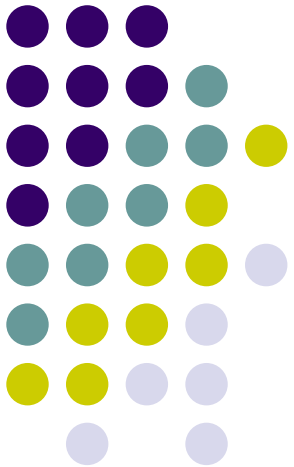
Instituto Militar de Engenharia



Microtextura Aplicada à Ciência dos Materiais

André Luiz Pinto

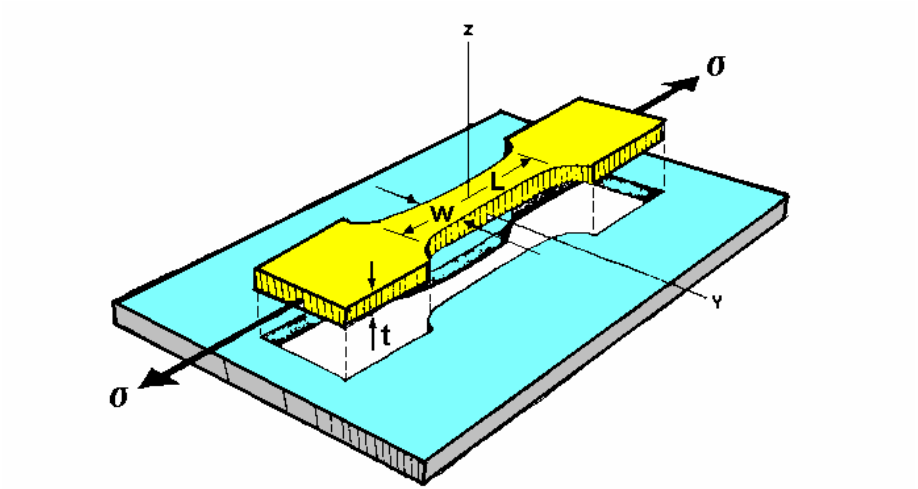


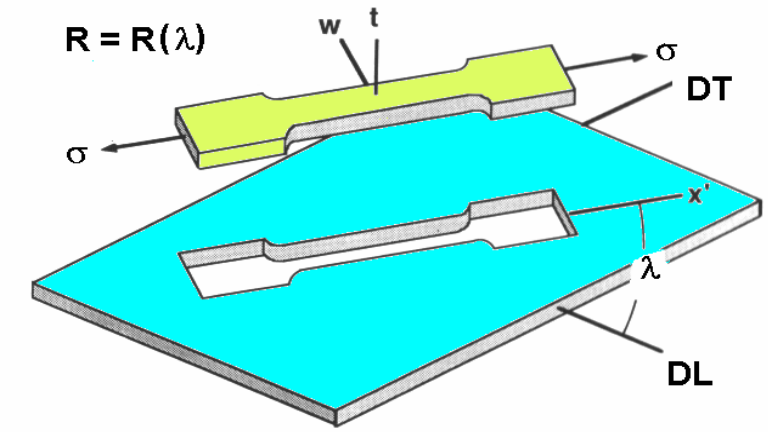
IME e o Pão de Açúcar





Por que estudar textura?





R = Coeficiente de anisotropia plástica

$$R = \varepsilon_w / \varepsilon_t$$

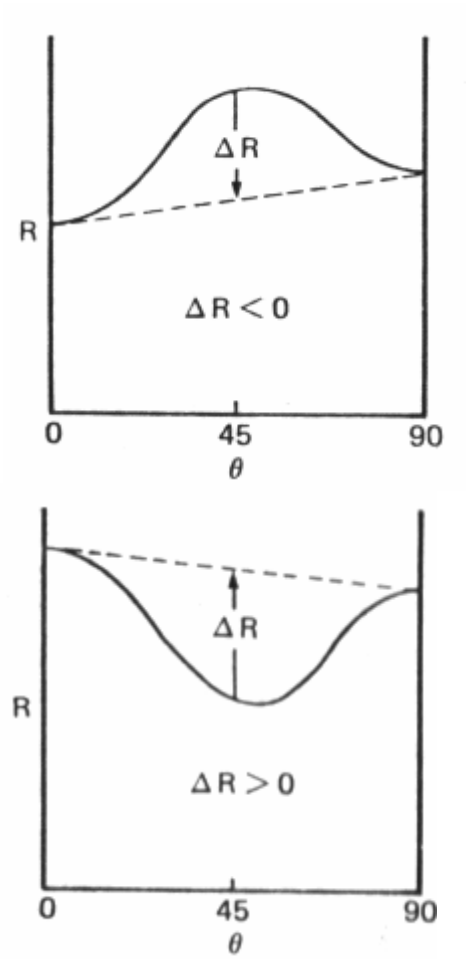
Anisotropia normal :

$$R_m = (R_{DL} + 2R_{45} + R_{DT}) / 4$$

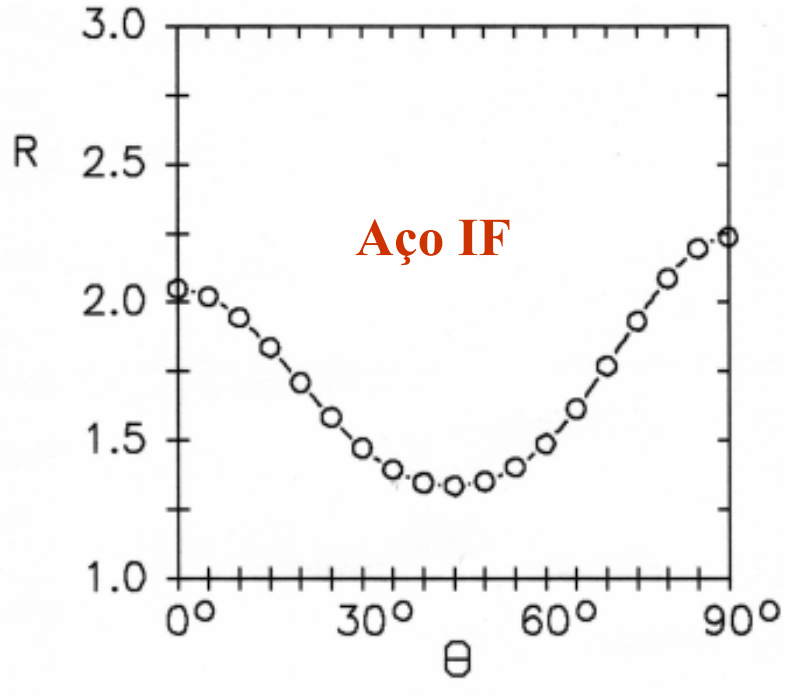
Anisotropia planar :

$$\Delta R = (R_{DL} - 2R_{45} + R_{DT}) / 2$$

Por que estudar textura?

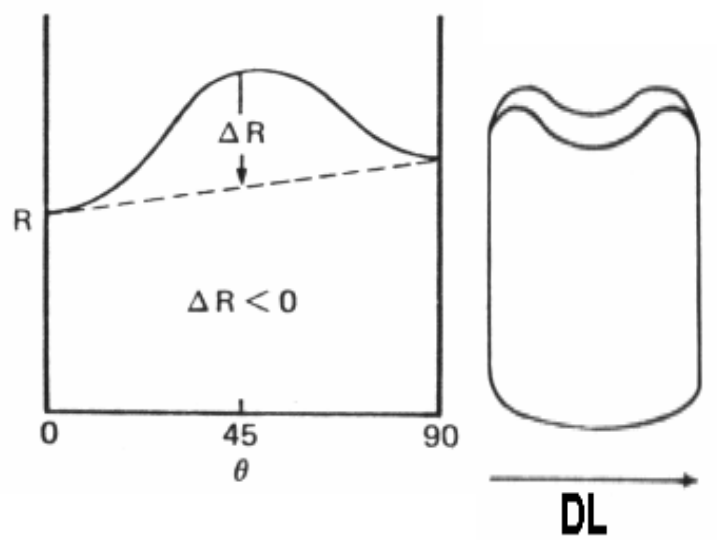


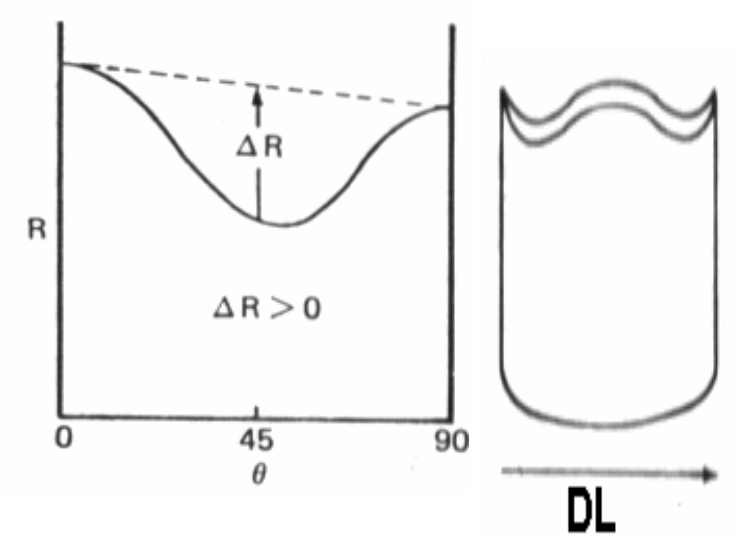
VARIAÇÃO DE "R" NO PLANO DA CHAPA :



Por que estudar textura?

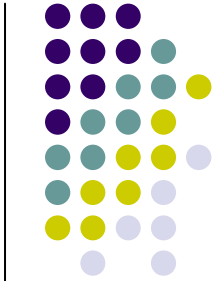
Relação entre R e Orelhamento de um copo feito por embutimento :





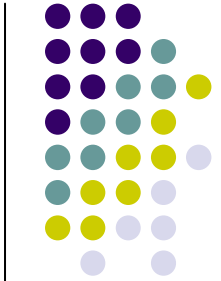
Qualitativamente, o gráfico da variação de R no plano da chapa é semelhante ao perfil do orelhamento do copo. Onde há máximos, há orelhas; onde há mínimos, há depressões. Orelhamento depende somente da textura cristalográfica.

Por que estudar textura?



- Textura → propriedades
  - permite modelamento
- Deformação → textura
  - permite modelamento (desprezando as heterogeneidades de deformação)
- Recristalização (t e T) → textura
  - difícil modelamento
  - depende da microestrutura → necessidade de microtextura

Técnicas para avaliar orientação cristalina



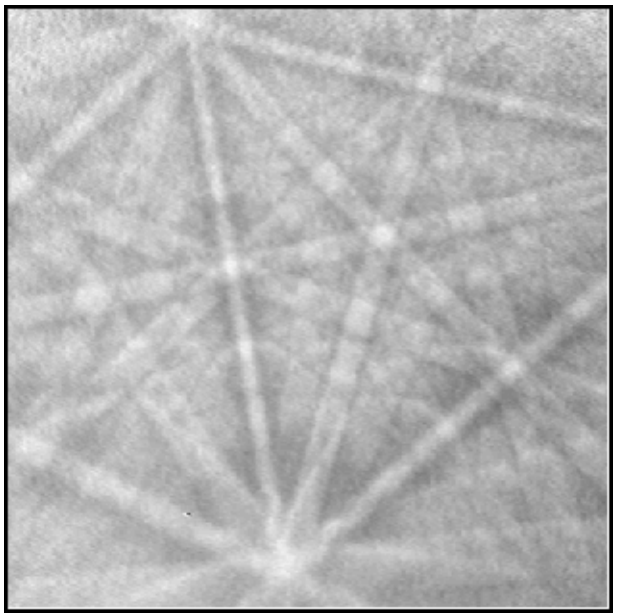
- Raios –X
  - analisa grandes volumes
  - estável
- MET
  - resolução da ordem de 2 ηm
  - capacidade de analisar apenas pequenas regiões
- EBSD/MEV
  - resolução menor que 0,1 μm (filamento de W) e 50 ηm (FEG)
  - capaz de analisar rapidamente áreas da ordem de (100x100) μm

