$, respectivamente. Observou-se também a influência da orientação cristalográfica nos difratogramas devido à orientação preferencial dos monocristais nos três planos de baixos índices de Miller.
- Os pites cristalográficos obtidos após ataque químico da superfície do monocristal orientado no plano (100) com solução alcoólica de $FeCl_3$ exibem formato de quadrado com vértices voltados para direção [110]. A estrutura interna dos pites apresenta irregularidades orientadas e relacionadas ao sentido de dissolução.
- Os grãos da liga policristalina exibem textura com uma orientação preferencial próximo ao plano (110), quando cortado na transversal ao eixo de crescimento.
- O principal pico de redução após a liga ser mantida no eletrólito (pH 8,4) em circuito aberto corresponde à redução de óxido cuproso, exibindo um comportamento linear de carga, potencial de pico e densidade de corrente de pico com o tempo de imersão no eletrólito no intervalo estudado. Estima-se que a camada do óxido Cu_2O cresça a uma taxa de $\delta = 7 \cdot 10^{-3} \text{ nm min}^{-1}$ e exibe um processo de envelhecimento com o tempo de imersão no eletrólito em pH 8,4.
- A superfície do filme de óxidos formado sobre o monocristal orientado em (100) e mantido em circuito aberto em solução de tampão bórico/borato, pH 8,4, apresenta-se rica em Cu_2O e mais internamente exibe principalmente os óxidos Cu_2O , ZnO e Al_2O_3 confirmados pelos espectros de XPS.
- O comportamento eletroquímico observado para liga policristalina mostra uma dependência com a orientação cristalográfica de cada grão. Os grãos, cujas orientações estão mais distante dos planos de baixo índice de Miller, exibem uma superfície mais ativa, relacionada ao maior número de degraus atômicos.

-
- Os processos de oxidação e redução da liga monocristalina orientada no plano cristalográfico (100) são influenciados diretamente pelo valor do pH da solução.
 - Para o monocristal da liga a intensidade do pico de redução do óxido cuproso (Cu_2O), diferentemente do obtido para o eletrodo de cobre policristalino, depende do número de ciclos realizados, sugerindo que os elementos Zn e Al reagem quimicamente com o CuO durante a varredura potenciodinâmica.
 - O desbaste mecânico usado no preparo do monocristal para sua orientação produz uma deformação da superfície que altera a reatividade química. Essa camada deformada pode ser removida quase totalmente por um procedimento que alterna polimento mecânico com alumina ($0,3 \mu\text{m}$) e ataque químico com solução contendo íons férricos.
 - Uma superfície com bom acabamento foi obtida pelo processo de polimento eletrolítico. O gráfico de Arrhenius obtido a partir das curvas de polarização em diferentes temperaturas permitiu estimar as energias de ativação para oxidação das fases beta (36 kJ) e martensita (11 kJ), bem como a temperatura de transformação, ao redor de $8 \text{ }^\circ\text{C}$.
 - A micro-célula desenvolvida permitiu limitar o estudo eletroquímico em uma micro-região, por exemplo, um único grão de diâmetro de $608 \mu\text{m}$, porém foi possível fazer ponteiras para a micro-célula com diâmetro da ordem de $20 \mu\text{m}$.

6 - Perspectivas Para Trabalhos Futuros

- 1) Melhorar as condições de trabalho com a micro-célula diminuindo cada vez mais a área do eletrodo de modo a fazer micro-eletroquímica, permitindo o estudo de grãos menores, influência do contorno de grãos, interfaces substrato / revestimento, regiões influenciadas pelo calor nos processos de solda, interior de pites etc.
- 2) Estudar o comportamento eletroquímico de grãos da liga Cu-Zn-Al policristalina buscando aumentar a contribuição dos planos de baixo índice de Miller (100), (110) e (111) e procurar entender sua dissolução em direções preferenciais.
- 3) Estudo da resolução espacial empregando espectroscopia de impedância eletroquímica localizada e comparação com os resultados de micro-impedância a ser realizada com um dos sistemas desenvolvidos no nosso laboratório (máscara e micro-célula).
- 4) Melhorar a preparação da superfície de monocristais da liga Cu-Zn-Al de modo a diminuir o efeito da deformação mecânica da superfície.
- 5) Estudar o comportamento de monocristais cobre e zinco em baixos índices de Miller para comparar diretamente com o de monocristais da liga de Cu-Zn-Al orientados nos baixos planos de Miller.
- 6) Orientar os monocristais da liga Cu-Zn-Al pelos métodos de retro-reflexão de Laue e difração de elétrons retro-espalhados (EBSD electron back-scatter diffraction) e comparar os dois métodos.