Microscopia Eletrônica
Padrões de Kikuchi



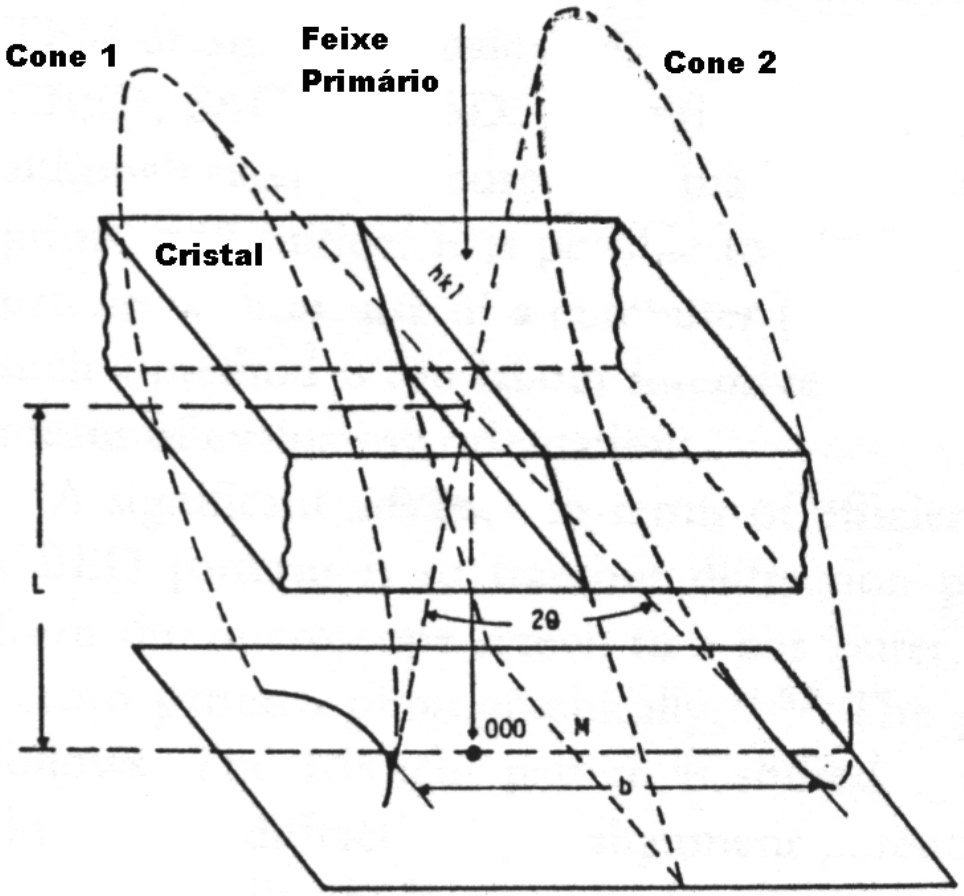
Williams e Carter

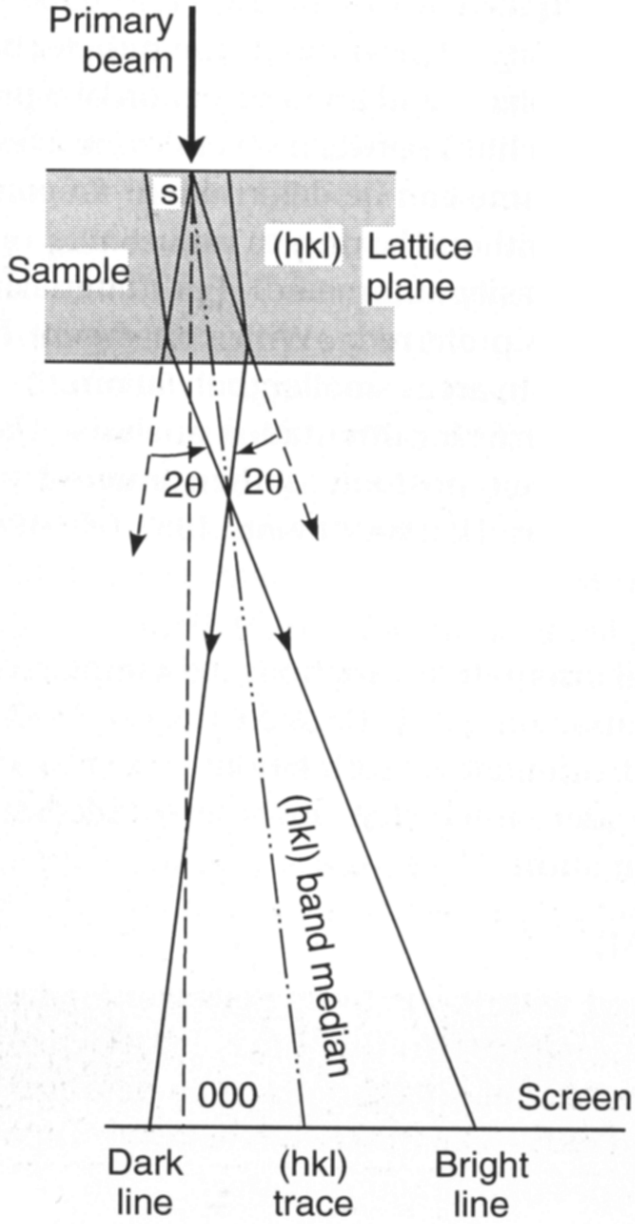
Padrão de Kikuchi no MET



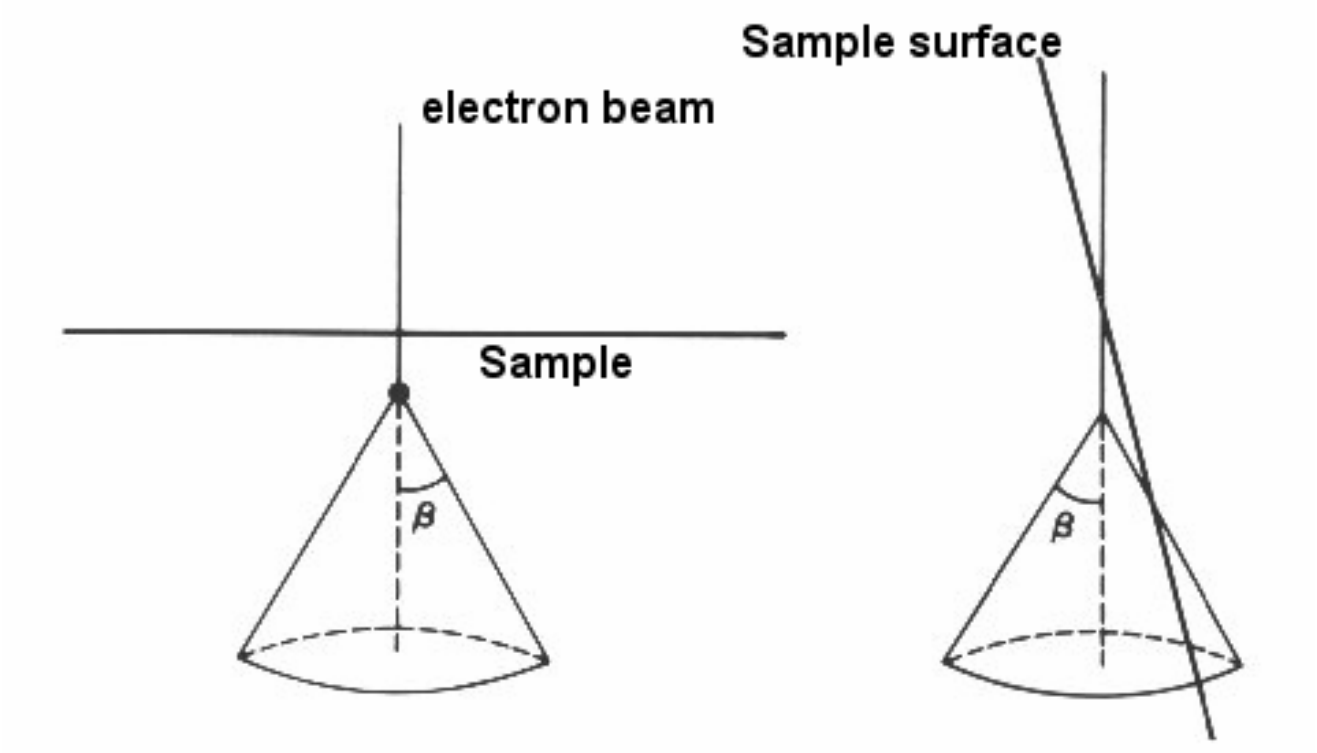
Padrão de Kikuchi no MEV

Padrões de Kikuchi



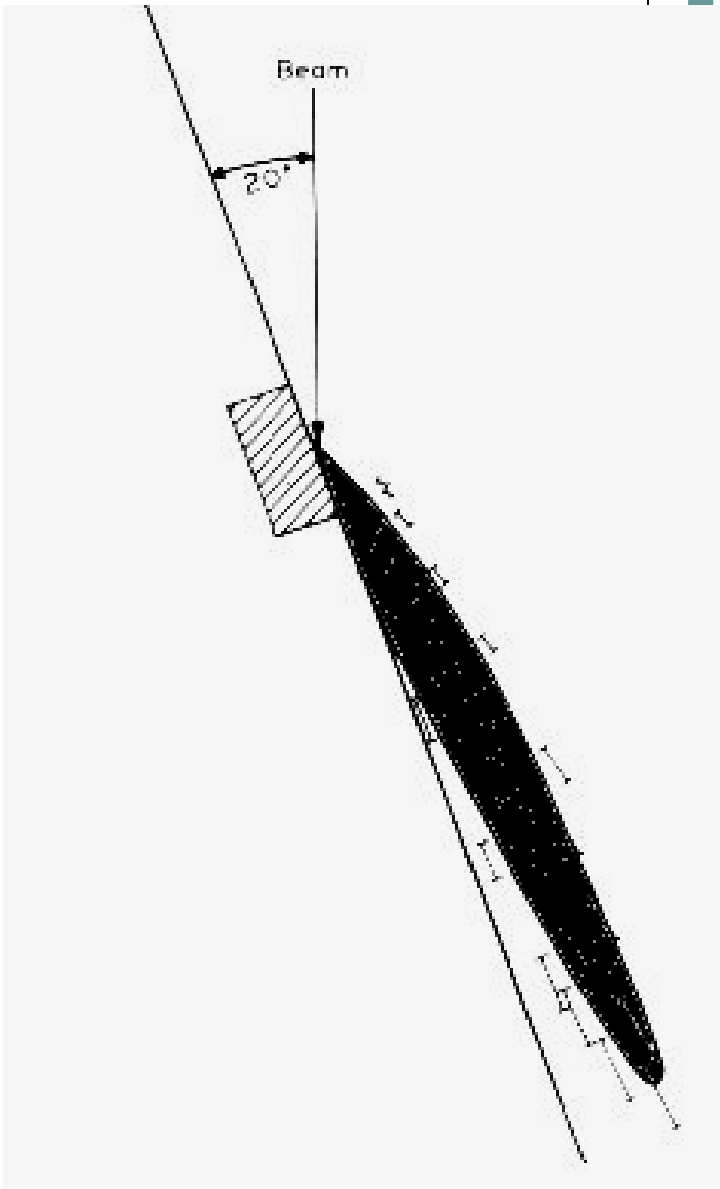


Padrões de Kikuchi inclinação da amostra

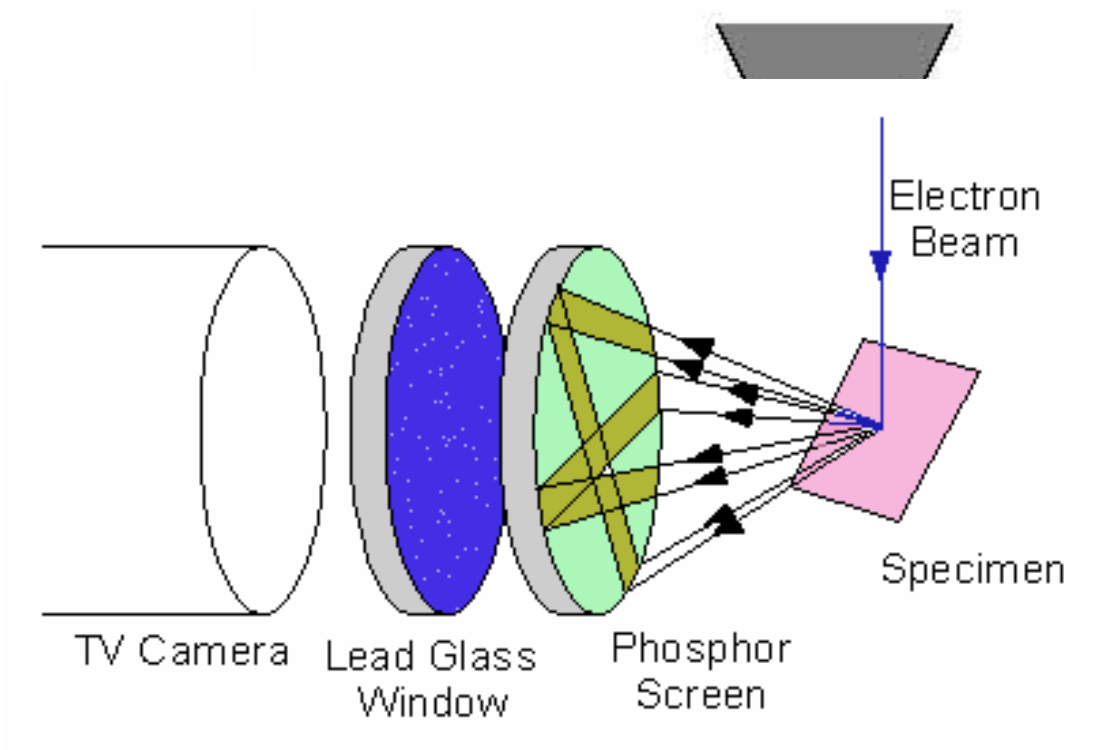


Padrões de Kikuchi inclinação

A inclinação da amostra permite, a um só tempo, eliminar o espalhamento incoerente e diminuir a absorção das linhas de Kikuchi pela amostra.

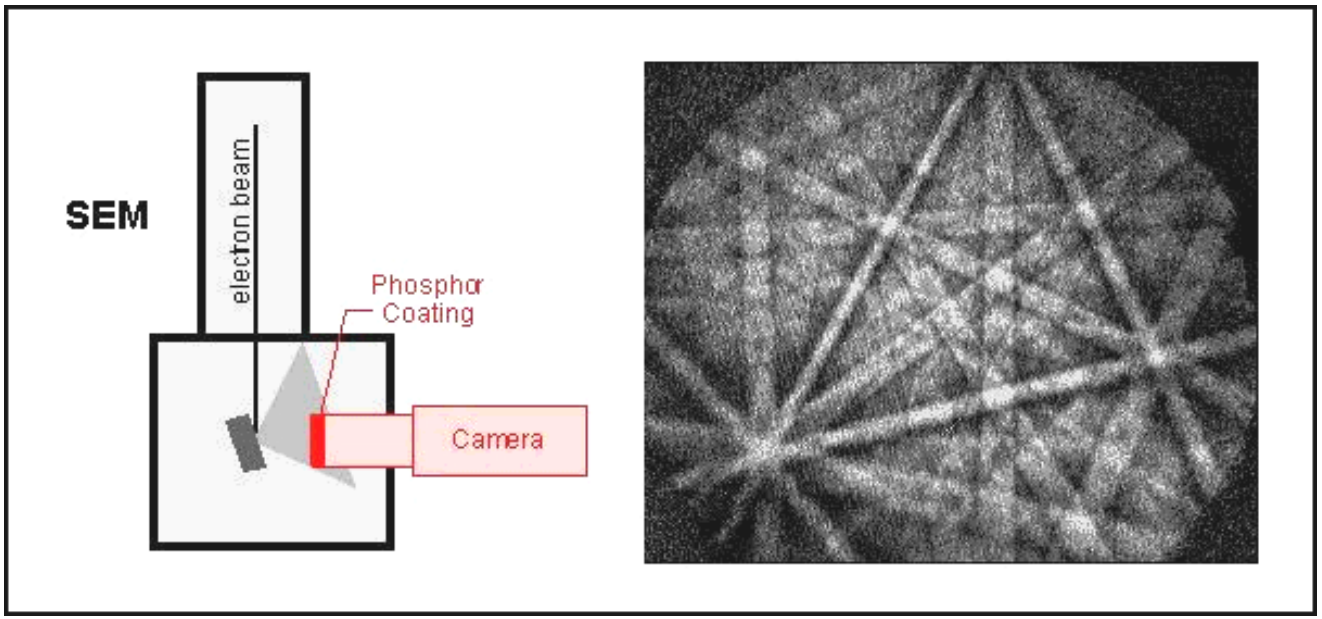


Equipamento para análise de EBSD no MEV



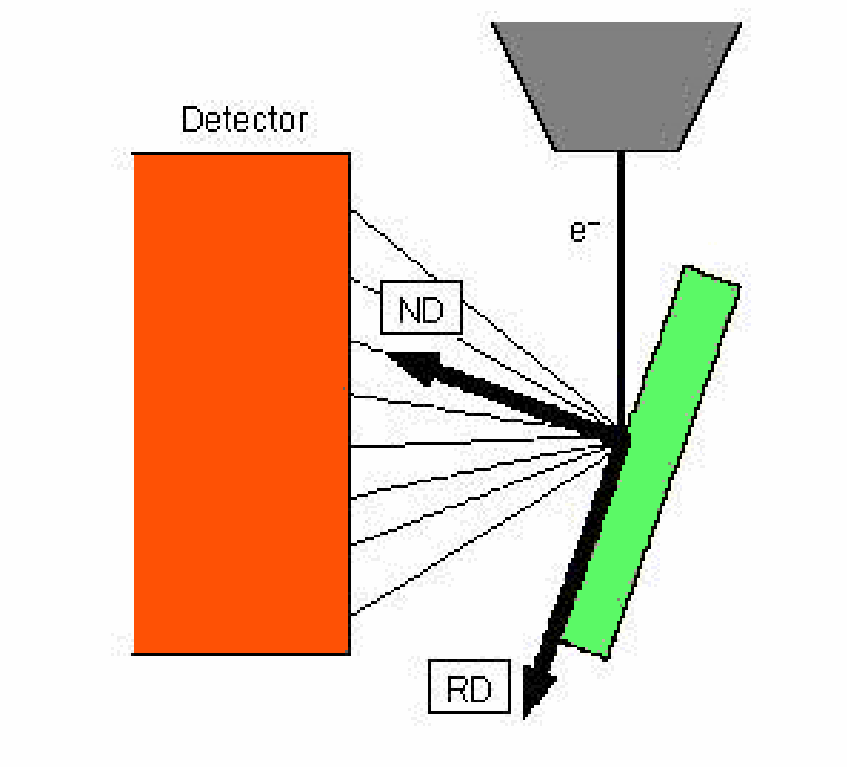
- A amostra é inclinada de 70º.
- Os elétrons difratados são espalhados em altos ângulos, sendo captados pela tela de fósforo.
- A maior parte do espalhamento incoerente ocorre em baixos ângulos, não interferindo na imagem formada na tela.

Electron backscatter difraction (EBSD) no MEV



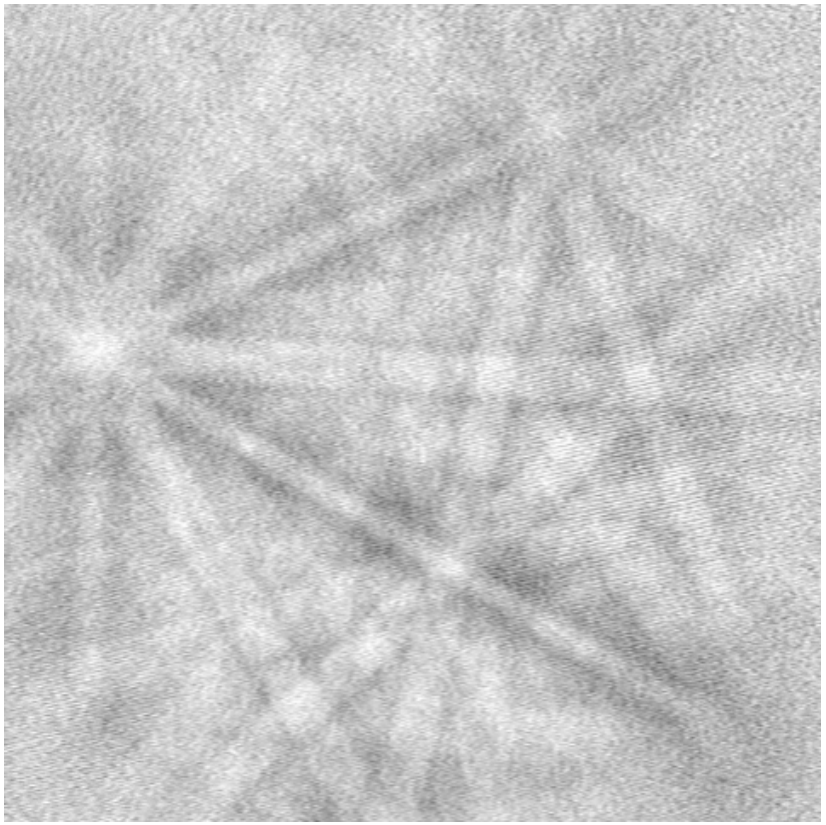
- A largura das bandas está diretamente relacionada ao espaçamento interplanar.
- O ângulo entre as bandas corresponde ao ângulo entre os planos cristalinos.

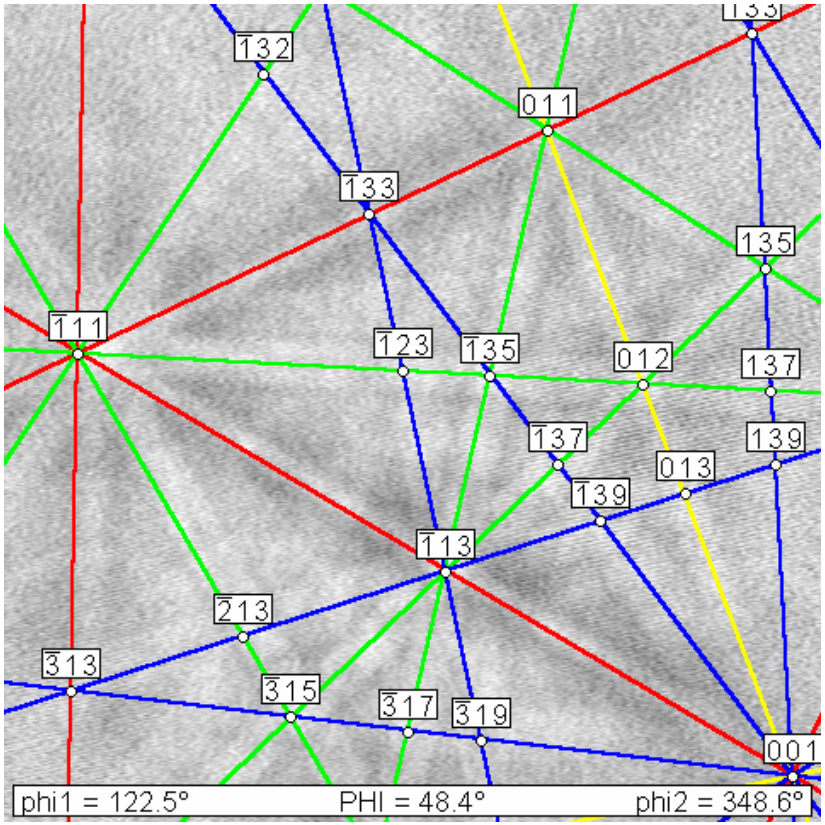
Equipamento para análise de EBSD no MEV



Ao se adotar um sistema de posicionamento fixo da amostra, pode-se encontrar a orientação de cada domínio cristalino.

Identificação dos Padrões de Kikuchi

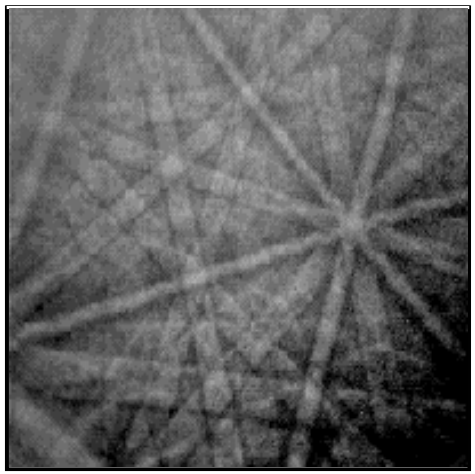




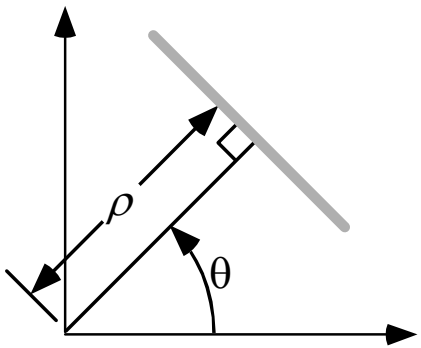
Padrão de Kikuchi obtido em Nióbio (CCC).

Identificação dos Padrões de Kikuchi

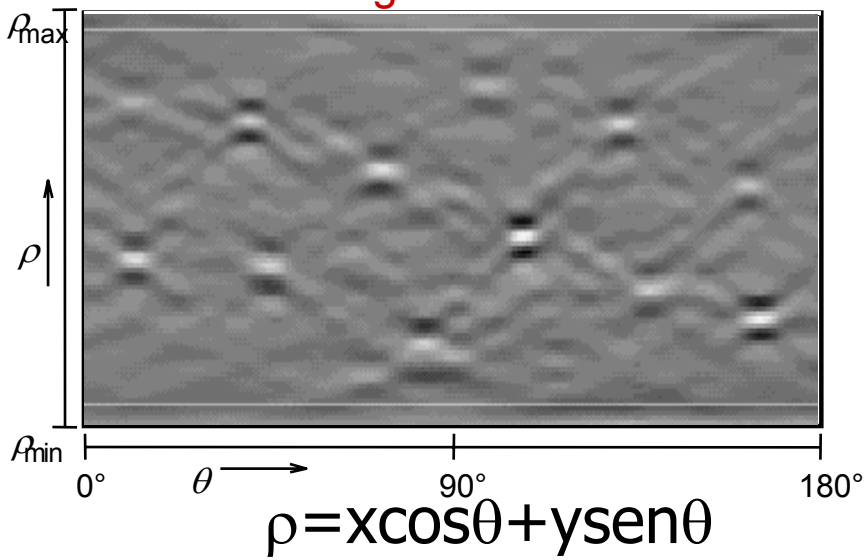
Electron Backscatter Diffraction Pattern (EBSP)



Hough Parameters



Hough Transform



$\rho = x\cos\theta + y\,\mathrm{sen}\,\theta$

- Identifica-se as linhas retas.
- Mede-se o ângulo entre as linhas, dando origem a uma lista de ângulos encontrados.
- Existe uma lista teórica dos os possíveis ângulos para cada rede de Bravais.

Identificação dos Padrões de Kikuchi

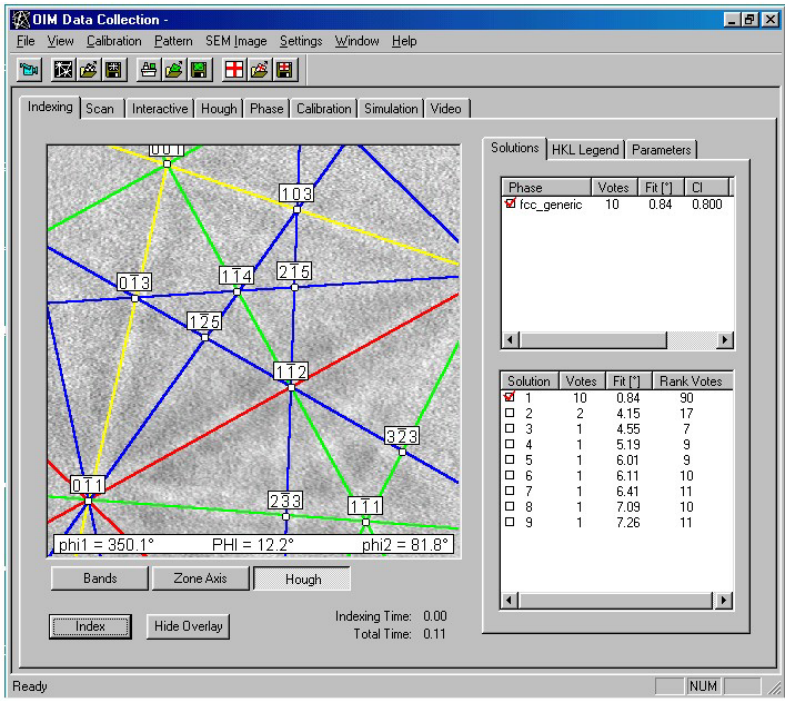
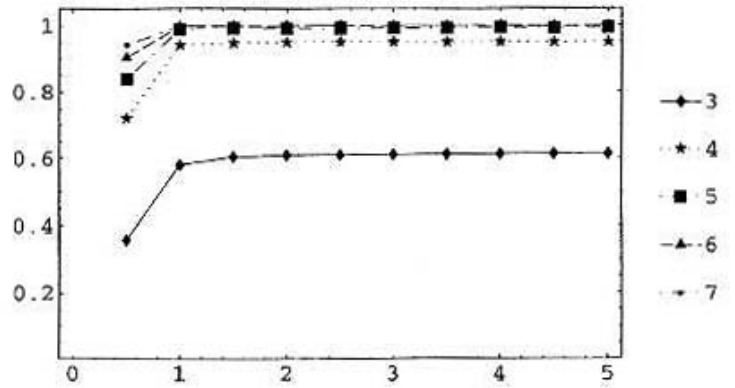
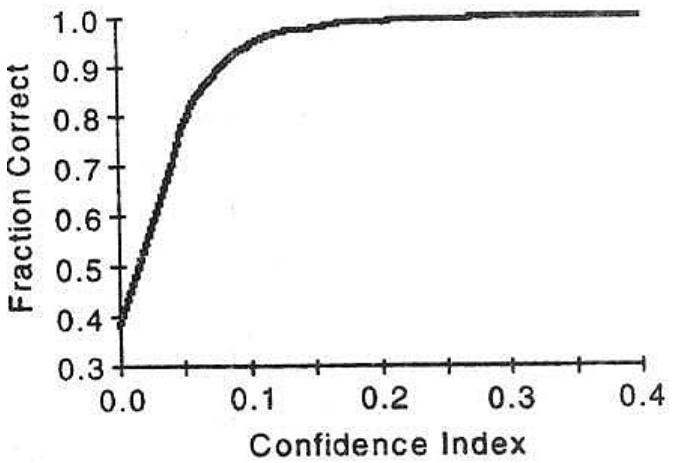


Tabela de Votos



Precisão angular

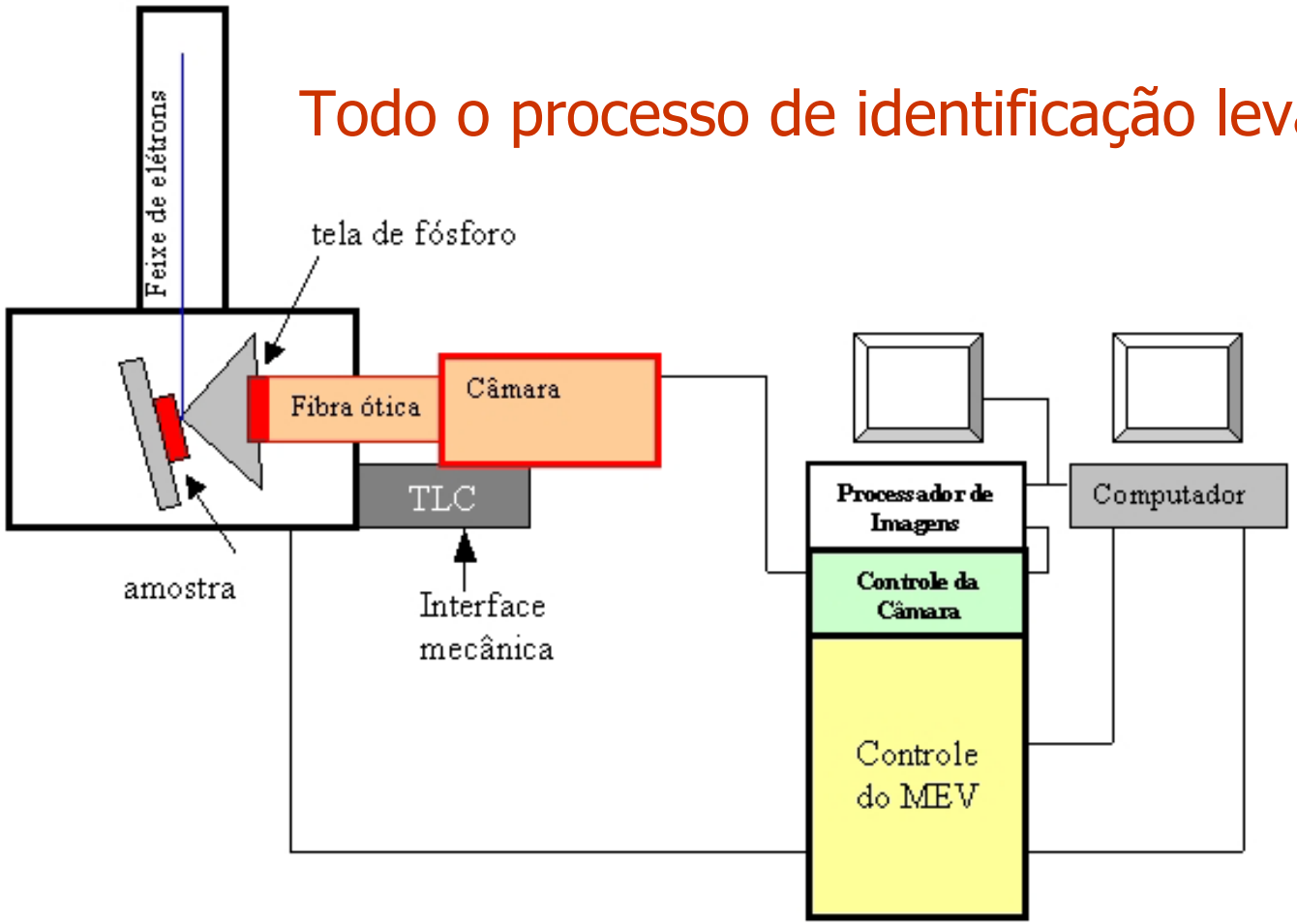
Número de bandas



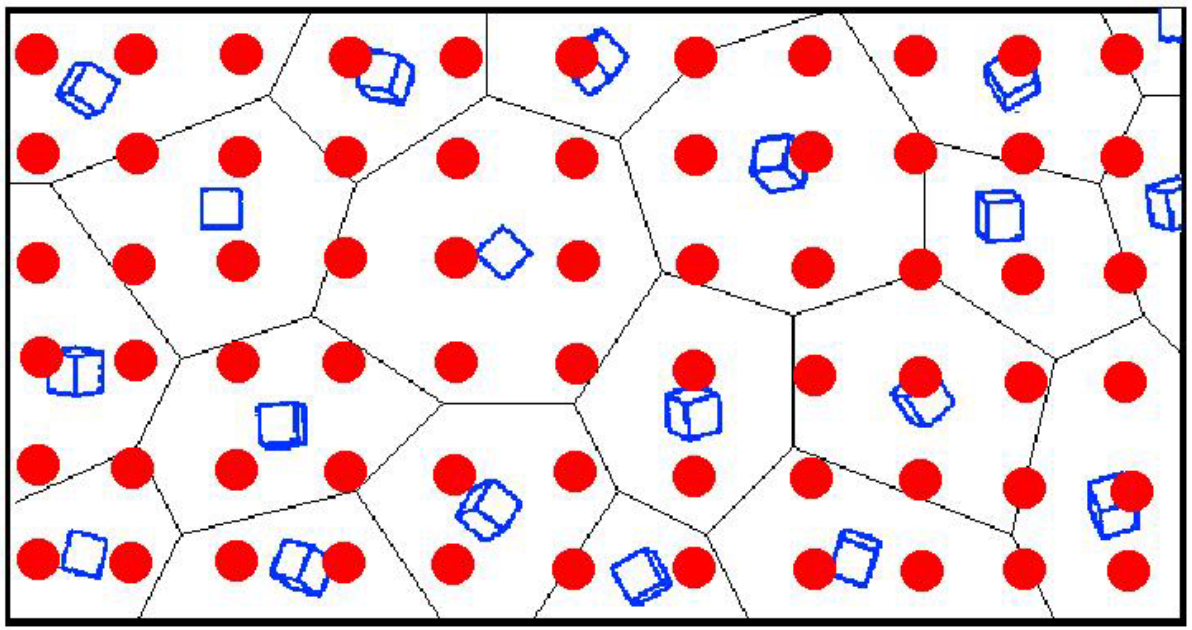
Padrões indexados com CI maior que 0,1 possuem 95% de certeza

Sistema automático de identificação

Todo o processo de identificação leva 0,03 s



EBSD aplicado à estudos de textura



DT

DL

DN

Ângulos de Euler ϕ_1, Φ, ϕ_2

[001]

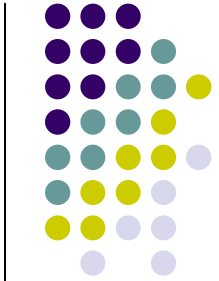
[010]

[100]

Para cada ponto analisado, são armazenados:

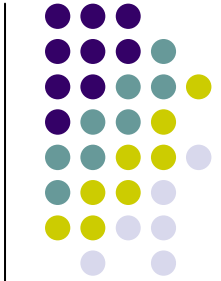
- coordenadas X,Y
- IQ do padrão
- CI da identificação
- Ângulos de Euler ϕ_1, Φ, ϕ_2
- Fase cristalina

O EBSD e suas limitações



- Parâmetros relacionados à resolução espacial da técnica de EBSD: tipo de fonte de elétrons (dimensão do “cross over” e densidade de corrente), voltagem de aceleração, “spot size”, número atômico da amostra analisada.
- Uma visão otimista proporciona números como: 10ηm para um filamento de emissão de campo (FEG) e 50 ηm para um filamento de tungstênio.
- A prática comum proporciona 20 ηm como melhor resultado com um FEG a 10 kV e 100 ηm para filamento de tungstênio.
- Limitação para amostras deformadas.

Microscopia de Imagem por Orientação (MIO)



Arquivo
- coordenadas X,Y
- IQ do padrão
- CI da identificação
- Ângulos de Euler ϕ_1, Φ, ϕ_2
- Fase cristalina

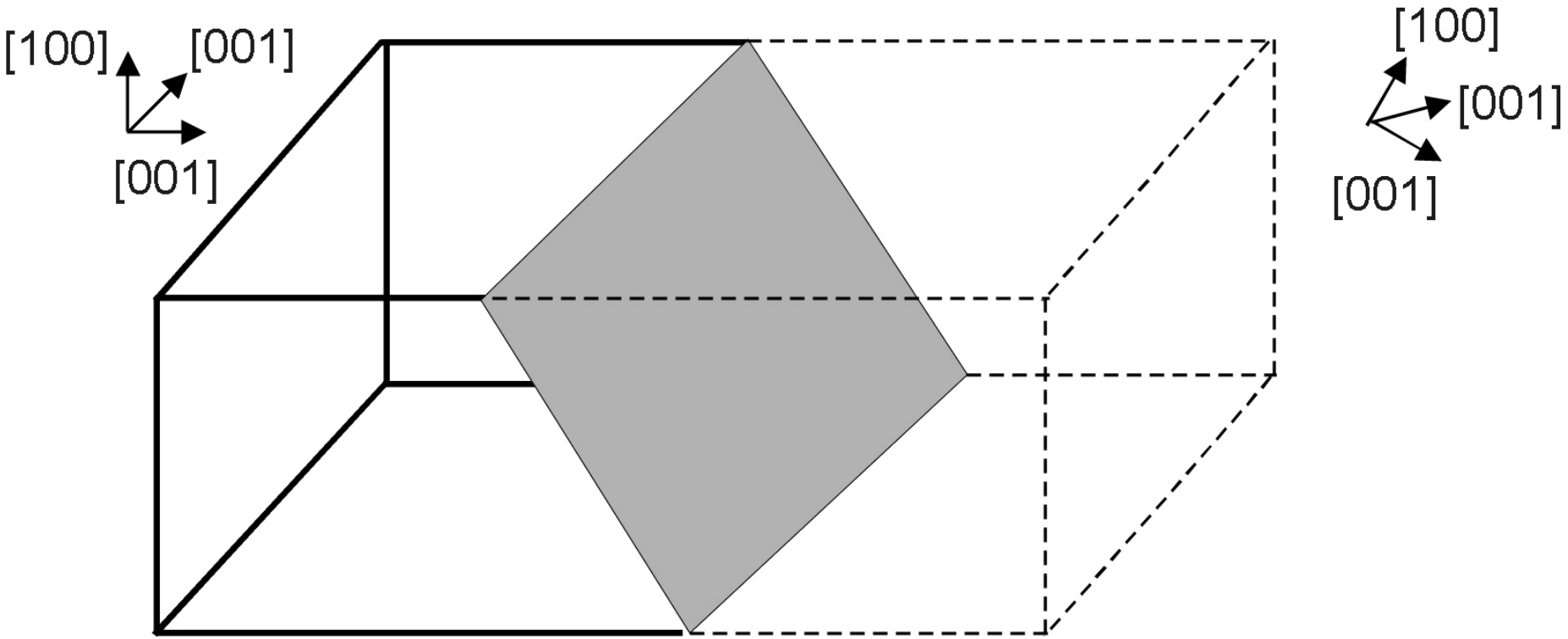
Textura
- predição de propriedades
- modelos de evolução da textura

Mapas de qualidade
- distorção da rede

Mapas de orientação
- relação entre textura e microestrutura
- hetegeneidades de deformação
- predição local de propriedades

Análise dos Contornos de Grão

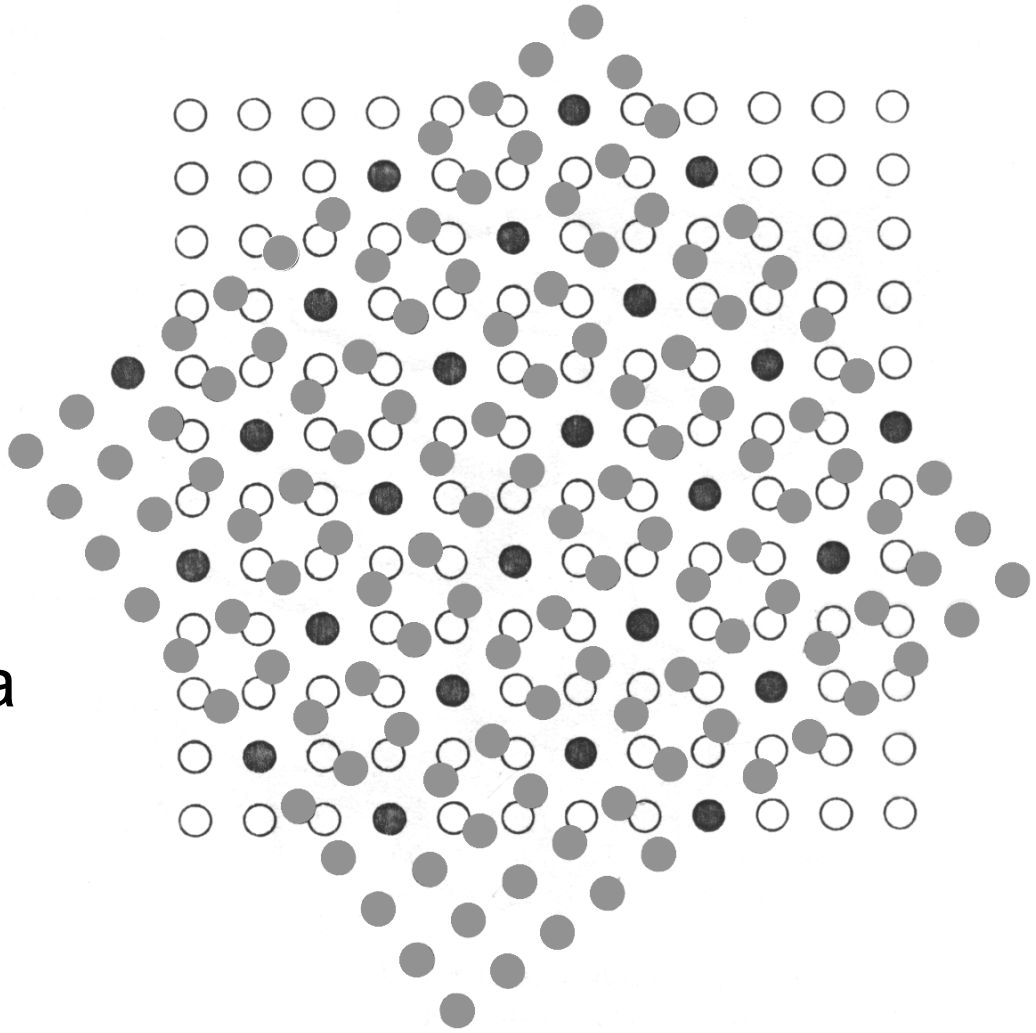
Caracterização de um contorno de grão



Critérios Geométricos p/ caracterizar o CG

Contornos podem ser caracterizados por:

- Densidade superficial de sítios coincidentes, Γ
- Densidade volumétrica recíproca de sítios coincidentes, Σ



Humphreys e Hatherly

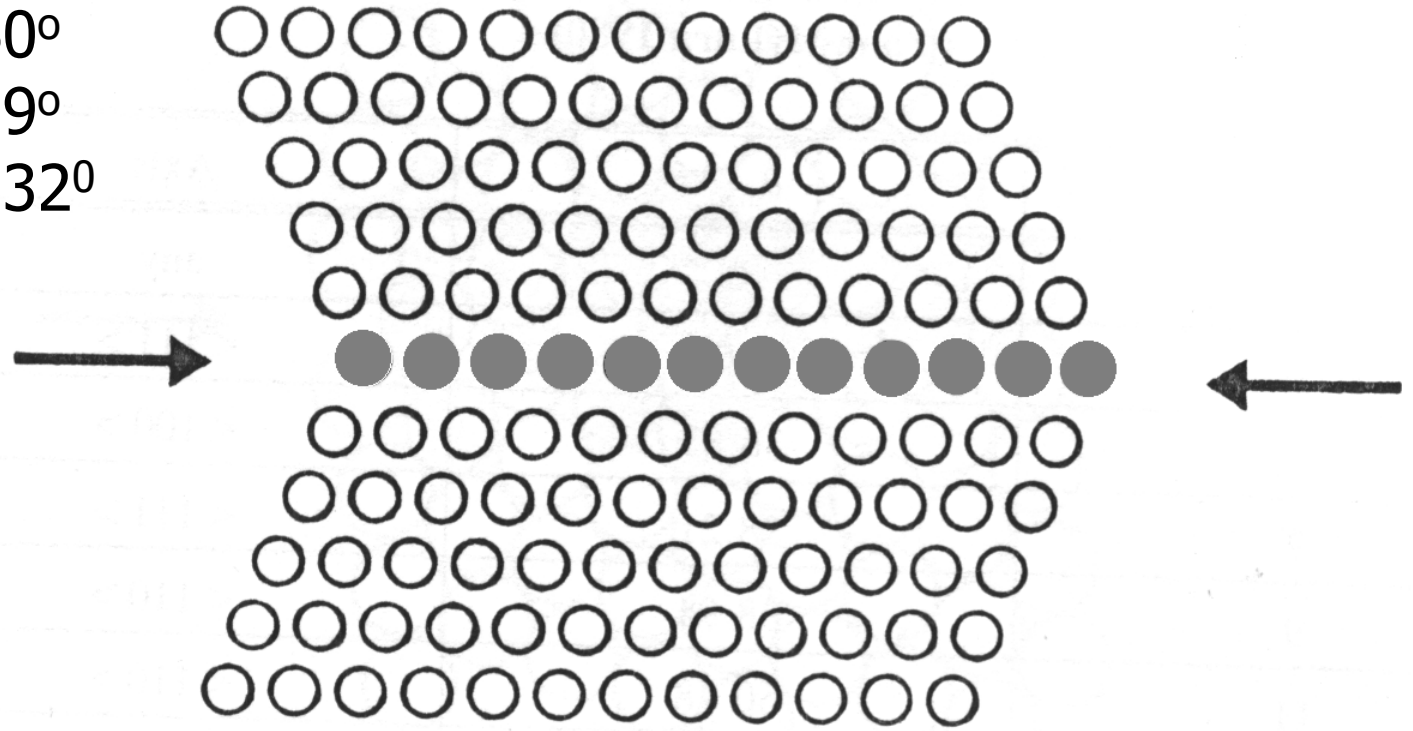
Exemplo de contorno CSL Maclas

Contornos de macla (CFC):

Σ=3 <111> 60^o

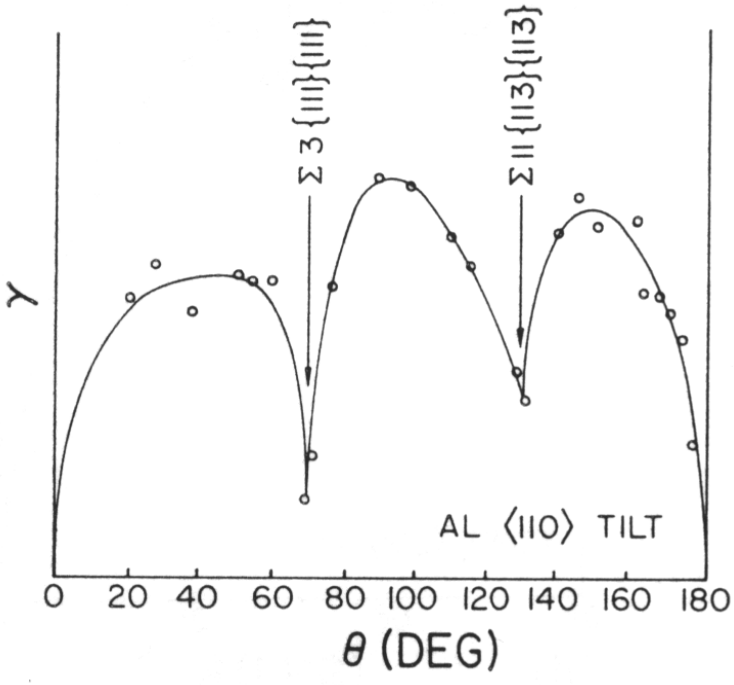
Σ=9 <110> 39^o

Σ=27 <110> 32^0



Contornos CSL
Propriedades Especiais

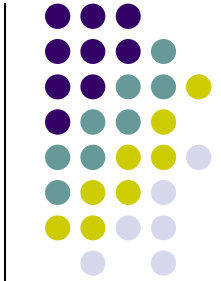
- Menor energia em metais puros;
- Menor suscetibilidade à segregação de soluto;
- Maior mobilidade com solutos específicos em certas faixas de concentração;
- Menor difusividade;
- Maior resistência ao deslizamento do contorno de grão, fratura e cavitação;
- Menor resistividade elétrica intrínseca;
- Maior resistência à iniciação de corrosão localizada.



Hasson e Goux

Engenharia do Contorno de Grão

Engenharia de Contorno de Grão



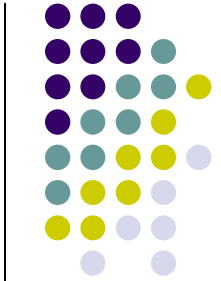
Busca-se, em geral, aumentar as seguintes propriedades dos materiais:

- limite de resistência à tração;
- limite de escoamento;
- tenacidade;
- resistência à corrosão;
- resistência à fadiga;
- resistência à fluência;
- condutividade elétrica;
- embutibilidade.

Para tal, costuma-se alterar as seguintes características físicas:

- fases presentes na temperatura de trabalho;
- controle das precipitações e segregações;
- controle da morfologia das fases presentes;
- textura cristalográfica.

Engenharia de Contorno de Grão

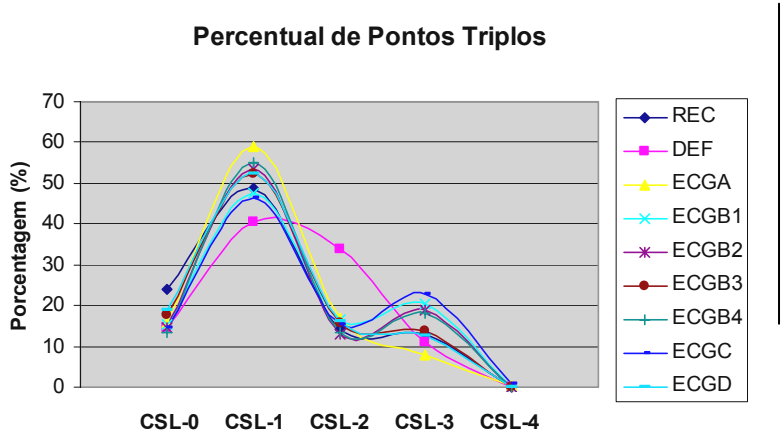


Watanabe foi o primeiro a propor a possibilidade de controlar a cristalografia do contorno de grão em si através do processamento termomecânico, de modo a incorporar aos materiais contornos com valores baixos de:

- energia;
- difusividade;
- resistividade.