7 - Referências

- 1 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; BENEDETTI, A. V. Influence of silver additions on the aging characteristics of the Cu-10.4at%Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 268, p. 122-129, 1998.
- 2 ADORNO, A. T.; GUERREIRO, M. R.; SILVA, R. A. G. Kinetics of Ag-rich precipitates formation in Cu-Al-Ag alloys. *Materials Science and Engineering*, v. 374, p. 170-176, 2004.
- 3 ADORNO, A. T.; SILVA, R. A. G. Isothermal decomposition kinetics in the Cu-9%Al-4%Ag alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 375, p. 128-133, 2004.
- 4 ARRUDA, G. J.; ADORNO, A. T.; BENEDETTI, A. V. Influence of silver additions on the structure and phase transformation of the Cu-13 wt% Al alloy. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 6299-6303, 1997.
- 5 ROSATTO, S. S.; CABOT, P. L.; SUMODJO, P. T. A.; BENEDETTI, A. V. Electrochemical studies of copper-aluminum-silver alloys in 0.5 M H₂SO₄. *Electrochimica Acta*, v. 46, p. 1043-1051, 2001.
- 6 BLANCO, M.; BARELLI, N.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V. Estudos Eletroquímicos de ligas a base de cobre: sistemas bifásicos e monofásicos poli e monocristalinos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 12., 2001, Gramado. **Anais...** Gramado, 2001. v. 1. p. 575-577.
- 7 BENEDETTI, A. V.; NAKAZATO, R. Z.; SUMODJO, P. T. A.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F. A.; GARRIDO, J. A. Potentiodynamic behaviour of Cu-Al-Ag Alloys in NaOH: a comparative study related to the pure metals electrochemistry. *Electrochim. Acta*, v. 36, p. 1409-1421, 1991.
- 8 ZAMBRANO, U. C.; BLANCO, M.; BARELLI, N.; SUEGAMA, P. H.; BENEDETTI, A. V. Comportamento eletroquímico da liga Cu-Zn-Al monocristalina com orientação no plano (130) por meio de retro-reflexão de Laue, e da liga policristalina. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 14., 2004, Teresópolis. **Anais...** Teresópolis, 2004. 1 CD-ROM.
- 9 BLANCO, M. *Estudos eletroquímicos de ligas a base de cobre: sistemas bifásicos e monofásicos, poli e monocristalinos*. 2004. 213 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 10 LOVEY, F. C.; TORRA, V. Shape memory in Cu-based alloys: phenomenological behavior at the mesoscale level and interaction of martensitic transformation with structural defects in Cu-Zn-Al. *Progress in Materials Science*, v. 44, p. 189-289, 1999.
- 11 COHEN, M.; OLSON, G. B.; CLAPP, P. C. On the classification of displacive phase transformations. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MARTENSITIC TRANSFORMATIONS (ICOMATI), 1979, Massachusetts. **Proceedings ...** Massachusetts, 1979, p. 1-11.
- 12 WAYMAN, C. M.; BHADSHIA, H. K. D. H. Phase transformations, nondiffusive. In: CAHN, R. W.; HAASEN, P. *Physical metallurgy*. 4th ed. Amsterdam: North-Holland, 1996. Part II, cap. 16, p. 1058-1529.
- 13 SANTAMARTA, R.; PONS, J.; CESARI, E. Revista de la Societat Catalana de Química, v. 6, p. 26-38, 2005.