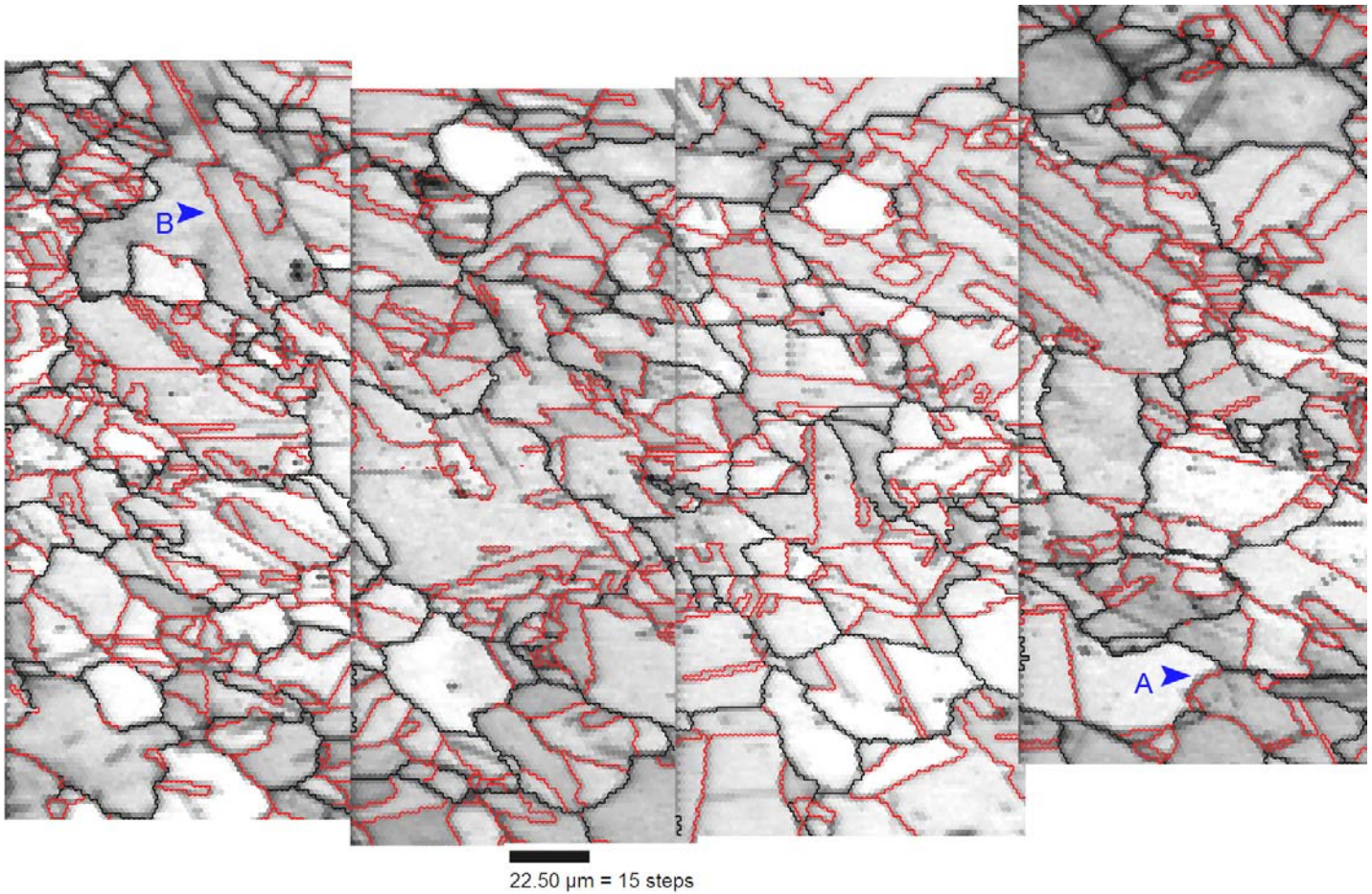
Assim nasceu o conceito de “engenharia de contorno de grão”, “projeto do contorno de grão” ou “otimização do contorno de grão”.

Latão-α



Nomenclatura	Deformação	Temperatura	Tempo	Diâm. médio	Contornos CSL
REC	40%	450ºC	2 h	25 μm	44%
ECGA	40% 7%	450ºC 800ºC	2 h 1 min	35 μm	55%
ECGB1	40% 7%	450ºC 800ºC	2 h 5 min	47 μm	58%
ECGB2	40% 7% 7%	450ºC 800ºC 800ºC	2 h 5 min 5 min	86 μm	58%
ECGB3	40% 7% 7% 7%	450ºC 800ºC 800ºC 800ºC	2 h 5 min 5 min 5 min	117 μm	53%
ECGB4	40% 7% 7% 7% 7%	450ºC 800ºC 800ºC 800ºC 800ºC	2 h 5 min 5 min 5 min 5 min	156 μm	63%
ECGC	40% 7%	450ºC 300ºC	2 h 168 h	25 μm	63%
ECGD	40% 70% 7% 7%	450ºC 450ºC 800ºC 800ºC	2 h 30 min 5 min 5 min	116 μm	63%

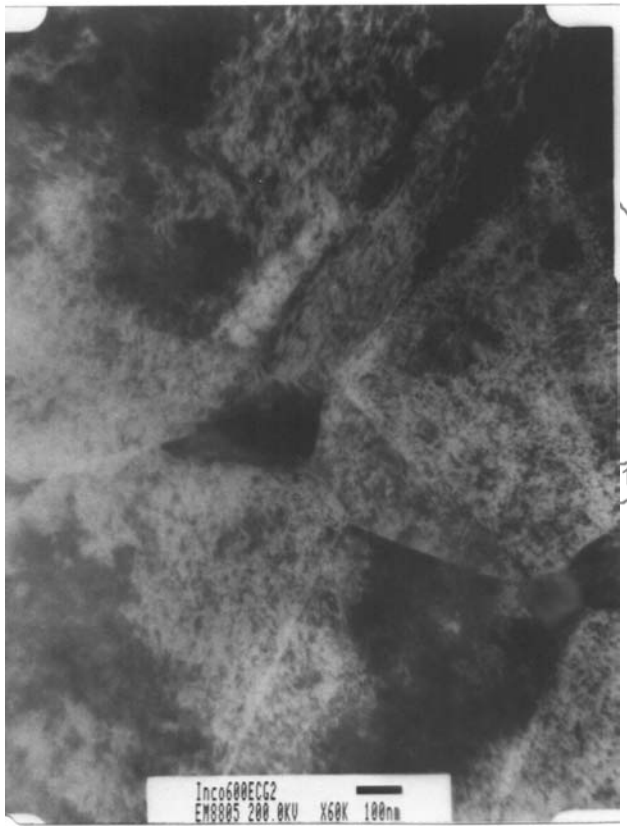
Latão-α

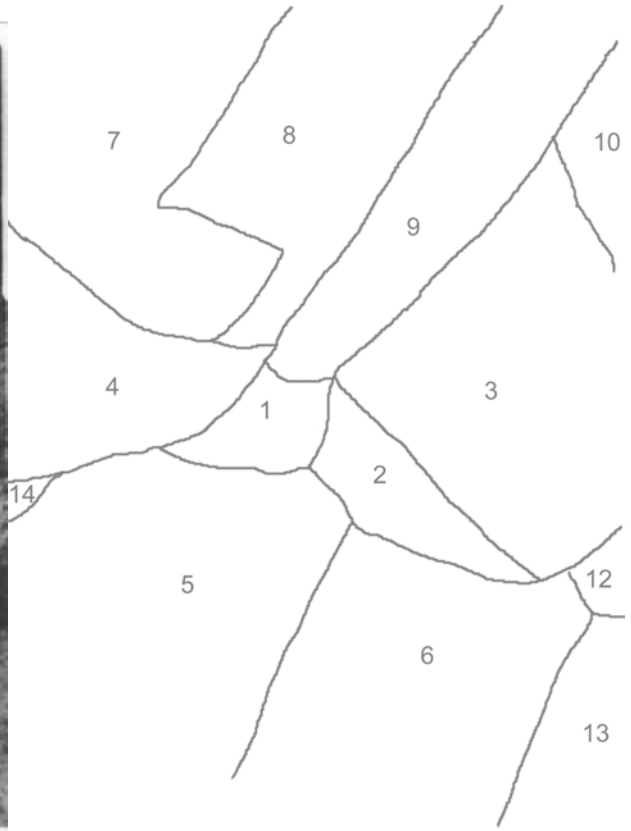


Composição da análise de vários campos da amostra ECGC mostrando como contornos CSL passam a separar grãos e como a microestrutura se subdivide devido à localização da deformação.

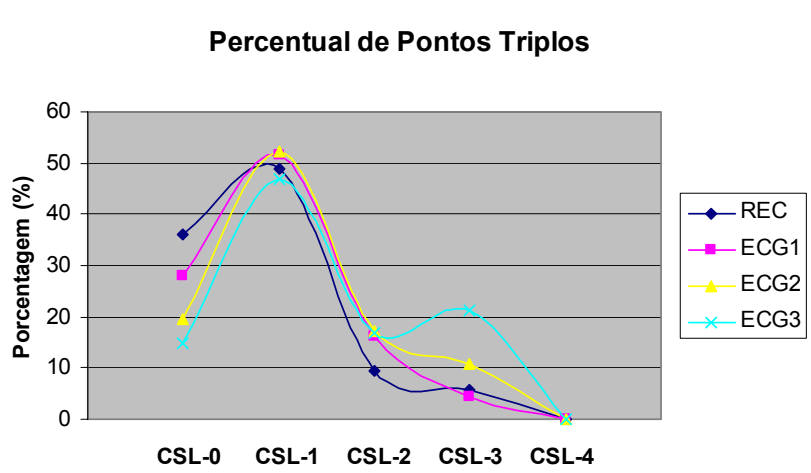
O uso do MET em Microtextura

- Os mesmos padrões de Kikuchi podem ser utilizados no MET para determinar a orientação cristalina de um determinado domínio.



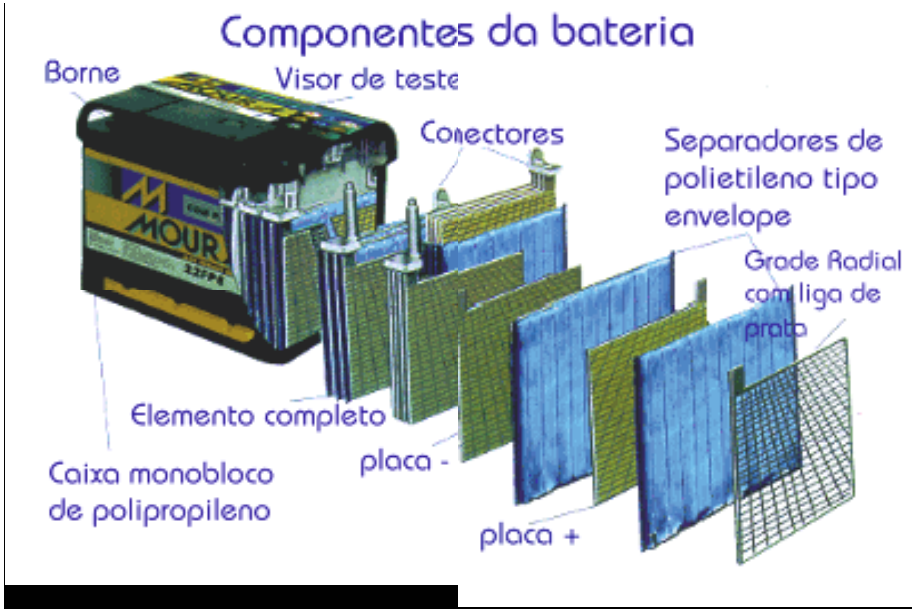


Chumbo



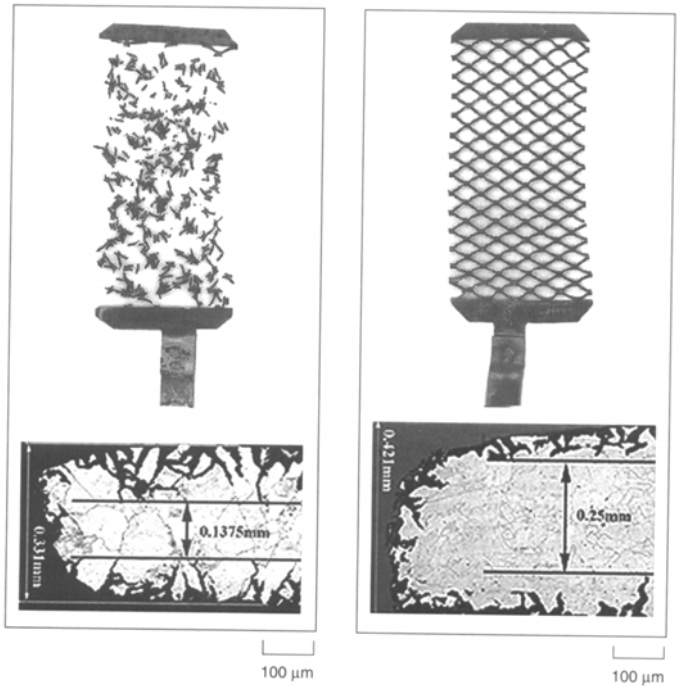
Nomenclatura	Deformação	Temperatura	Tempo	Diâmetro médio	Contornos CSL
REC	40% 40%	150ºC 120ºC	12 min 10 min	43 μm	36%
ECG1	40% 40% 7%	150ºC 120ºC 120ºC	12 min 10 min 4 min	54 μm	57%
ECG2	40% 40% 7% 7%	150ºC 120ºC 120ºC 120ºC	12 min 10 min 4 min 4 min	41 μm	45%
ECG3	40% 40% 7% 7% 7%	150ºC 120ºC 120ºC 120ºC 120ºC	12 min 10 min 4 min 4 min 4 min	47 μm	32%

Exemplos de Engenharia de Contorno de Grão



Baterias perdem eficiência no processo de carga e descarga com o uso devido à degradação de seus materiais componentes. A reação $PbO_2 \leftrightarrow PbSO_4$ resulta em alteração de volume no anodo, o que causa corrosão intergranular na liga de Pb. A falha final da placa pode se dar por fluência ou trincamento devido ao ataque intergranular. Uma das formas de minimizar este problema é adicionar elementos de liga como Ca, Sn, Ag e Ba. Outra alternativa seria aumentar a quantidade de contornos CSL.

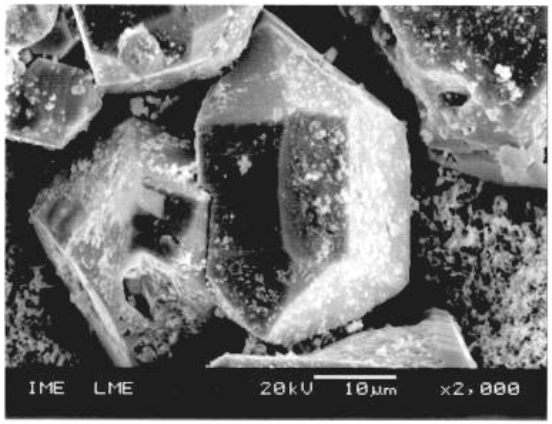
Placas de bateria submetidas à ciclagem entre 0,8V e 1,4 V a taxa de 2 ciclos por dia por 35 dias com 12% e 65% de contornos CSL



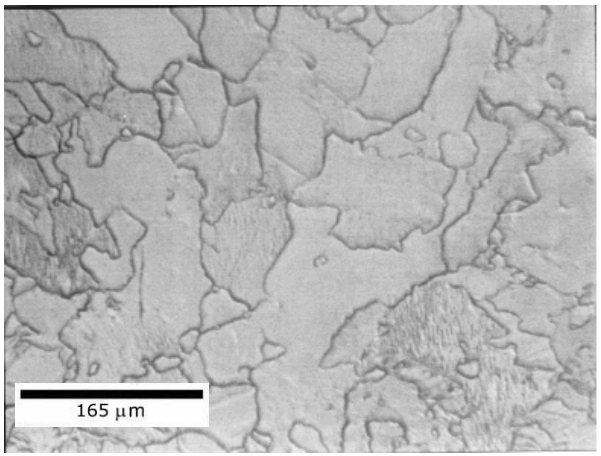
Lehockey e Palumbo

Chumbo

- A observação do estado de placas de baterias incapazes de receber carga revelou claros indícios de corrosão intergranular.
- O chumbo utilizado neste trabalho foi obtido a partir da fusão de placas retiradas de uma bateria nova.



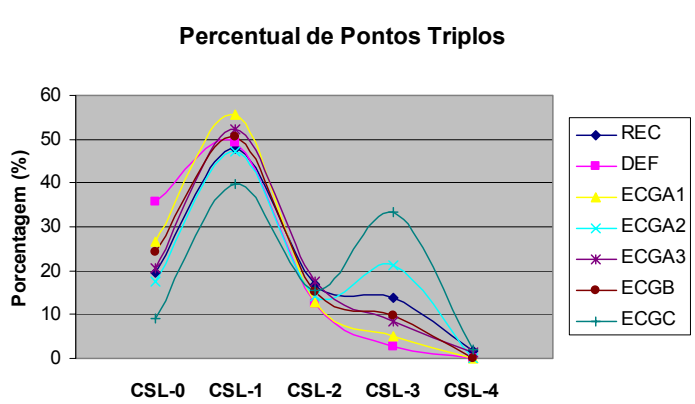
Superfície de uma placa degradada



Microestrutura inicial das placas de bateria

	Pb	Sn	Ca
EDS	98,5	1,4	0,1

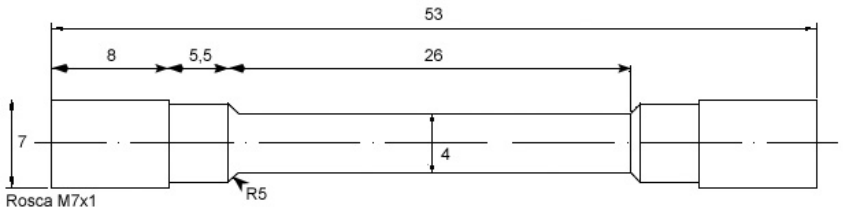
Inconel 600



Nomenclatura	Deformação	Temperatura	Tempo	Diâmetro médio	Contornos CSL
REC	40%	1.000ºC 850ºC	35 min 30 min	12 μm	47%
ECGA1	40% 8%	1.000ºC 850ºC 850ºC	1 h 30 min 5 min	9 μm	33%
ECGA2	40% 8% 8%	1.000ºC 850ºC 850ºC 850ºC	35 min 30 min 5 min 5 min	9 μm	50%
ECGA3	40% 8% 8% 8%	1.000ºC 850ºC 850ºC 850ºC 850ºC	35 min 30 min 5 min 5 min 5 min	9 μm	42%
ECGB	40% 8%	1.000ºC 850ºC 850ºC	1 h 30 min 10 min	9 μm	33%
ECGC	40% 8%	1.000ºC 850ºC 1.000ºC	35 min 30 min 5 min	19 μm	61%

Ensaios Acelerados de Fluência

- A fluência foi a propriedade escolhida para avaliar os efeitos da engeharia de contorno de grão.
- Os ensaios foram realizados na COPPE/UFRJ, numa máquina Amsler de 5 postos.
- σ=300MPa, T=550ºC

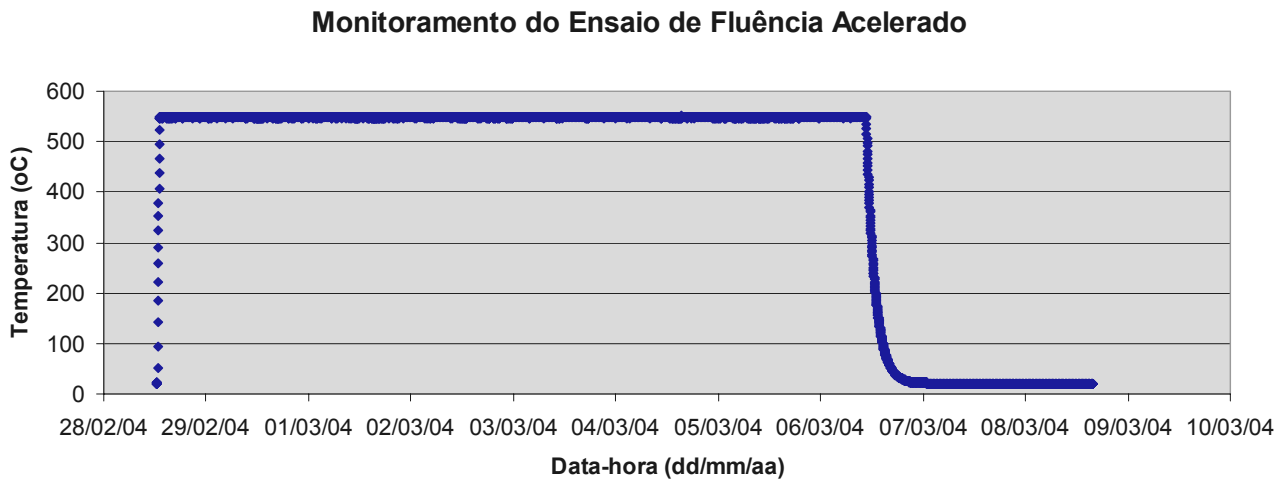




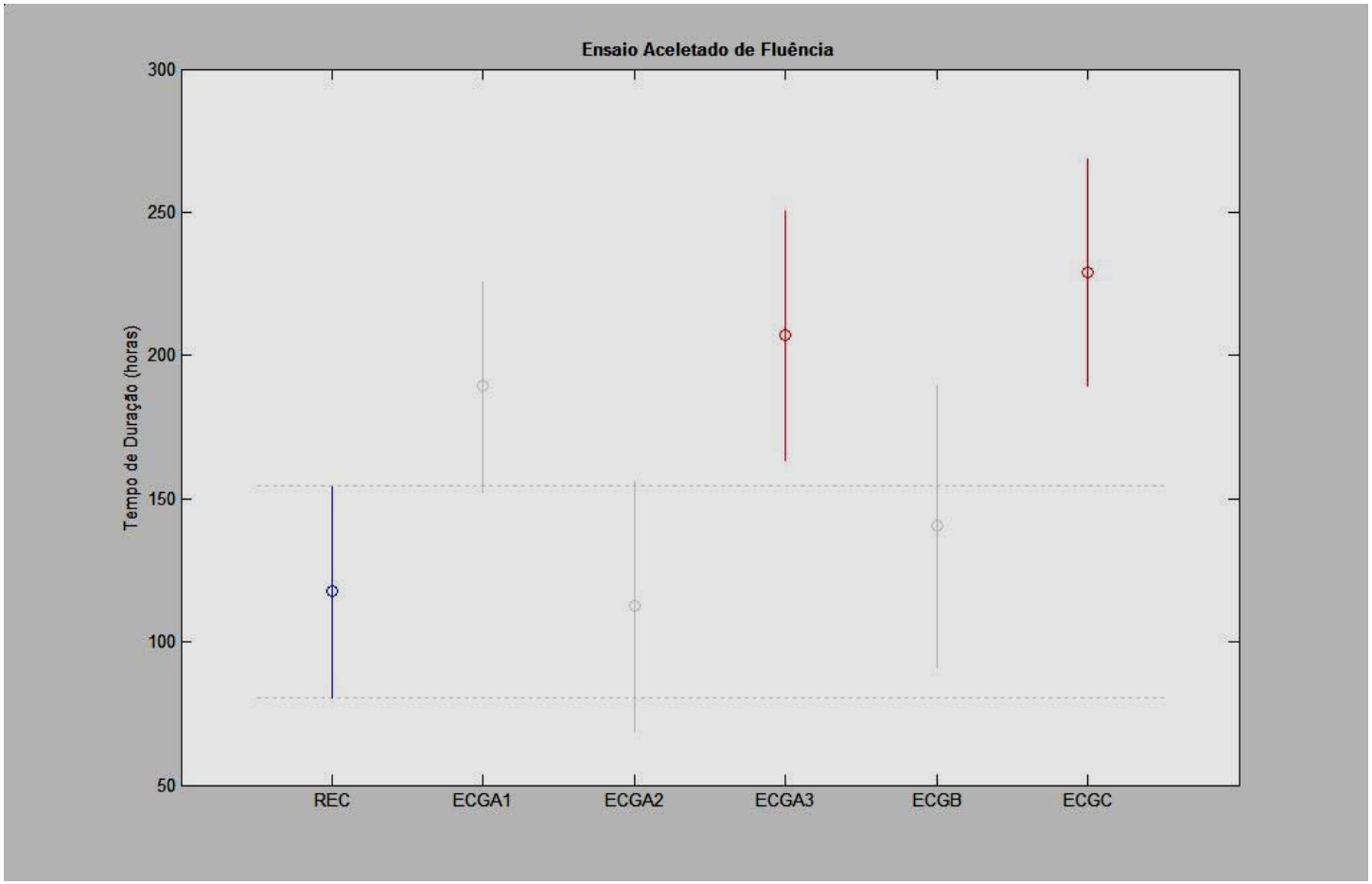
Ensaios Acelerados de Fluência

- A temperatura dos fornos era monitorada por sistema “no-break”, permitindo o acompanhamento dos ensaios.

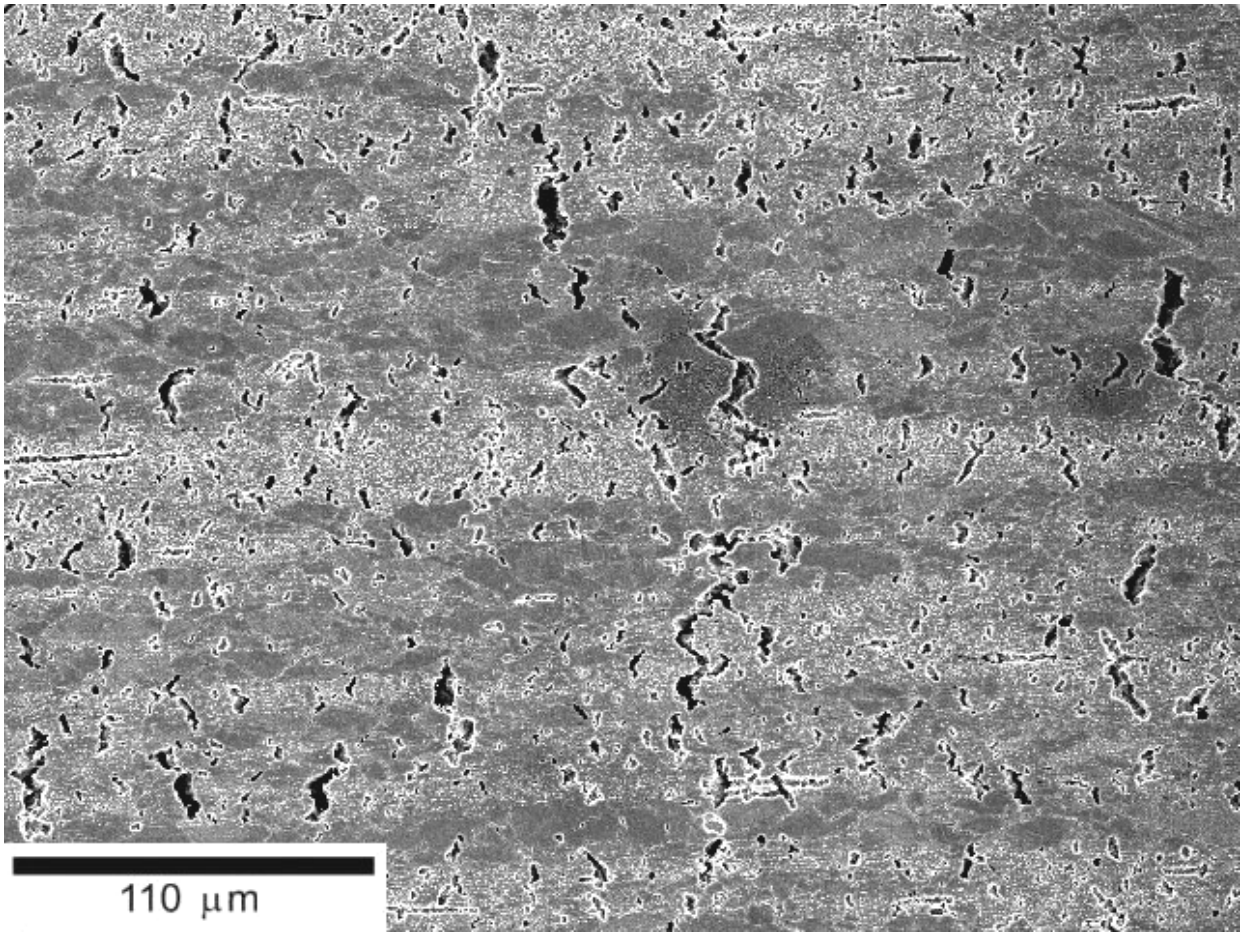




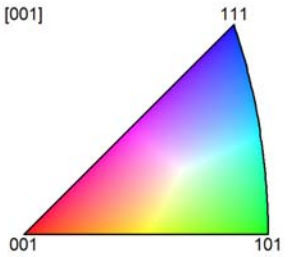
Inconel 600

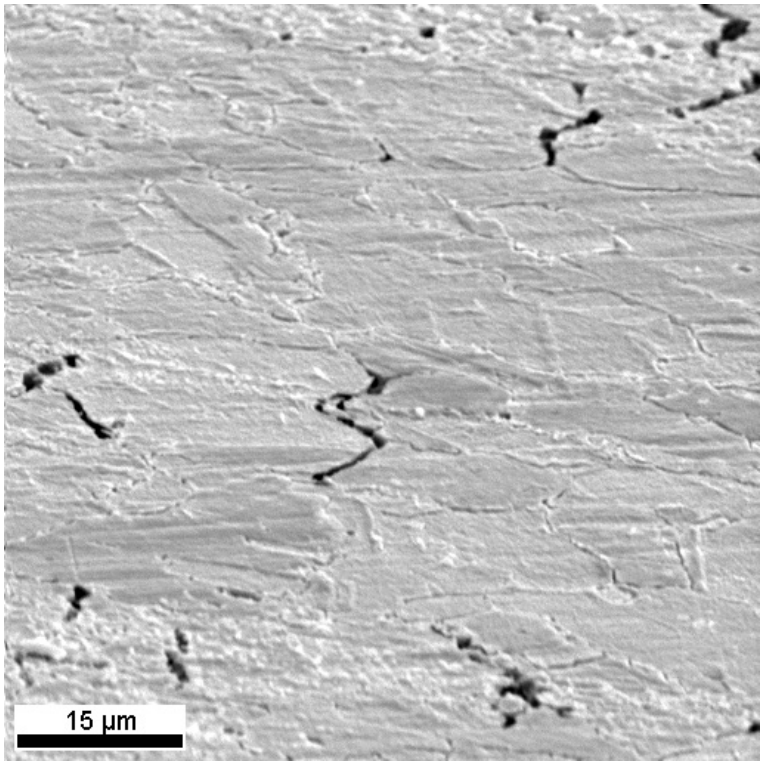

Ensaio Aceletado de Fluência
Tempo de Duração (horas)
300
250
200
150
100
50
REC
ECGA1
ECGA2
ECGA3
ECGB
ECGC

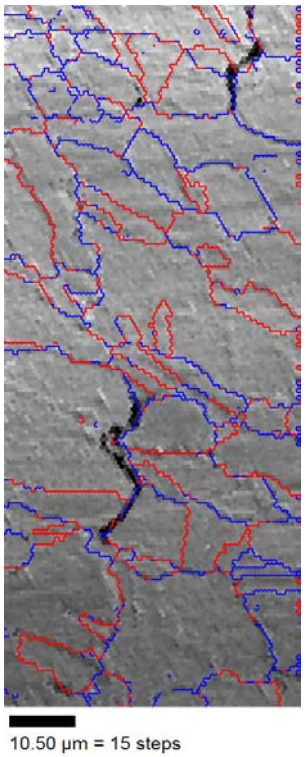
Inconel 600

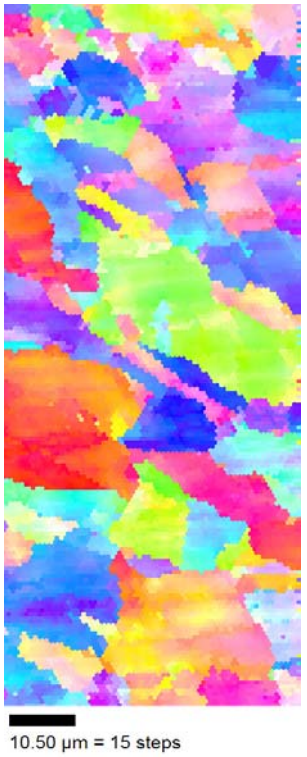


Inconel 600



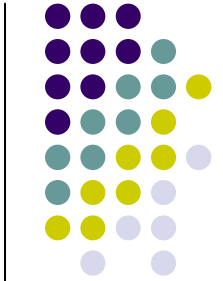






Percurso de uma trinca de fluência numa amostra ECGA1

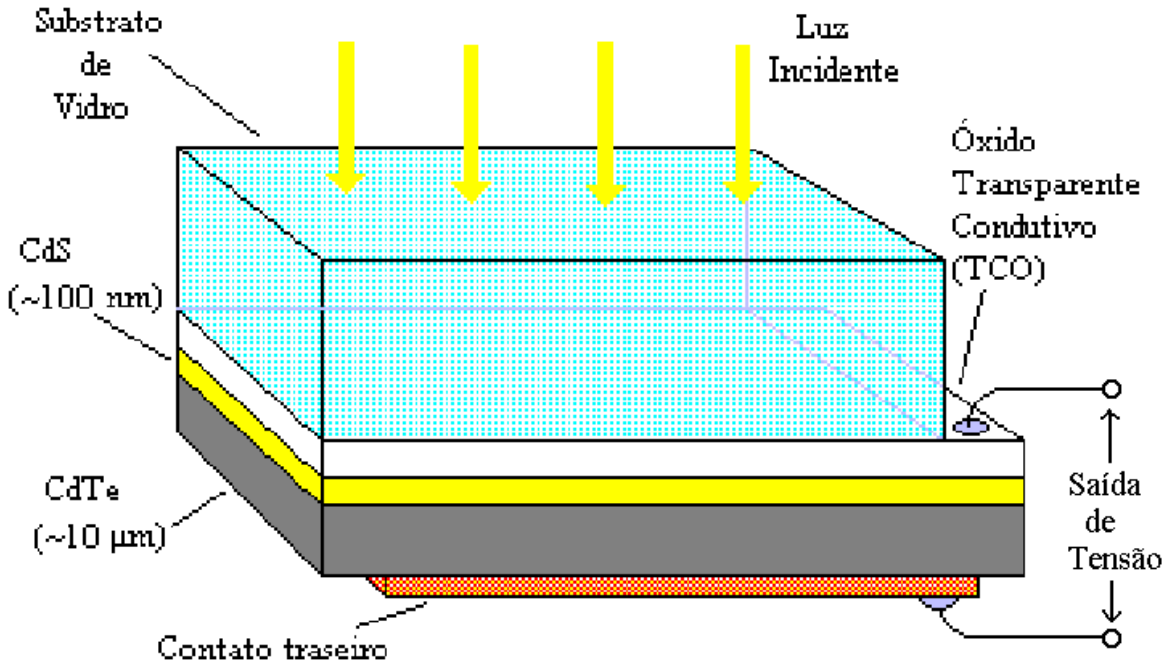
Filmes Finos de CdTe



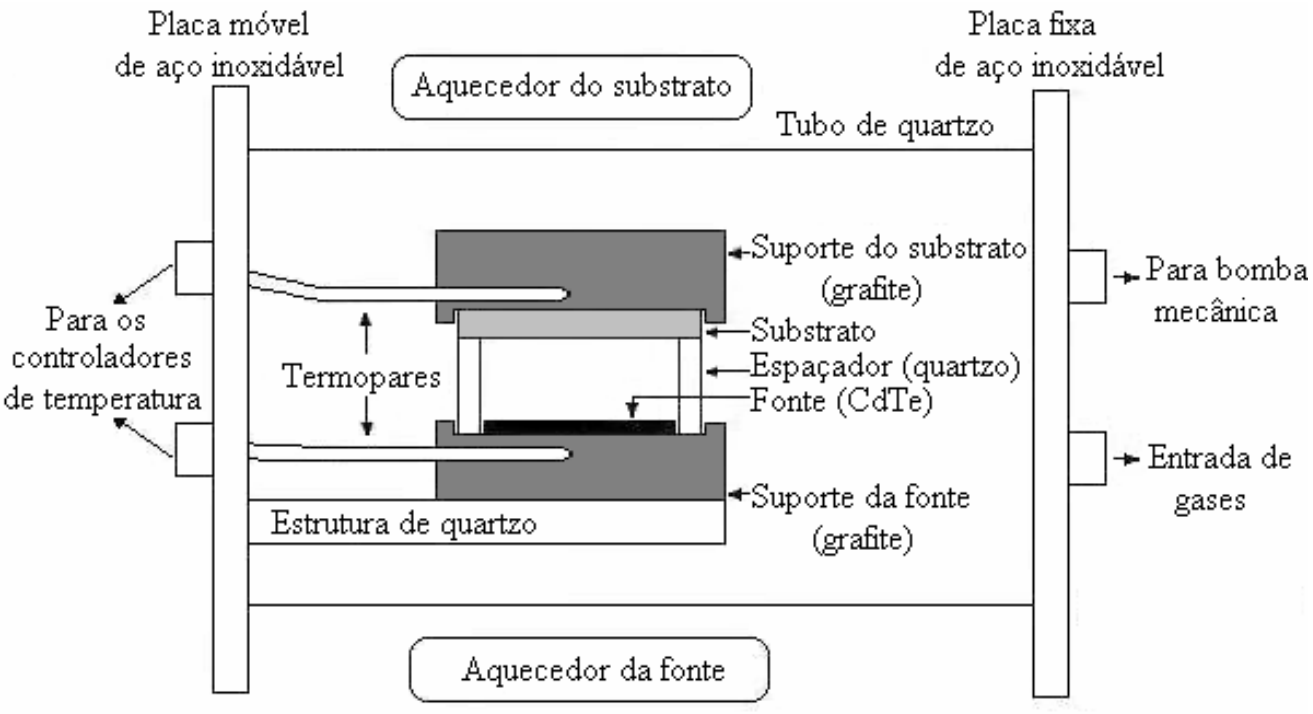
- Filmes finos de telureto de cádmio são utilizados como camada absorvedora em dispositivos fotovoltaicos CdS/CdTe devido aos seu alto coeficiente de absorção (>10^4 cm^{-1}) e banda de gap (≈1.5 eV).
- A maior eficiência de células solares de CdTe obtida foi de 16.4%, recentemente alcançada pelo National Renewable Energy Laboratory (NREL/USA).

CdTe Thin Films

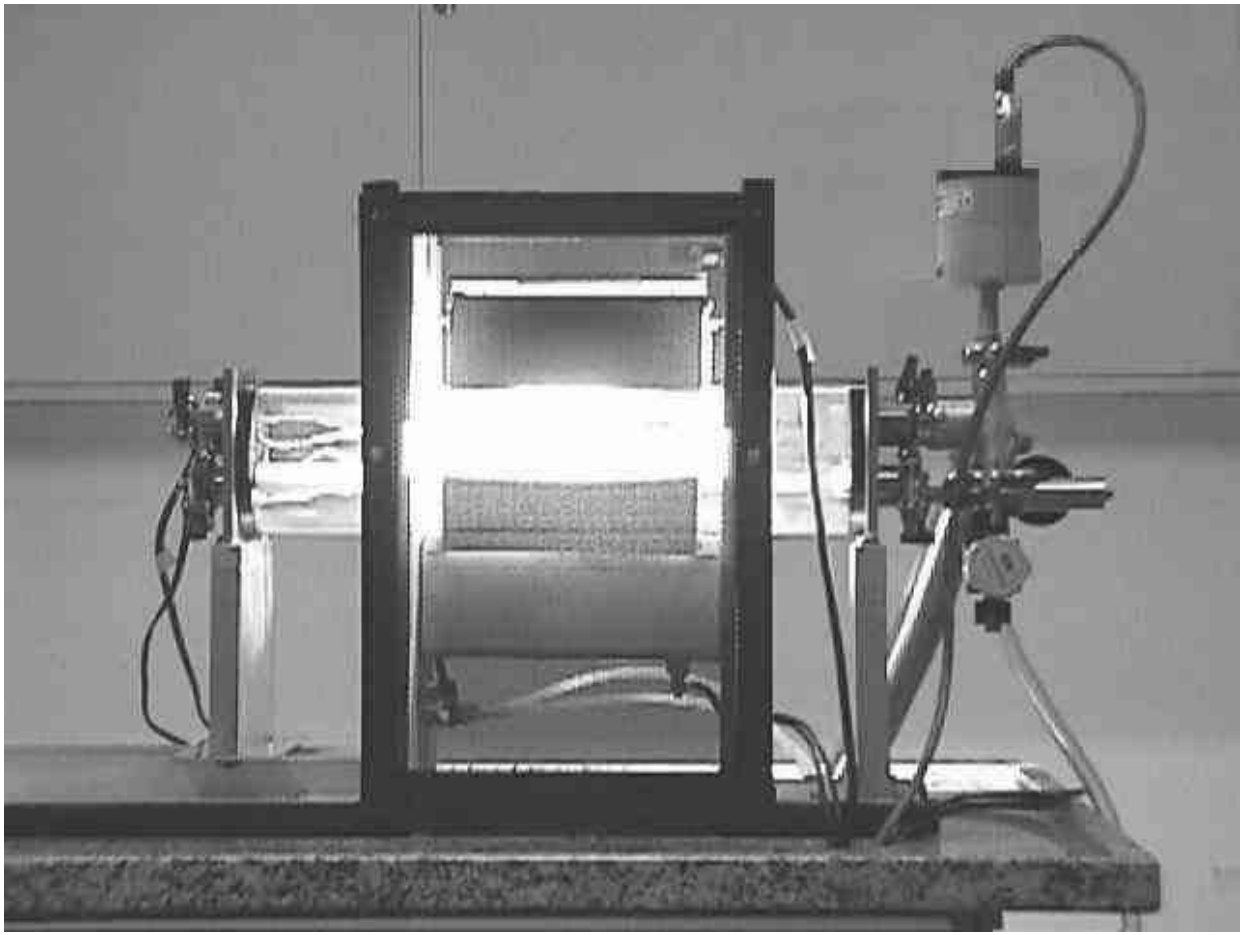
- Filmes de CdTe com espessura de 2.5μm foram depositados sobre vidro borosilicato/SnO2/CdS.