- 14 CHEN, B.; LIANG, C.; FU, D.; REN, D. Corrosion behavior of Cu and the Cu–Zn–Al shape memory alloy in simulated uterine fluid. *Contraception*, v. 72, p. 221-224, 2005.
- 15 MANFREDI, C.; SIMISON, S.; SANCHEZ, S. Selection of copper base alloys for use in polluted seawater. *National Association of Corrosion Engineers*, v. 43, p. 458-464, 1987.
- 16 PARK, C. J.; LOHRENGEL, M. M.; HAMELMANN, T.; PILASKI, M.; KWON, H. S. Grain-dependent passivation of surfaces of polycrystalline zinc. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3395-3399, 2002.
- 17 DAVEPON, B.; SCHULTZE, J. W.; KÖNIG, U.; ROSENKRANZ, C. Crystallographic orientation of single grains of polycrystalline titanium and their influence on electrochemical processes. *Surface and Coatings Technology*, v. 169-170, p. 85-90, 2003.
- 18 SCHREIBER, A.; SCHULTZE, J. W.; LOHRENGEL, M. M.; KÁRMÁN, F.; KÁLMÁN, E. Grain dependent electrochemical investigations on pure iron in acetate buffer pH 6.0. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 2625-2630, 2006.
- 19 PILASKI, M.; HAMELMANN, T.; MOEHRING, A.; LOHRENGEL, M. M. Impedance spectroscopy in micro systems. *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 2127-2134, 2002.
- 20 HEIDELBERG, A.; ROZENKRANZ, C.; SCHULTZE, J. W.; SCHÄPERS, T. H.; STAIKOV, G. Localized electrochemical oxidation of thin Nb films in microscopic and nanoscopic dimensions. *Surface Science*, v. 597, p. 173-180, 2005.
- 21 KUNZE, J.; MAURICE, V.; KLEIN, L. H.; STREHBLOW, H. H.; MARCUS, P. In situ STM study of the duplex passive films formed on Cu(1 1 1) and Cu(0 0 1) in 0.1 M NaOH. *Corrosion Science*, v. 46, p. 245–264, 2004.
- 22 MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H.; MARCUS, P. In situ STM study of the initial stages of oxidation of Cu(111) in aqueous solution. *Surface Science*, v. 458, p. 185–194, 2000.
- 23 ZAMBRANO, C. U. *Orientação cristalográfica de liga monocristalina de Cu-Zn-Al com estrutura martensítica e estudo eletroquímico da liga poli e monocristalina*. 2004. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 24 LANDOLT, D. Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, v. 32, p. 1-11, 1987.
- 25 ARNAUD, L.; TARTAVEL, G.; BERGER, T.; MARIOLLE, D.; GOBIL, Y.; TOUET, I. Microstructure and electromigration in copper damascene lines. *Microelectronics Reliability*, v. 40, p. 77-86, 2000.
- 26 STREHBLOW, H. H.; TITZE, B. The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS. *Electrochimica Acta*, v. 25, p. 839-850, 1980.
- 27 FENG, Y.; SIOW, K. S.; TEO, W. K.; TAN, K. L.; HSIEH, A. K. Corrosion mechanisms and products of copper in aqueous solutions at various pH values. *Corrosion*, v. 53, p. 389-398, 1997.
- 28 CHAN, H. Y. H.; TAKOUDIS, C. G.; WEAVER, M. J. Oxide film formation and oxygen adsorption on copper in aqueous media as probed by surface-enhanced raman spectroscopy. *Journal Physical Chemistry*, v. 103, p. 357, 1999.