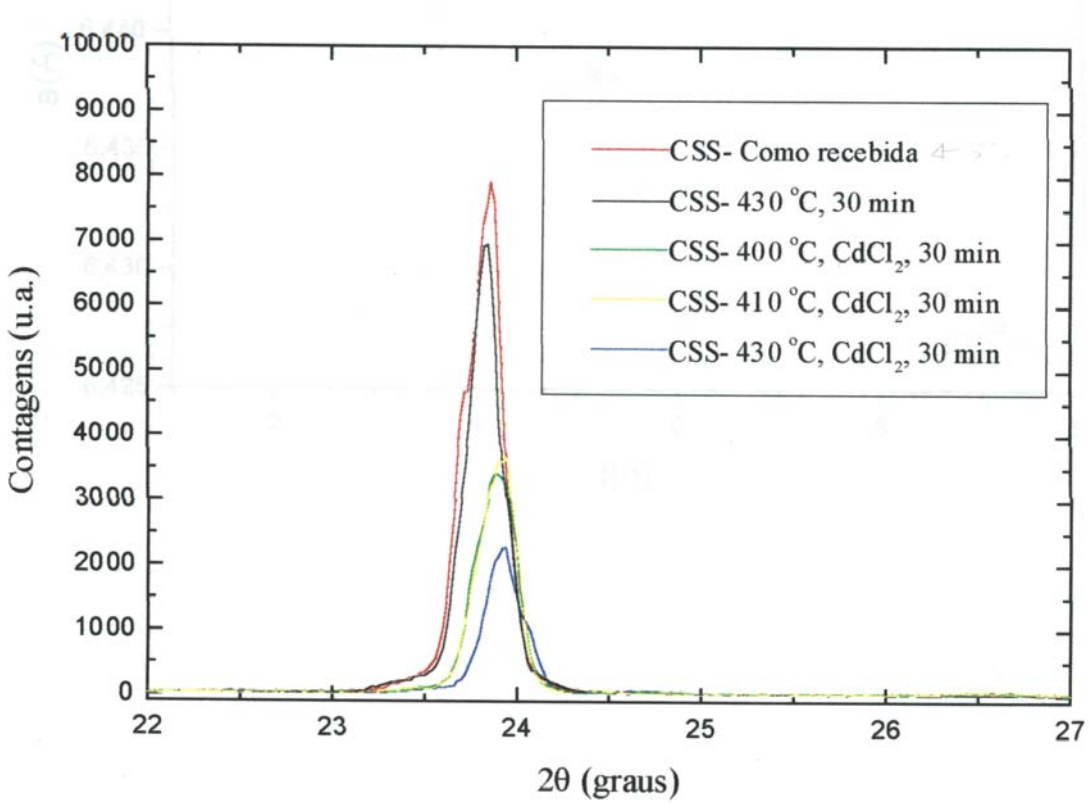
Closed Space Sublimation



Closed Space Sublimation



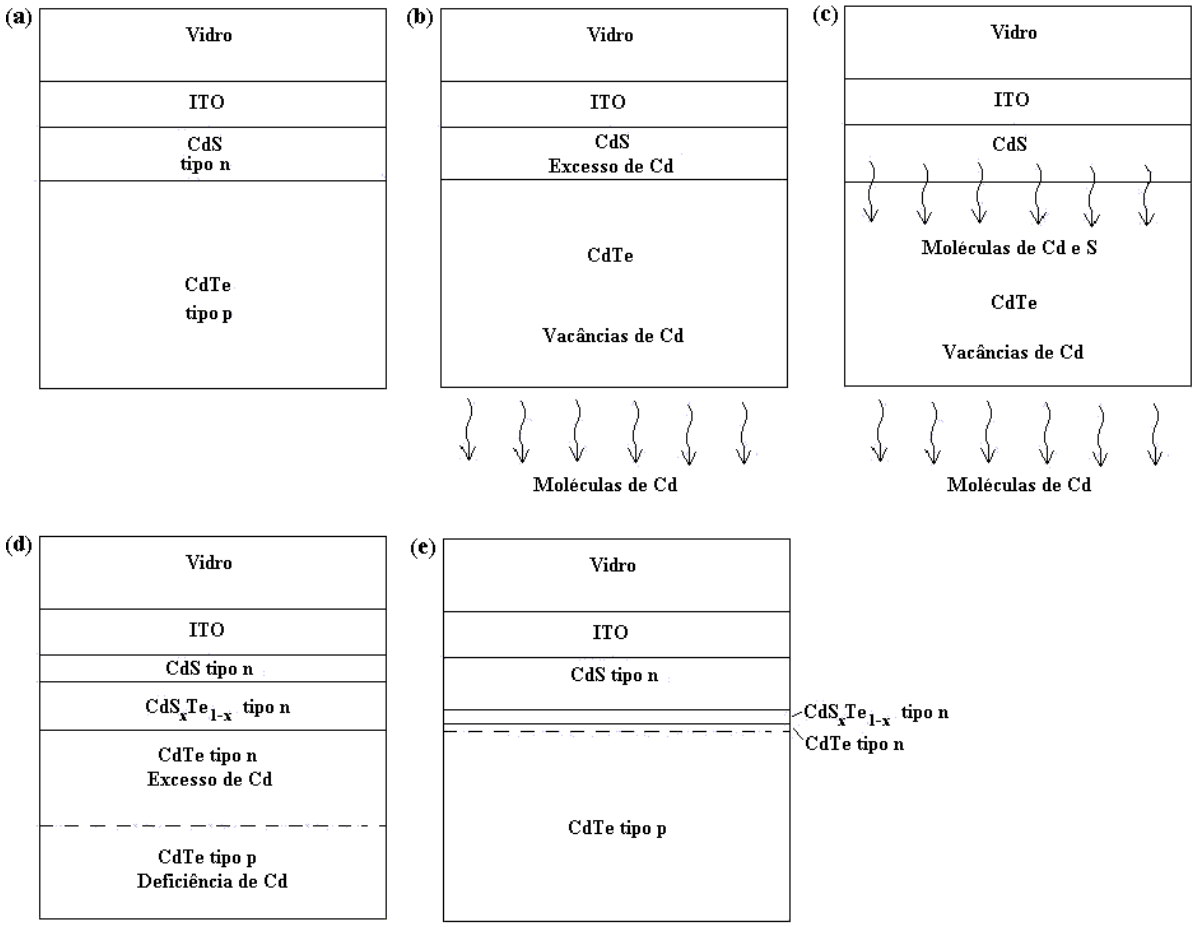
Tratamento Termoquímico com $CdCl_2$



Decréscimo no pico (111) devido à alteração na textura cristalográfica

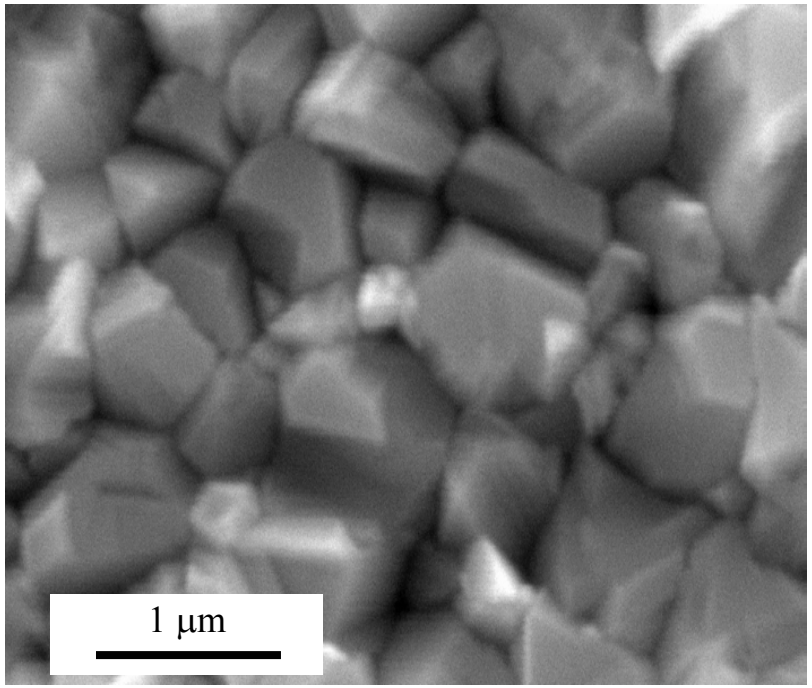
Deslocamento no pico (111) devido a alterações no parâmetro de rede devido a formação de CdTeS

Evolução do CdTe a Deposição



Filmes Finos e EBSD

Problemas: preparação de amostras e resolução



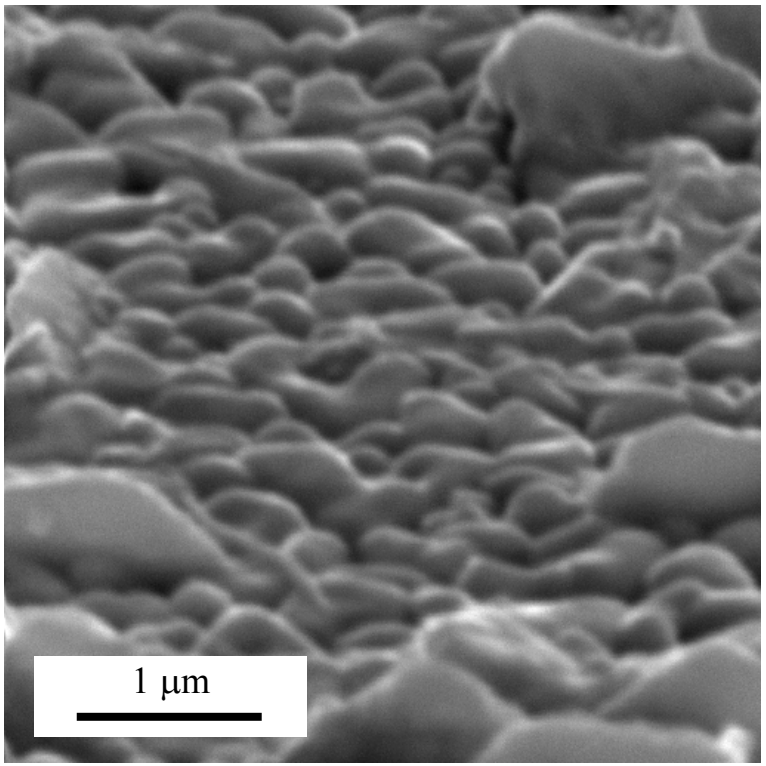
CdTe como depositado

Rotas de preparação:

- Ion milling
- Ataque químico: bromo-metanol

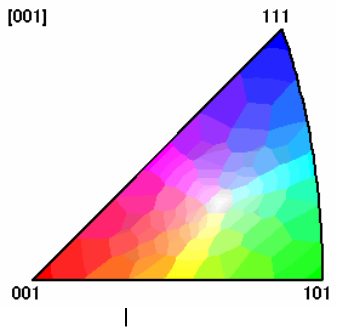
Deposição em Temperatura Elevada

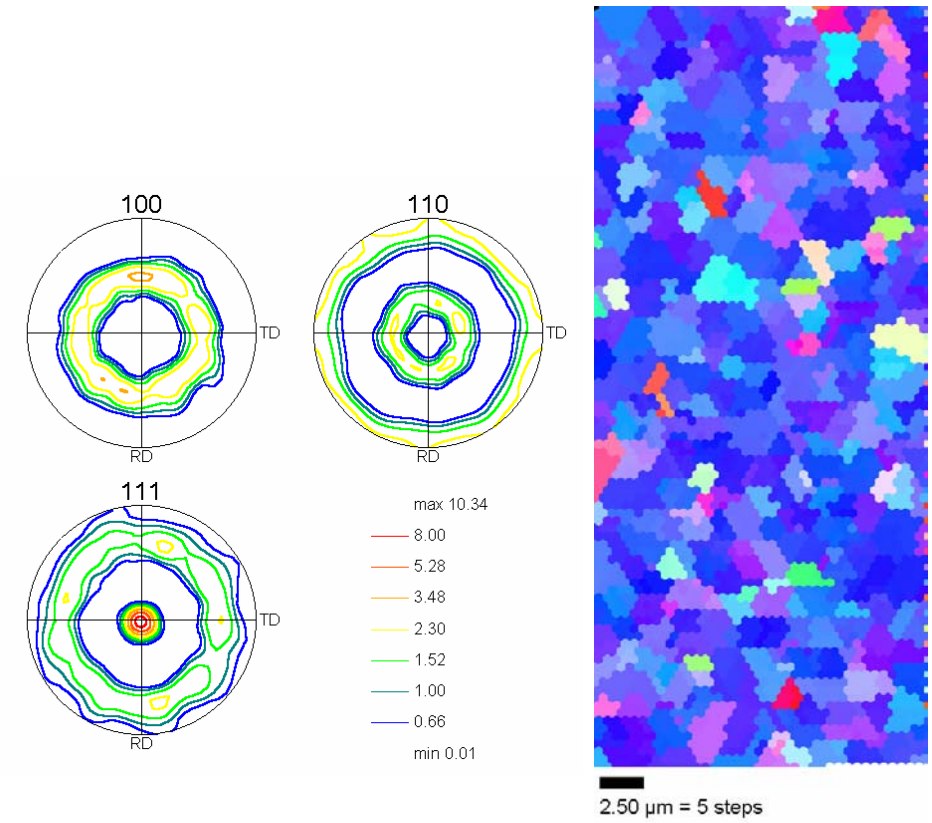
- CdTe depositado a 600ºC sobre CdS
- Tratamento com $CdCl_2$ a 420ºC
  - Melhores propriedades ótica e mobilidade dos portadores



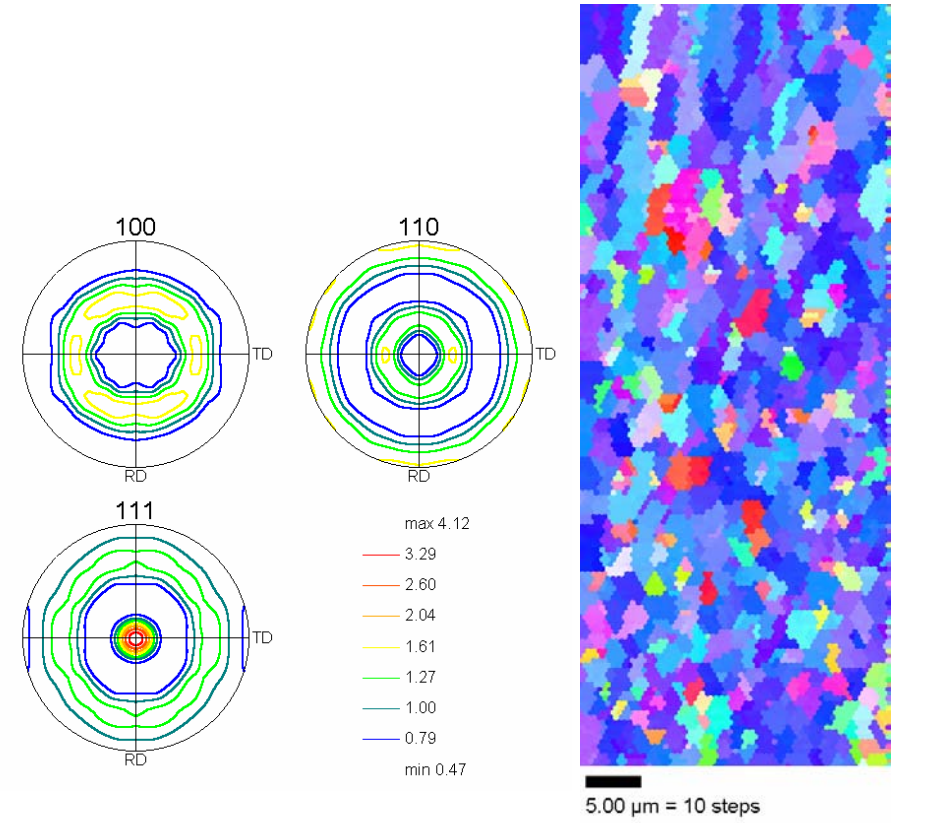
CdTe após o tratamento

Deposição em Temperatura Elevada





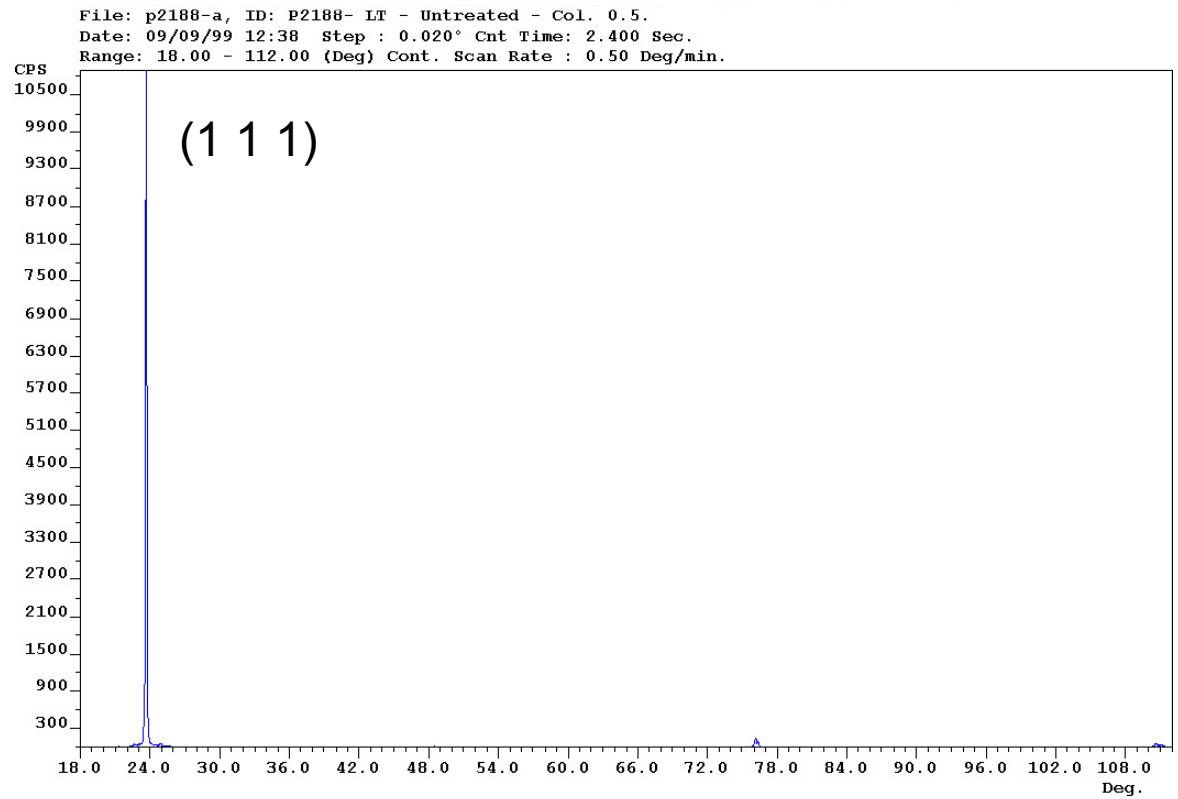
CdTe como depositado



CdTe após o tratamento

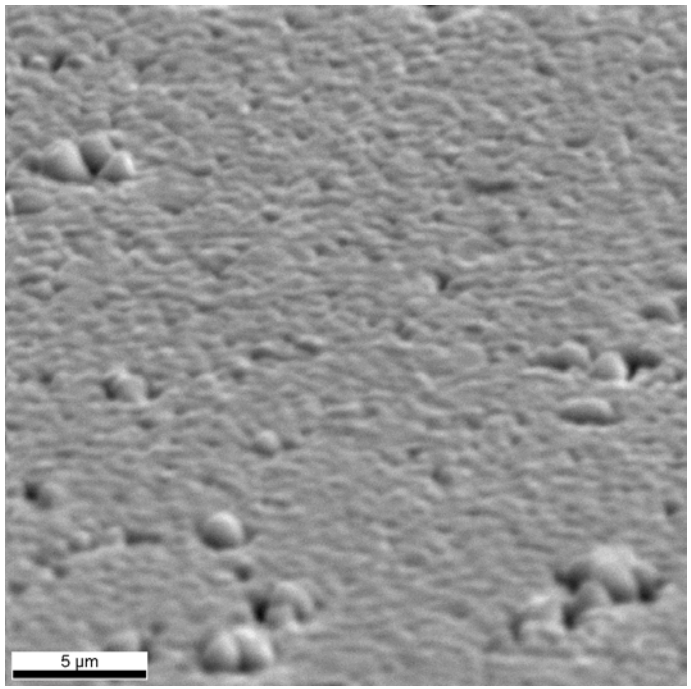
Deposição em baixa temperatura

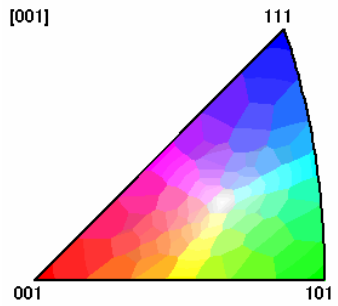
- Filme de CdTe depositado a 300ºC sobre CdS
  - Grão pequenos e altamente orientados

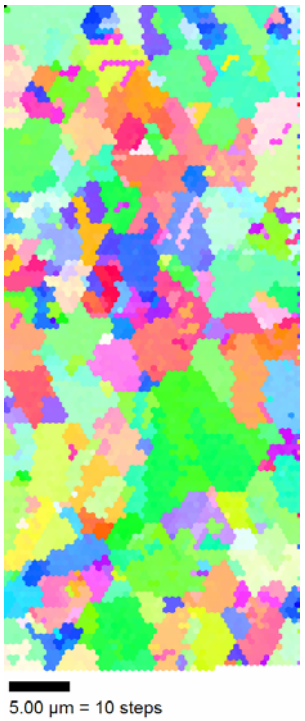


Deposição em Baixa Temperatura

- Filme de CdTe depositado a 300ºC sobre CdS e tratado com $CdCl_2$ a 420ºC/5min
  - Recristalização observada

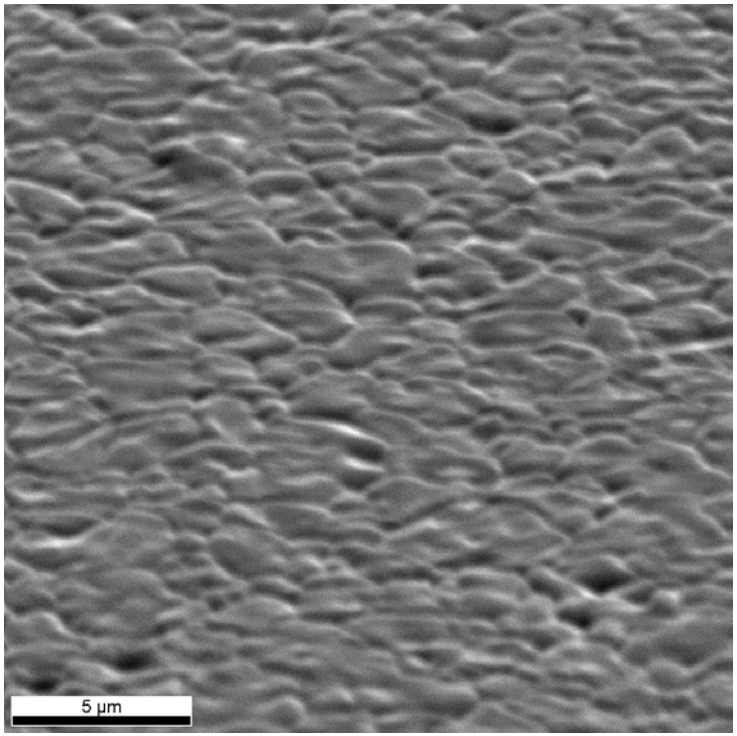


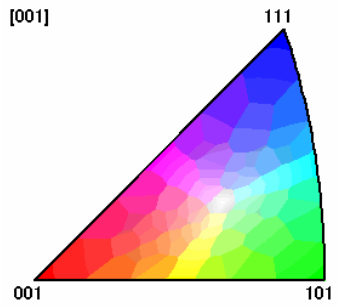




Deposição em Baixa Temperatura

- Filme de CdTe depositado a 300ºC sobre CdS e tratado com $CdCl_2$ a 440ºC/5min
  - Recristalização observada



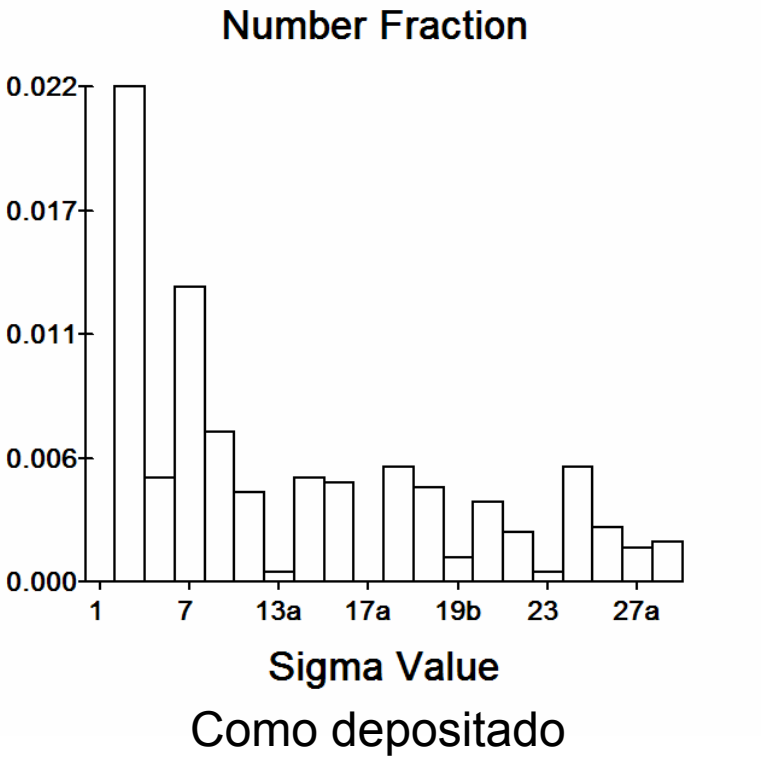




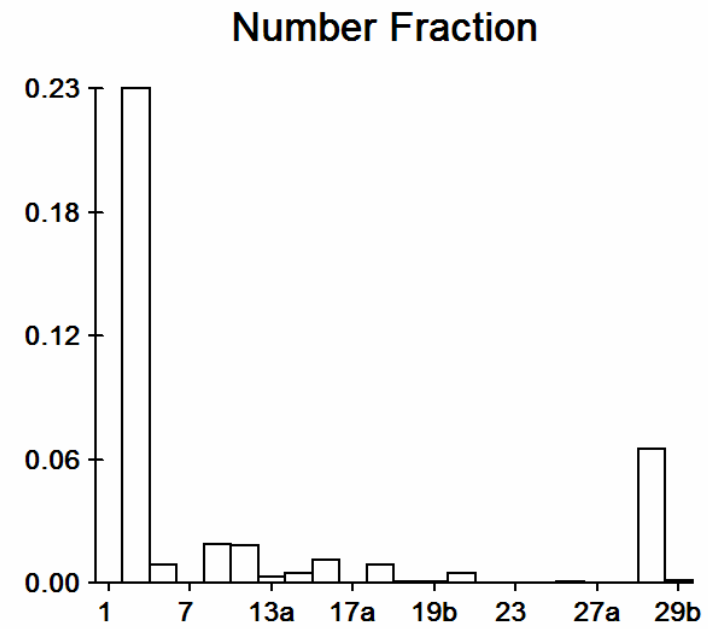
Contornos CSL no CdTe?