- 29 MELENDRES, A.; BOWMAKER, G. A.; LEGER, J. M.; BEDEN, B. In-situ synchrotron far infrared spectroscopy of surface films on a copper electrode in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 449, p. 215-218C, 1998.
- 30 LOHRENGEL, M. M.; SCHULTZE, J. W.; SPECKMANN, H. D.; STREHBLOW, H. H. Growth, corrosion and capacity of copper oxide films investigated by pulse techniques. *Electrochimica Acta*, v. 32, p. 733-742, 1987.
- 31 MILLET, C.; FIAUD, C.; HINNEN, E. M. M. A correlation between electrochemical behavior, composition and semiconducting properties of naturally grown oxide films on copper. *Corrosion Science*, v. 37, p. 1903-1918B, 1995.
- 32 KUNZE, J.; MAURICE, V.; KLEIN, L. H.; STREHBLOW, H. H.; MARCUS, P. In situ STM study of the effect of chlorides on the initial stages of anodic oxidation of Cu(111) in alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, v. 48, p. 1157-1167, 2003.
- 33 IKEMIYA, N.; KUBO, T.; HARA, S. In situ AFM observations of oxide film formation on Cu(111) and Cu (100) surfaces under aqueous alkaline solutions. *Surface Science*, v. 323, p. 61, 1995.
- 34 KUNZE, J.; MAURICE, V.; KLEIN, L. H.; STREHBLOW, H. H.; MARCUS, P. In situ scanning tunneling microscopy study of the anodic oxidation of Cu(111) in 0.1 M NaOH. *Journal Physical Chemistry*, v. 105, p. 4263, 2001.
- 35 MAURICE, V.; STREHBLOW, H. H.; MARCUS, P. In situ scanning tunneling microscope study of the passivation of Cu(111). *Journal Electrochemical Society*, v. 146, p. 524-536, 1999.
- 36 KUNZE, J.; MAURICE, V.; KLEIN, L. H.; STREHBLOW, H. H.; MARCUS, P. J. In situ STM study of the anodic oxidation of Cu(0 0 1) in 0.1 M NaOH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 554-555, p. 113-125, 2003.
- 37 MILOŠEV, I.; STREHBLOW, H. H. *Journal Electrochemical Society*, v. 150, p. 517-524, 2003.
- 38 BLANCO, M.; BARELLI, N.; BENEDETTI, A. V.; FLOR, S. W. A. Desenvolvimento de um dispositivo para obtenção de monocristais de ligas à base de cobre. *Química Nova*, v. 26, p. 757-762, 2003.
- 39 DESROCHES, R.; DELEMONT, M. Seismic retrofit of simply supported bridges using shape memory alloys. *Engineering Structures*, v. 24, p. 325, 2002.
- 40 CALLISTER, W. D. Jr., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5. ed. São Paulo: LTC, 2002. cap. 11 p. 226.
- 41 RICKSECKER, R. E. BOWER, T. F. Metallography and microstructures: copper and copper alloys. American Society for Metals Handbook, 1985, v. 9, p. 399-414.
- 42 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. 2nd ed. [s.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
- 43 IVES, D. J. G.; JANZ, G. J. In: _____. *Reference electrodes: theory and practice*. New York: Academic Press, 1961.
- 44 GARREAU, D.; SAVEANT, J. M.; BINH, S. K. Application of dual reference electrode to electrochemical studies in highly resistive media. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 89, p. 427-430, 1978.