Significante quantidade de contornos CSL (em torno de 38%) no estado tratado

Seria esta a razão para as excelente propriedades óticas observadas? Ou trata-se apenas de um efeito do aumento do contorno de grão? É possível controlar a quantidade de contornos CSL?



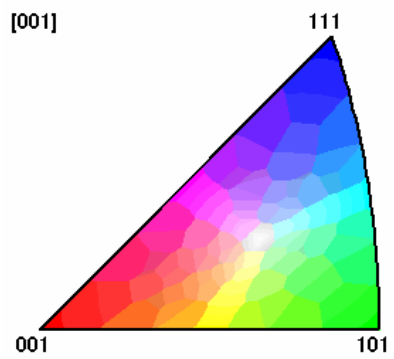
Como depositado

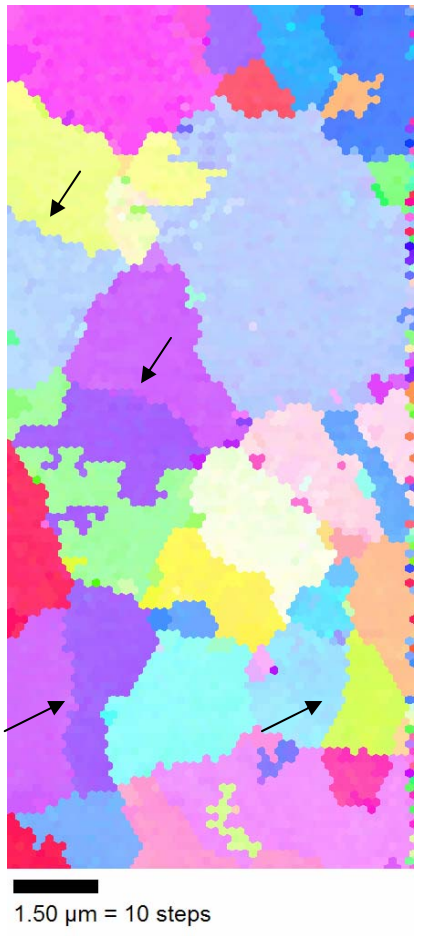


440ºC/5min

Contornos CSL no CdTe?

- O tratamento térmico gerou maclas





O estudo da recristalização



- Para modelar adequadamente a textura após a recristalização é fundamental saber se predomina a nucleação orientada ou o crescimento orientado.
- Para compreender a recristalização é preciso compreender adequadamente o estado deformado e como as variações no processo podem influenciar na microestrutura.

O Estado Deformado

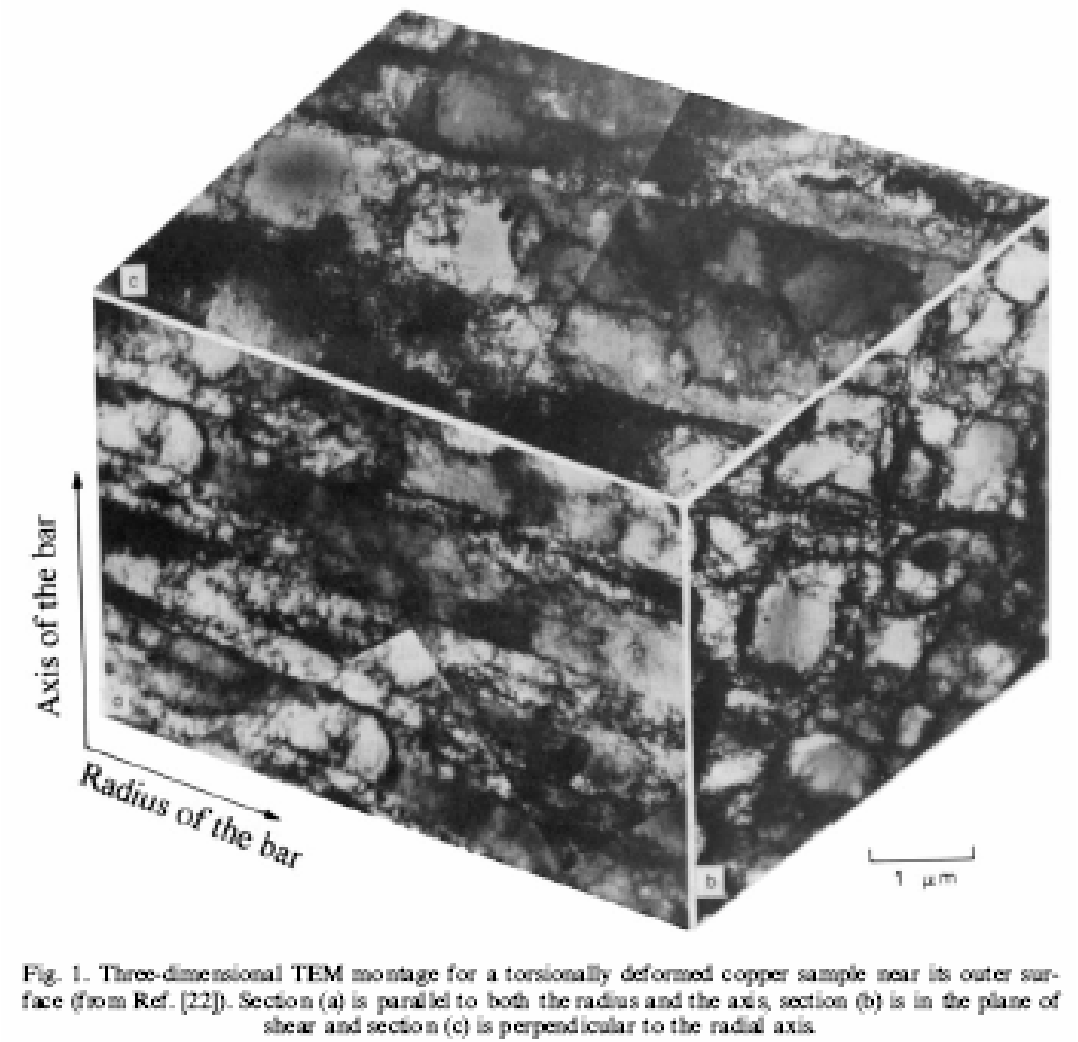


Fig. 1. Three-dimensional TEM montage for a torsionally deformed copper sample near its outer surface (from Ref. [22]). Section (a) is parallel to both the radius and the axis, section (b) is in the plane of shear and section (c) is perpendicular to the radial axis.

Ni deformado 99%

Estrin et al., Acta Mater., 1998, 46, N. 5, 5509-5522

O Estado Deformado



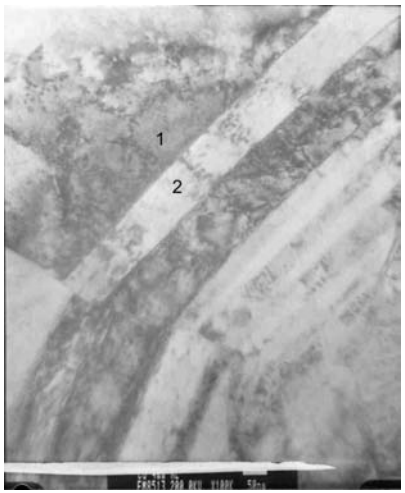
Hughes e Hansen, Acta Mater., 2000, 48, 2985-3004

Cobre deformado a baixa T






Cu trefilado a 295 K






Cu trefilado a 77K

Combinação EBSD/TEM

- Algumas vezes é preciso considerar que a estrutura de discordâncias formadas terá relação com textura cristalográfica naquela região. No MET, estamos perto demais.

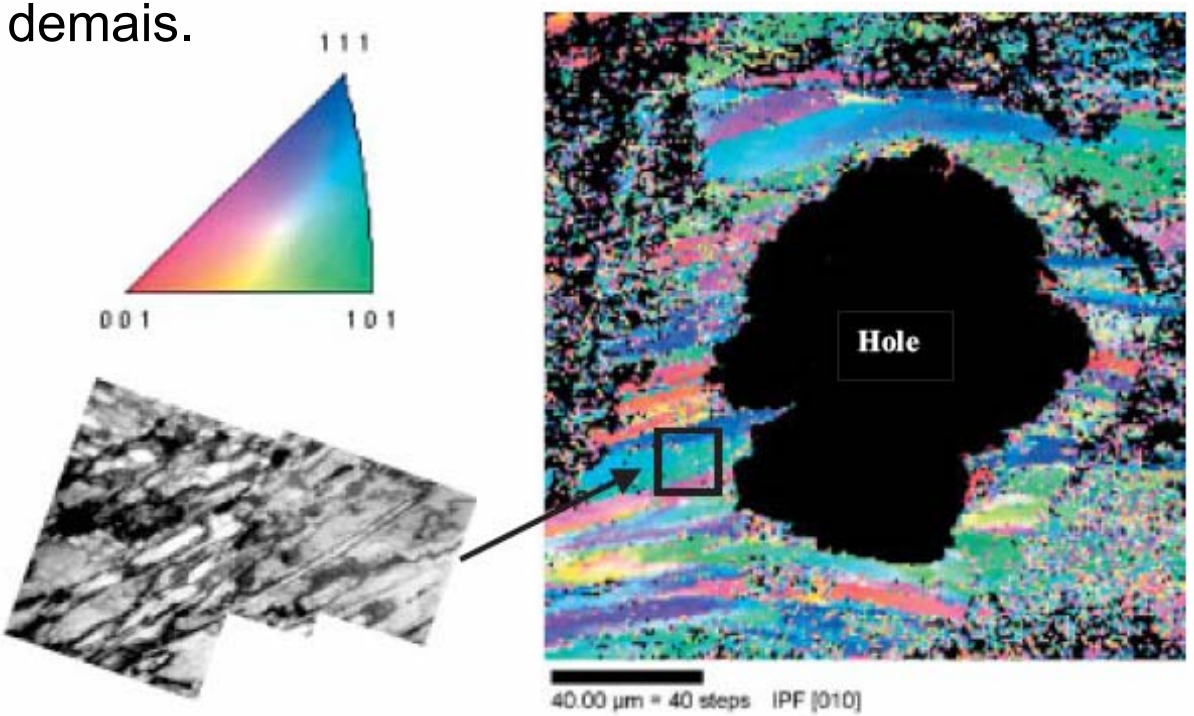
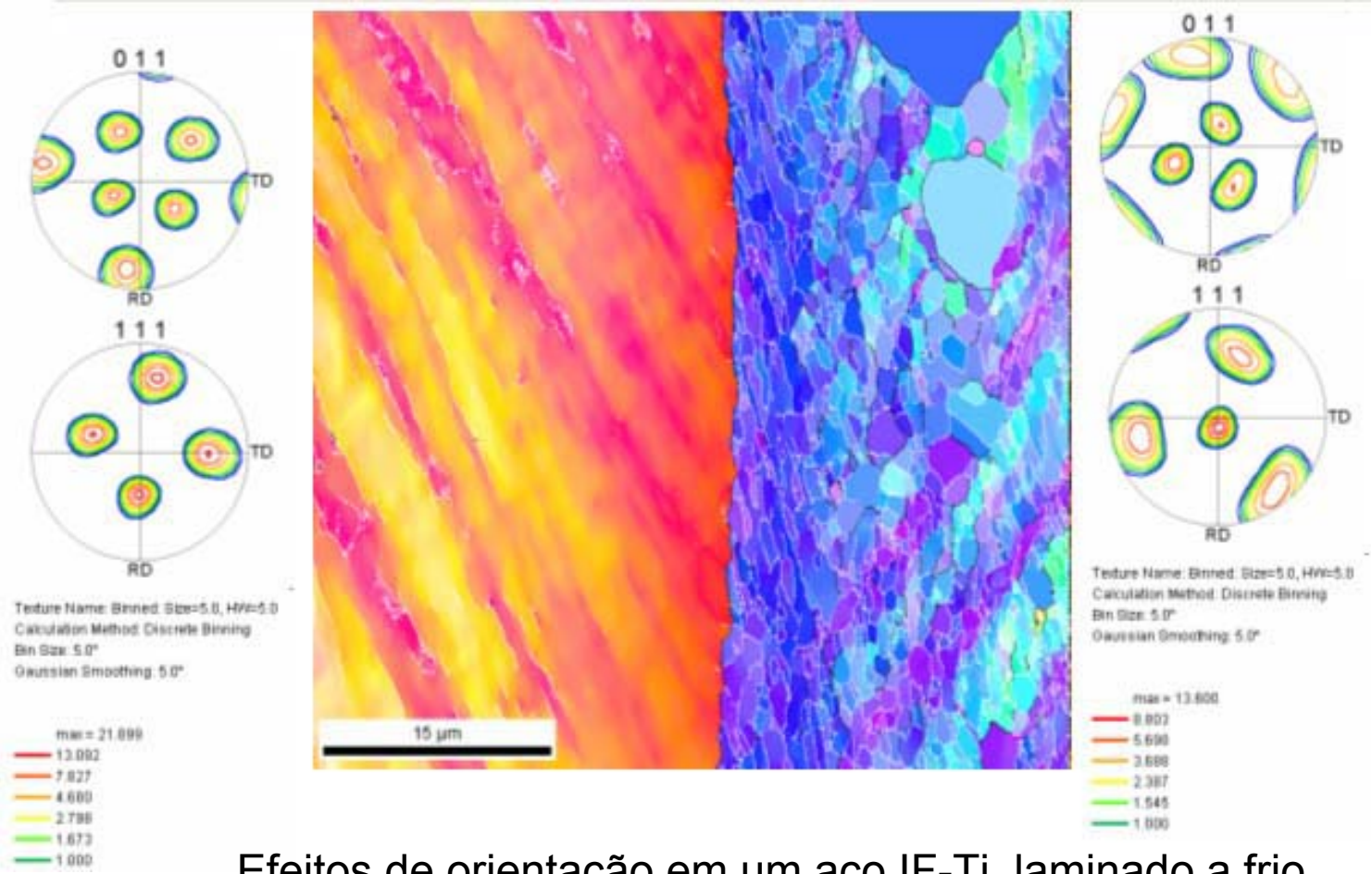


Fig. 2. EBSD orientation map for a thin foil prepared in cold-rolled copper; the TEM microstructure has been characterized in an S-type orientation grain.

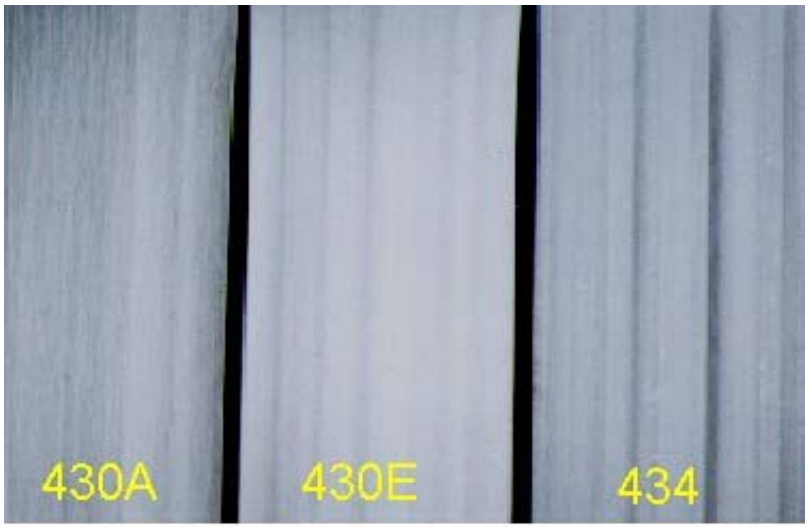
Richard et al., Ad. Eng. Mat., 2003, 5, N.3., 161-165.

A Influência do Estado Deformado na Recristalização

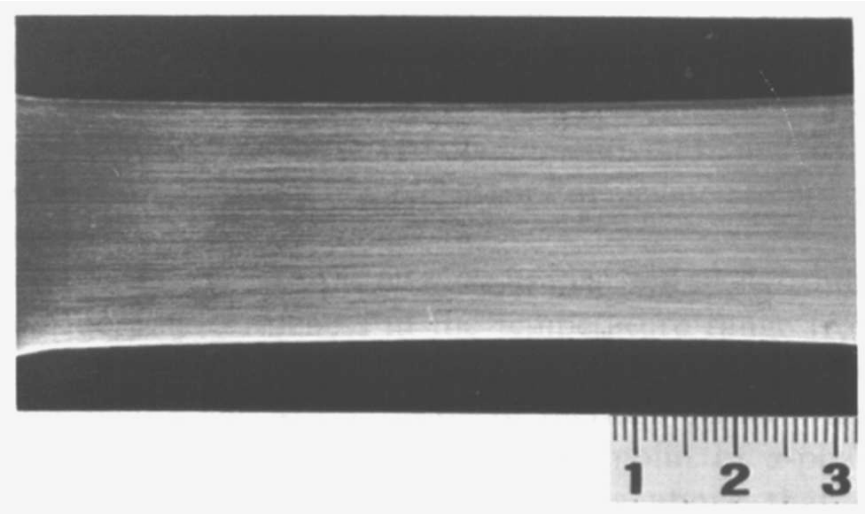


Efeitos de orientação em um aço IF-Ti, laminado a frio até 70% e recozido a 750°C por 1 min.

O Fenômeno de Ridging em aços INOX Ferríticos



15% Tensile strain



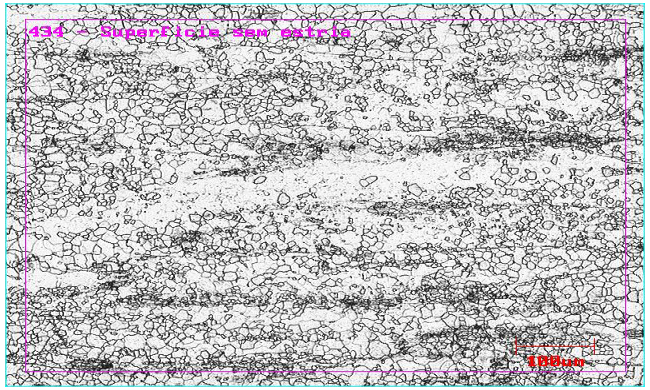
BROCHU (1997).