- 45 LENORE, L. S. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington: Apha, 1989.
- 46 ASM Handbook: *Alloy phase diagrams*. USA: ASM International, s. d. v. 3, p. 3. 13.
- 47 SATTO, C.; JANSEN, J.; LEXCELLENT, C.; SCHRYVERS, D. Structure refinement of L2₁ Cu-Zn-Al austenite, using dynamical electron diffraction data. *Solid State Communications*, v. 116, p. 273-277, 2000.
- 48 CASTRO, M. L.; ROMERO, R. Isothermal decomposition of some β Cu-Zn-Al alloys with $e/a=1.48$. *Materials Science and Engineering*, v. A273-A275, p. 577-580, 1999.
- 49 MAÑOSA, L.; JURADO, M.; COMAS, A. G.; OBRADO, E.; PLANES, A.; ZARESTKY, J.; STASIS, C.; ROMERO, R.; SOMOZA, A.; MORIN, M. A comparative study of the post-quench behaviour of Cu-Al-Be and Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 46, p. 1043-1053, 1998.
- 50 GUILMANY, J. M.; FERNANDEZ, J.; MELLOR, B. G. The influence of training on the two way shape memory effect obtained by stabilised stress induced martensite. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v. 24, p. 1941-1945, 1990.
- 51 GIACOBBE, F. W. Thermodynamic dezincification behavior of brass during annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 202, p. 243-250, 1993.
- 52 GIL, F. J.; GUILMANY, J. M.; FERNÁNDEZ, J. Kinetic grain growth in β -copper shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, v. A241, p. 114-121, 1998.
- 53 GIL, F. J.; GILEMANY, J. M. Effect of cobalt addition on grain growth kinetics in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Intermetallics*, v. 6, p. 445-450, 1998.
- 54 AHLERS, M. Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. *Progress in Materials Science*, v. 30, p. 135, 1986.
- 55 BUJOREANU, L. G.; CRAUS, M. L.; RUSU, I.; STANCIU, S.; SUTIMAN, D. On the β_2 to α -phase transformation in a Cu-Zn-Al-based shape memory 2 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 278, p. 190-193, 1998.
- 56 BERGER, L. I. *Symmetry of crystals*. In: LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of chemistry and physics*. Raton: CRC Boca Press, 2003. p. 12.
- 57 PLANES, A.; MAÑOSA, L.; VIVES, E.; CARVAJAL, J. R.; MORIN, M.; GUENIN, G.; MACQUERON, J. L. Neutron diffraction study of long-range atomic order in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Journal of Physics: condensed matter*, v. 4, p. 553-559, 1992.
- 58 PEÑA, J.; GIL, F. J.; GUILMANY, J. M. Effect of microstructure on dry sliding wear behaviour in CuZnAl shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 50, p. 3115-3124, 2002.
- 59 GIL, F. J.; GUILMANY, J. M. Friction and stored elastic energy in Cu-Zn-Al single crystals with pseudoelastic behaviour. *Thermochimica Acta*, v. 290, p. 167-171, 1997.
- 60 ZHOU, X. X.; LIU, Z. Y.; WEI, X. Q. Phase transformation of a CuZnAl Alloy during friction. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 9, p. 311-316, 2000.
- 61 SAULE, F.; AHLERS, M. Stability, stabilization and lattice parameters in Cu-Zn-Al martensites. *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 43, p. 2373-2384, 1995.

- 62 PELEGRINA, J. L.; AHLERS, M. Vacancies and stabilisation in martensitic Cu-Zn-Al single crystals. *Materials Science and Engineering*, v. A358, p. 310-317, 2003.
- 63 DAMIANI, C.; SADE, M. Composition dependence of surface and bulk defects generated in Cu-Zn-Al single crystals after pseudoelastic cycling. *Materials Science and Engineering*, v. A273–A275, p. 616–621, 1999.
- 64 SANTOS, V. P.; TREMILIOSI FILHO, G. Correlação entre a estrutura atômica superficial e o processo de adsorção-dessorção reversível de hidrogênio em eletrodos monocristalinos Pt(111), Pt(100) e Pt(110). *Química Nova*. v. 24, p. 856-863, 2001.
- 65 TEXTURE (CRYSTALLINE), Wikipedia. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Texture_%28crystalline%29>. Acesso em: 04 dez. 2006.
- 66 YUAN, W. Q.; WANG, J. N. Anisotropy of the phase-transformation plasticity in textured CuZnAl shape-memory sheets. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 123, p. 31-35, 2002.
- 67 MALARRIA, J.; SADE, M.; LOVEY, F. Microstructural evolution in the pseudoelastic cycling of Cu-Zn-Al single crystals: behavior at a transition stage. *Materials Science and Engineering*, v. 308, p. 88-100, 2001.
- 68 SANGWAL, K. In: AMELINCK, S.; NIHOUL, J. (Ed). *Etching of crystals: theory, experiment and applications*. Amsterdam: [s. n.]. 1987. p. 251.
- 69 BABIC, R.; METIKOS-HUKOVIC, M.; JUKIC, A. A study of copper passivity by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 4, p. B146-B151, 2001.
- 70 POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. 2th ed. Houston: NACE, 1974. p. 384-392.
- 71 GENNERO DE CHIALVO, M. R.; MARCHIANO, S. L.; ARVIA, A. J. The mechanism of oxidation of copper in alkaline solutions. *Journal Applied Electrochemistry*, v. 14, p. 165-175, 1984.
- 72 MARCHIANO, S. L.; ELSNER, C. I.; ARVIA, A. J. The anodic formation and cathodic reduction of cuprous oxide films on copper in sodium hydroxide solutions. *Journal Applied Electrochemistry*, v. 10, p. 365-377, 1980.
- 73 AMBROSE, J.; BARRADAS, R. G.; SHOESMITH, D. W. Rotating copper disk electrode studies of the mechanism of the dissolution-passivation step on copper in alkaline solutions. *Journal Electroanalytical Chemical*, v. 47, p. 65-80, 1973.
- 74 ISMAIL, K. M.; EL-EGAMY, S. S.; ABDEL-FATAH, M. Effects of Zn and Pb as alloying elements on the electrochemical behaviour of brass in borate solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 31, p. 663-670, 2001.
- 75 EMREGÜL, K. C.; AKSÜT, A. A. The behavior of aluminum in alkaline media. *Corrosion Science*, v. 42, p. 2051-2067, 2000.
- 76 HAMILTON, J. C.; FARMER, J. C.; ANDERSON, R. J. In situ raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution. *Journal Electrochemical Society*, v. 133, p. 739-745, 1986.

-
- 77 MACDONALD, D. D.; REAL, S.; URQUIDI-MACDONALD, M. Evaluation of alloy anodes for batteries III. Mechanisms of activation, passivation and hydrogen evolution. *Journal Electrochemical Society*, v. 135, p. 2397-2409, 1988.
- 78 CABOT, P. L.; CORTÉS, M.; CENTELLAS, F. A.; GARRIDO, J. A.; PÉREZ, E. Potentiodynamic passivation of zinc in aqueous KOH solutions. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 201, p. 85-100, 1986.
- 79 RADOSEVIC, J.; KLISKIC, M.; DABIC, P.; STEVANOVIC, R.; DESPIC, A. Processes on aluminium on the negative side of the open-circuit potential. *Journal Electroanalytical Chemistry*, v. 277, p. 105-109, 1990.
- 80 RYLKINA, M. V.; KUZNETSOV, Y. I.; KALASHNIKOVA, M. V.; EREMINA, M. A. Brass depassivation in neutral chloride media. *Protection of Metals*, v. 38, p. 340-346, 2002.
- 81 BROWN, O. R.; WHITLEY, J. S. Electrochemical behaviour of aluminium in aqueous caustic solutions. *Electrochimica Acta*, v. 32, p. 545-556, 1987.
- 82 NOEL, M.; VASU, K. I. *Cyclic voltammetry and the frontiers of electrochemistry*. London: Aspects Publications, 1990.
- 83 BONK, S.; WICINSKI, M.; HASSEL, A.W.; STRATMANN, M. Electrochemical characterizations of precipitates formed on zinc in alkaline sulphate solution with increasing pH values. *Electrochemistry Communications*, v. 6, p. 800-804, 2004.
- 84 KABASAKALOGLU, M. ; KIYAK, T. ; SENDIL, O. ; ASAN, A. Electrochemical behavior of brass in 0.1 M NaCl. *Applied Surface Science*, v. 193, p. 167-174, 2002.
- 85 WILLIAMS, G. P. *Handbook electron binding energies the elements*. In: LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of chemistry and physics*. Raton: CRC Press, 2003. cap. 10, p. 203-208.
- 86 GONZÁLEZ, J. A.; LOPEZ, V.; OTERO, E.; BAUTISTA, A. Post sealing changes in porous aluminum oxide films obtained in sulfuric acid solutions. *Journal Electrochemical Society*, v. 147, p. 984-990, 2000.
- 87 ASM Handbook: *Metallography and microstructures hardbound*. USA: ASM International, s. d. v. 9, p. 399.
- 88 JOVI, V. D.; JOVI, B. M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part II: Cu(111) and Cu(100) in 0.1 M NaOH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 541, p. 13-21, 2003.
- 89 BERTOCCI, U.; COPPER, J. In: BARD, J. A. (Ed.). *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. New York: Reinhold, 1974. cap. II-6, p. 384-496.
- 90 ZHOU, X.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C. Enrichment-dependent anodic oxidation of zinc in Al-Zn alloys. *Corrosion Science*, v. 38, p. 1563-1577, 1996.
- 91 ZHOU, X.; THOMPSON, G. E.; HABAZAKI, H.; SHIMIZU, K.; SKELDON, P.; WOOD, G. C. Copper enrichment in Al-Cu alloys due to electropolishing and anodic oxidation. *Thin Solid Films*, v. 293, p. 327-332, 1997.