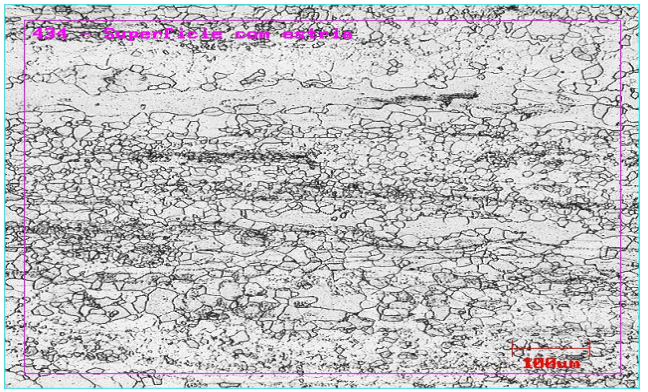
AISI 434 Antes e depois de um estiramento de 20%

100X

EXTERNAL

SURFACE

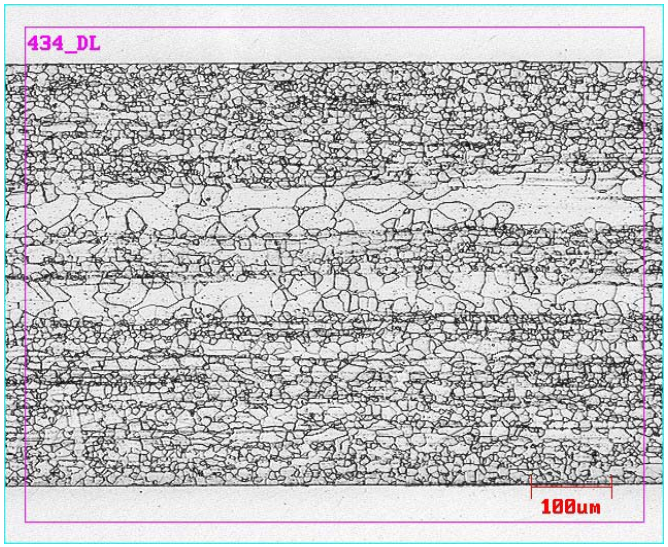


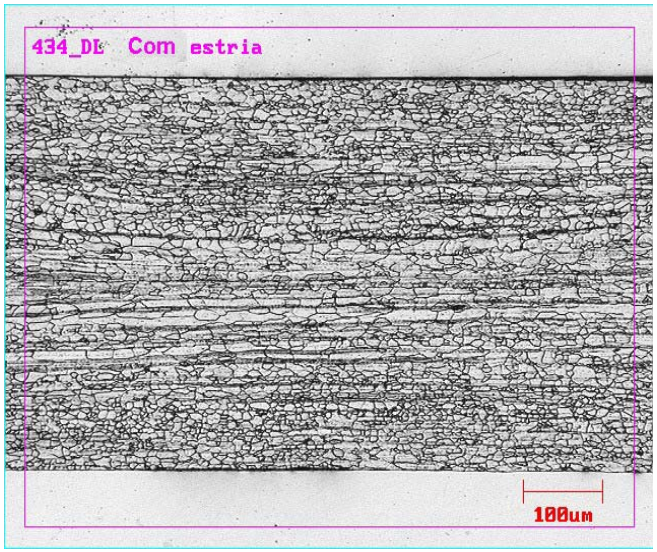


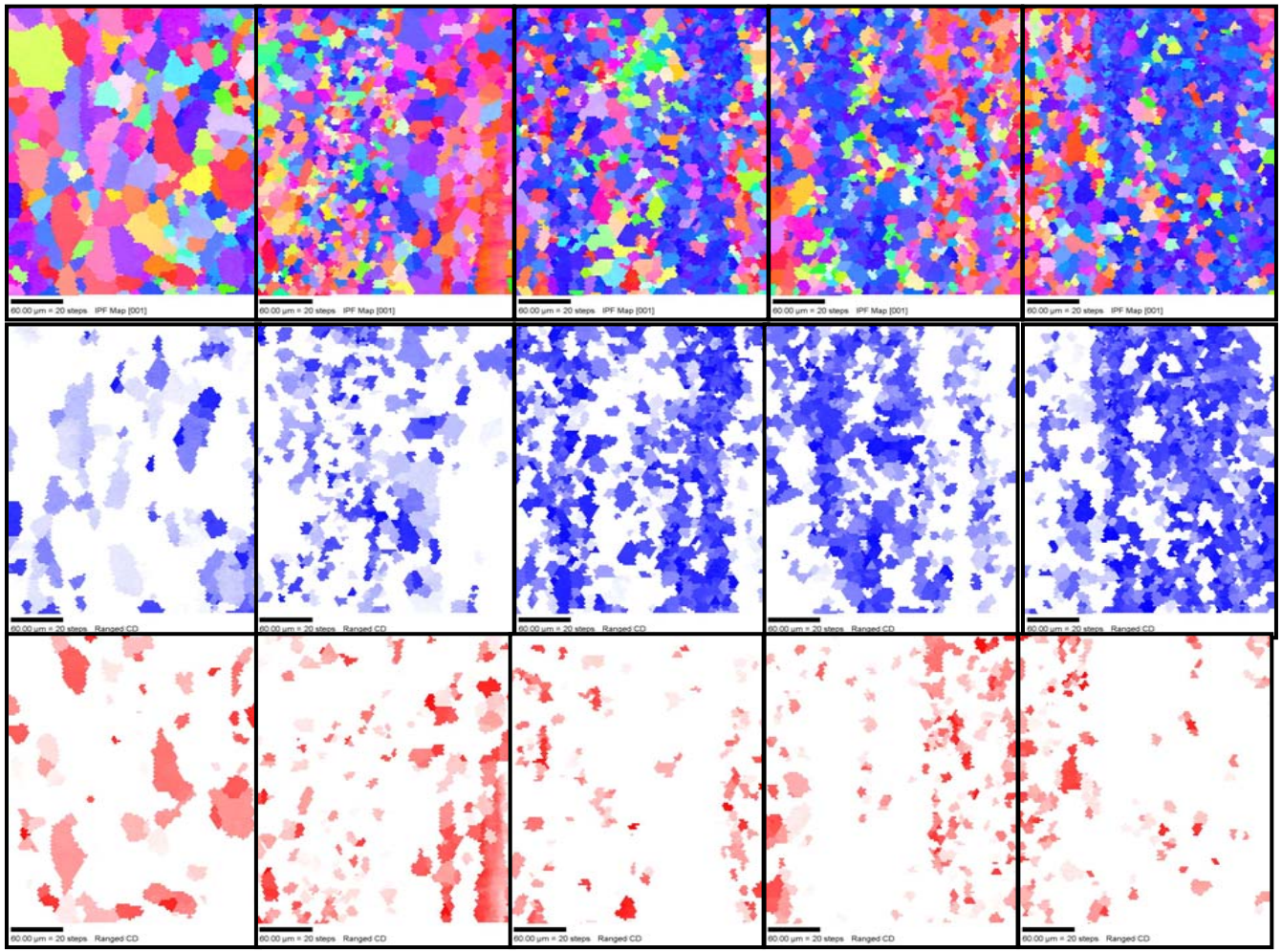
100X

Longitudinal

Section



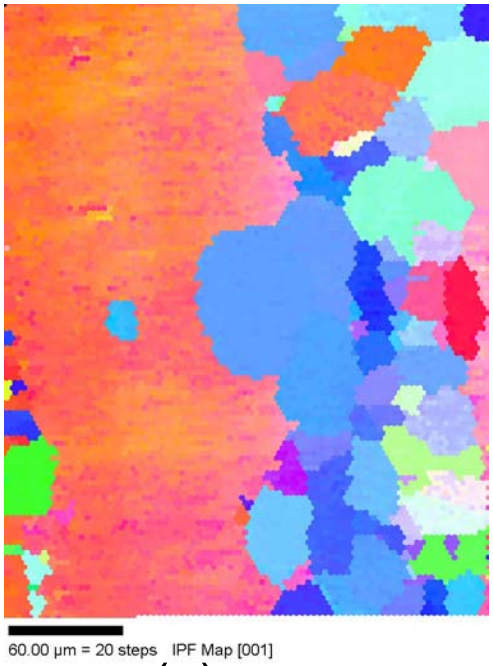




Superfície do Aço AISI 434. ----------> DT

---------- 1,5mm ----------

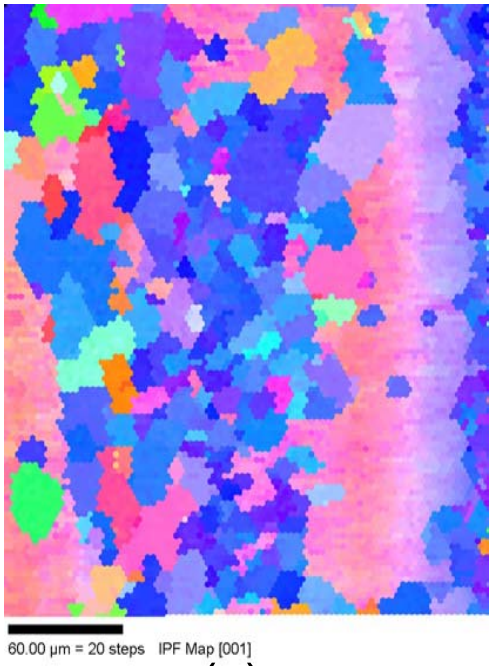
Recristalização incompleta



(a)



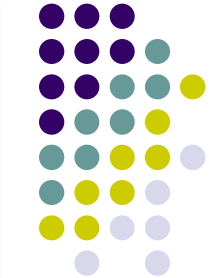
(b)



(c)

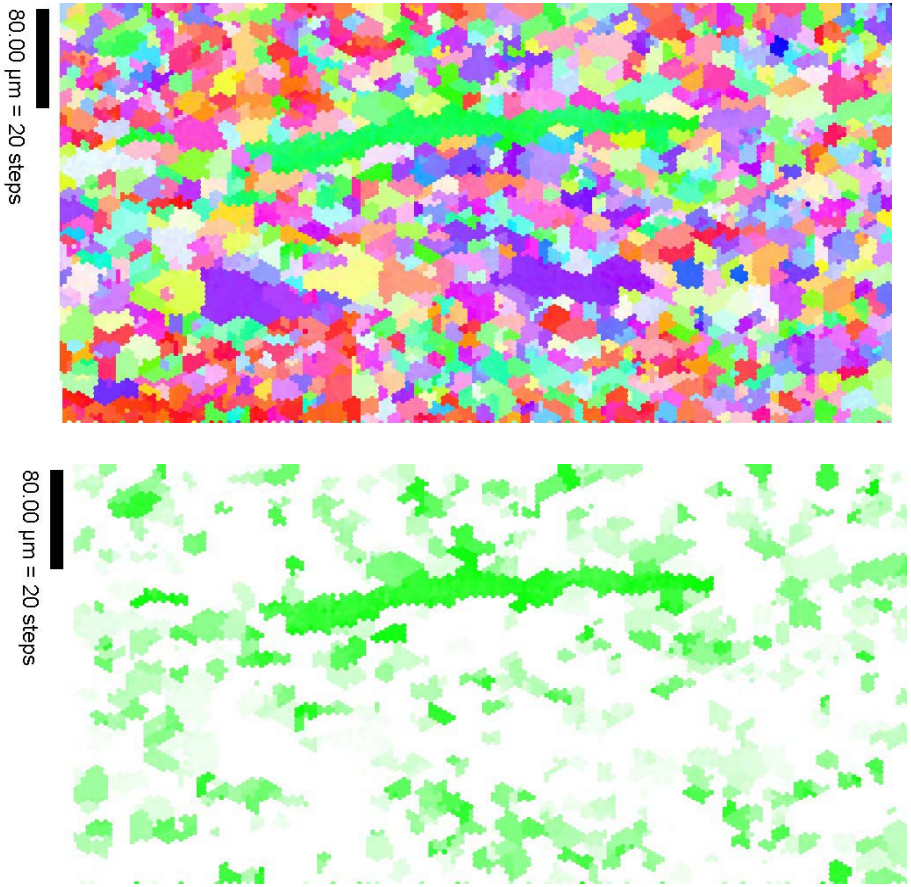
Central plane orientation maps of AISI 434. Large grains with orientation near to {001} <110> (red).

Heterogeneidade ao longo da espessura



ND

TD



ALL

<110>

Onde está a fronteira em MEV?

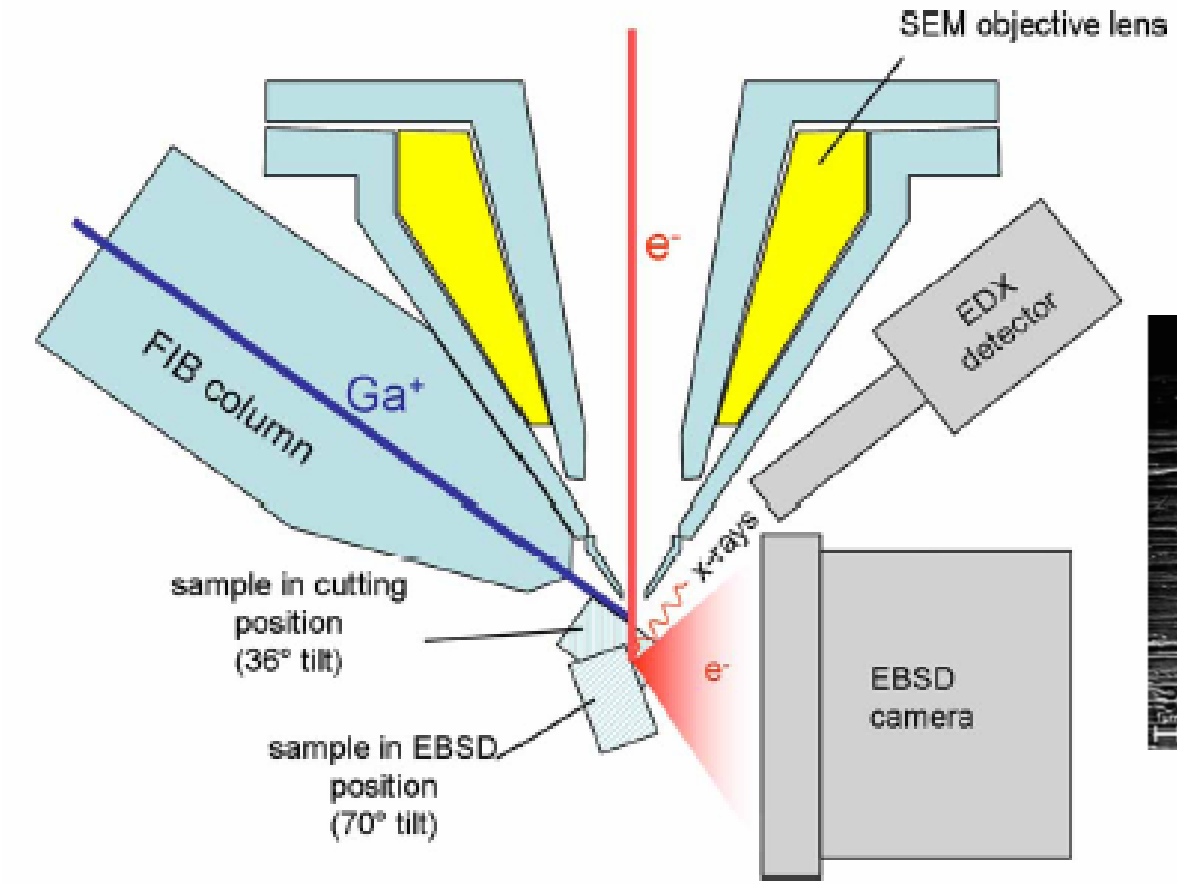
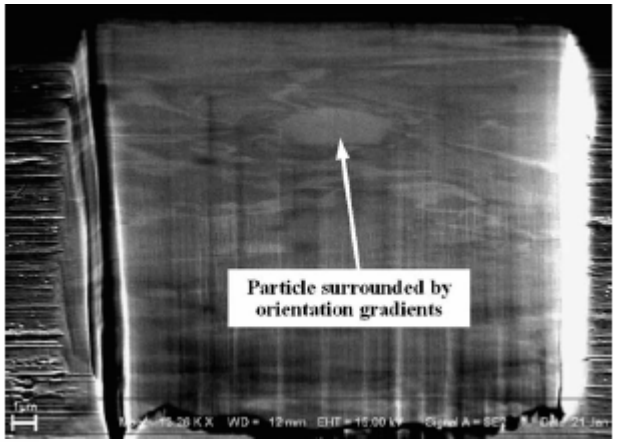


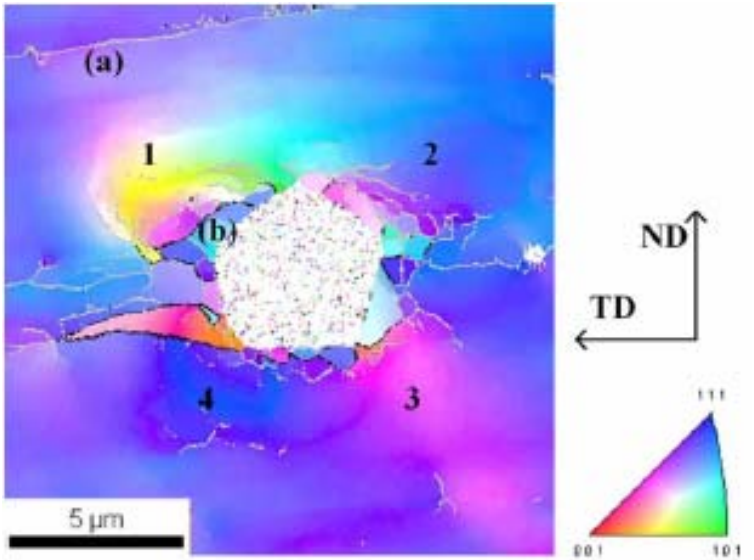
Fig. 2. Schematic representation of the experimental setup for the 3D EBSD-FIB method.

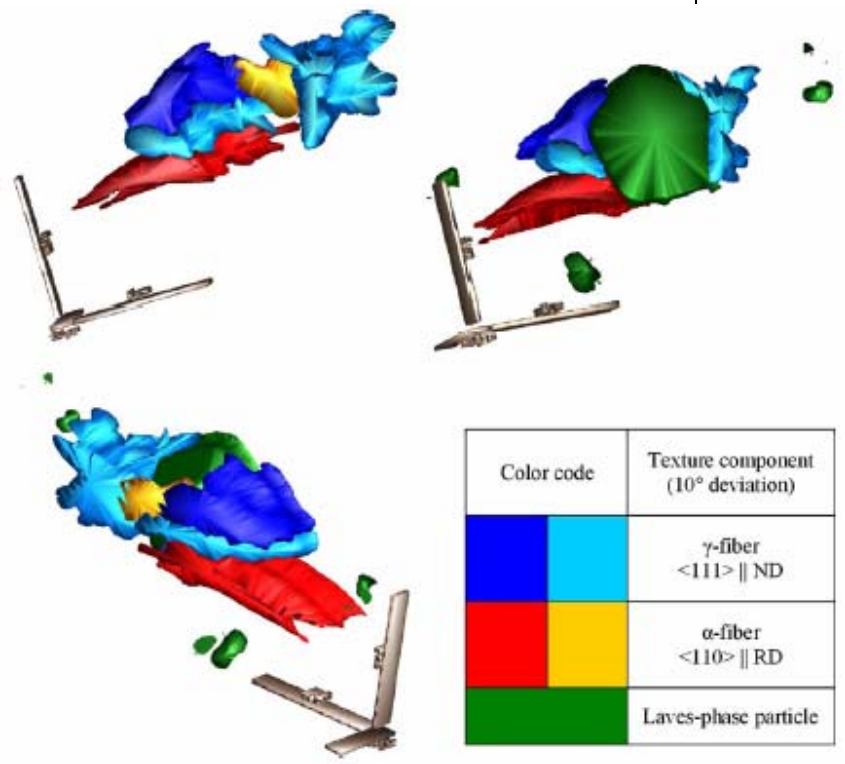
Fase de Laves em uma liga Fe3Al



Konrad et al., Acta Mater., 2006, 54, 1369-1380

Onde está a fronteira em MEV?





É possível avaliar o efeito da fase de Laves sobre a matriz e realizar cortes múltiplos o efeito da partícula sobre o potenciais núcleos para recristalização

Konrad et al., Acta Mater., 2006, 54, 1369-1380

Onde está a fronteira em MET?

O MET é uma ferramenta que pode contruir mapas de orientação com resolução espacial uma ordem de grandeza maior do que FEGSEM.

Zaefferer, Adv. Eng. Mater. 2003, 5, N.5, 745-752

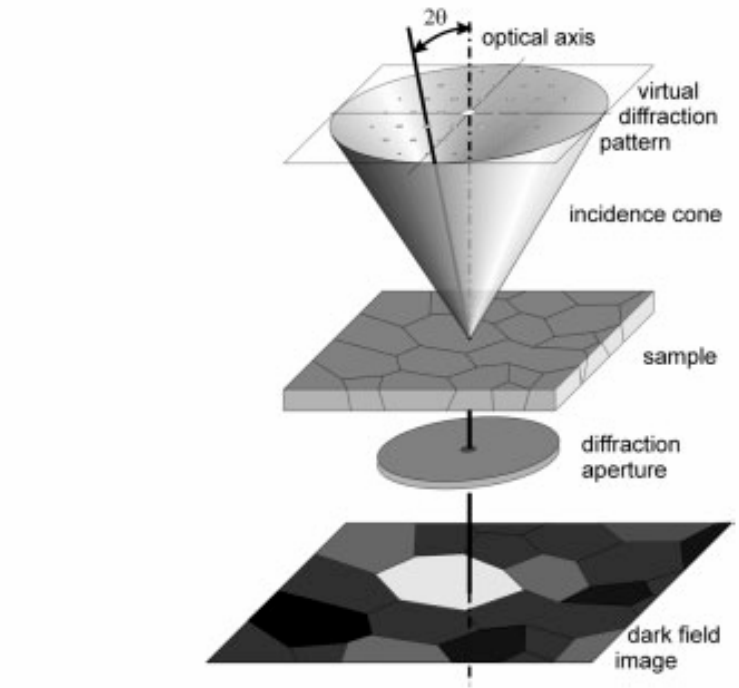
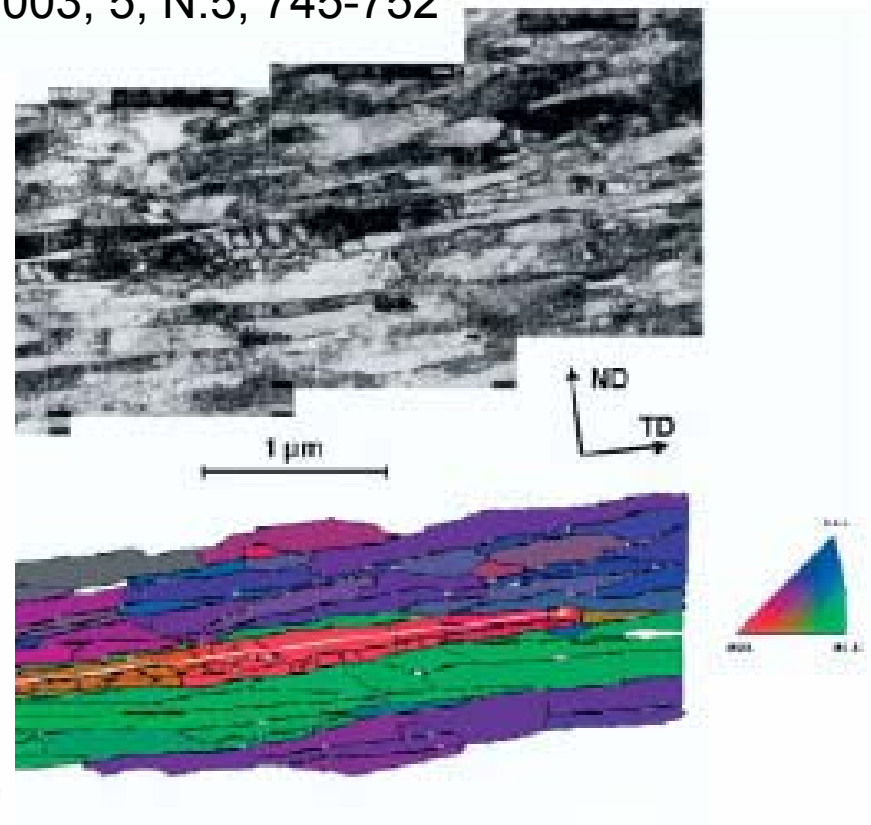


Fig. 5. Principle of DFCS technique for the construction of spot diffraction patterns from a series of dark-field images. The backwards projection of the intensity of a given point in the dark field images onto the plane of the virtual diffraction pattern leads to the formation of the diffraction pattern of this point.



Obrigado!

pinto@ime.eb.br