92 MALARRIA, J.; SADE, M.; LOVEY, F. Microstructural evolution in the pseudoelastic cycling of Cu-Zn-Al single crystals: behavior at a transition stage. *Materials Science and Engineering*, v. 308, p. 88-100, 2001.

93 WYNICK, G. L.; BOEHLERT, C. J. Use of electropolishing for enhanced metallic specimen preparation for electron backscatter diffraction analysis. *Materials Characterization*, v. 55, p. 190-202, 2005.

94 TAHA, A. A. Study of the effect of ethylene glycol and glycerol on the rate of electropolishing of copper by the rotating disk technique. *Anti-corrosion Methods and Materials*, v. 47, p. 94-104, 2000.

8 – Apêndice

Programa escrito em linguagem Pascal[®] utilizado para auxiliar a indexação das figuras de retro-reflexão de Laüe.

```

PROGRAM INDEXACAO_DOS_SPOTS;
USES WINCRT;
VAR
  D,X,E,T,M,Y,S,A: REAL;
  U,V,W,H,K,L,O,P,Q: INTEGER;
  R: CHAR;
BEGIN
  WRITELN('ESTE PROGRAMA REALIZA A INDEXAÇÃO DOS SPOTS DE UM LAUEGRAMA DO SISTEMA');
  WRITELN('      CÚBICO ENTRANDO COM OS VALORES:');
  WRITELN(' * ÍNDICE DO PLANO CRISTALINO QUE APONTA PARA O CENTRO DO FILME (h,k,l);');
  WRITELN(' * DISTÂNCIA AMOSTRA-FILME (d);');
  WRITELN(' * E DISTÂNCIA SPOT-CENTRO DO FILME (x).');
  WRITELN();
  REPEAT
    H:=1;
    K:=0;
    L:=0;
    M:=1000;
    WRITELN('DIGITE OS VALORES DE "(h,k,l)", "d" E "x".');
    WRITE('h=');
    READLN(U);
    WRITE('k=');
    READLN(V);
    WRITE('l=');
    READLN(W);
    WRITE('d(mm)=');
    READLN(D);
    WRITE('x(mm)=');
    READLN(X);
    WHILE (L<>10) AND (U+V+W<>0) DO
      BEGIN
        IF H=9 THEN
          BEGIN
            H:=0;
            K:=K+1;
          END;
        IF K=9 THEN
          BEGIN
            K:=0;
            L:=L+1;
          END;
        E:=(-1/2)*180/PI*ARCTAN(X/D)+90;
        Y:=(H*U+K*V+L*W)/SQRT((H*H+K*K+L*L)*(U*U+V*V+W*W));
        IF (Y<=0) OR (Y>1) THEN
          T:=10*E
        ELSE
          T:=90-180/PI*ARCTAN(SQRT(1/(Y*Y)-1)));
        IF (SQRT((E-T)*(E-T))<M) THEN
          BEGIN
            M:=SQRT((E-T)*(E-T));
            S:=E;
            A:=T;
            O:=H;
            P:=K;
            Q:=L;
          END;
          H:=H+1;
        END;
      WRITELN();
      WRITELN('TETA EXPERIMENTAL= ',S:0:2,' °');
      WRITELN('TETA CALCULADO= ',A:0:2,' °');
      WRITELN();
      WRITE('O ÍNDICE QUE MELHOR SE AJUSTA A POSIÇÃO DO SPOT É O: ');
      WRITE(' ',O);
      WRITE(' ',P);
      WRITELN(' ',Q,']');
      WRITELN('E APRESENTA UM ERRO QUADRÁTICO DE: ',M:0:3);
      WRITE('DESEJA CONTINUAR? (S/N):');
      READLN(R);
      UNTIL(R='N') OR (r='n');
    END.

```