

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO QUÍMICO-ESTRUTURAL DE NANOCOMPÓSITOS Cu-MWCNT¹

Martín Emilio Mendoza Oliveros²
Andrea Porto Carreiro Campos³
Izabel Fernanda Machado⁴
Guillermo Solórzano⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho consiste em produzir pastilhas de nanocompósitos de cobre reforçados com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNTs), caracterizá-las e avaliar as propriedades mecânicas e de transporte elétrico resultantes em função da fração volumétrica dos CNTs. Nanocompósitos Cu-CNT foram produzidos por rota química a partir da dissociação de nitrato de cobre em solução contendo os nanotubos previamente funcionalizados, seguido de redução em atmosfera de hidrogênio. Pastilhas dos nanocompósitos foram produzidas usando *spark plasma sintering* (SPS), pois esse método tem apresentado os melhores resultados para sinterização de nanocompósitos. O tamanho de nanopartícula de cobre em pó observado variou entre 10 nm e 100 nm e o tamanho de grão de cobre do material sinterizado está entre 100 nm e 3 μ m. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (MET) do pó confirma uma boa dispersão de CNTs, assim como a sua decoração com nanopartículas de Cu. A presença de carbono entre os contornos de grão do cobre nas pastilhas pode ser devida à eletro-migração ocorrida durante a sinterização. A dureza e resistividade elétrica dos nanocompósitos aumentam com o incremento da fração volumétrica de CNTs.

Palavras-chave: Nanocompósito; Sinterização; MET; Propriedades de transporte.

PRODUCTION, STRUCTURAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF Cu-MWCNT NANOCOMPOSITES

Abstract

The objective of this study is to produce a “bulk” nanocomposite composed of copper reinforced with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), to characterize them and to evaluate the resulting mechanical and transport properties in function of CNT’s volume fraction. Nanocomposites Cu-CNT were produced by chemical route from dissociation of copper nitrate solution containing the CNTs functionalized previously, followed by reduction in hydrogen atmosphere. “Bulk” nanocomposite pellets were produced using *spark plasma sintering* (SPS) because this method has shown the best results for nanocomposites sintering. The size of copper nanoparticles was observed in the 10 nm – 100 nm range and copper grain size of sintered material was in the 100 nm – 3 μ m range. TEM characterization of powder confirmed a good dispersion of nanotubes as well as CNT decoration by Cu nanoparticles. The presence of carbon among Cu grain boundaries in the pellets was possible due to electro-migration across sintering. In conclusion, nanocomposite hardness and electrical resistivity increases with increasing CNT’s volume fraction.

Key words: Nanocomposites; Sintering; TEM; Transport properties.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre, estudante de Doutorado em Engenharia de Materiais, PUC, Rio de Janeiro, Brasil.

³ Doutora em Física, Pesquisadora da Divisão de Materiais, Inmetro, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴ Doutora em Eng. de Materiais e Metalurgia, Prof. Depto. Eng. Mecatrônica, USP, Brasil.

⁵ Doutor em Eng. de Materiais e Metalurgia, Prof. DEMA, PUC, Rio de Janeiro, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Nanotubos de carbono (CNT) têm sido estudados desde seu descobrimento por Iijima⁽¹⁾ em 1991, devido a suas superiores propriedades mecânicas e de condução entre os materiais já conhecidos. Por exemplo, eles podem apresentar módulo de elasticidade entre 1 TPa a 5 TPa, condutividade térmica a temperatura ambiente de $480 \text{ J Kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ e condutividade elétrica de $3.000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, entre outras.^(2,3) Os nanotubos são classificados como de parede simples (SWCNT) ou de parede múltipla (MWCNT). Visando suas propriedades em geral, eles se convertem no reforço ideal para materiais compósitos. Dentre os materiais nanocompósitos, os de matriz polimérica são os mais desenvolvidos devido a seu fácil processamento, seguidos pelos de matriz metálica e cerâmica, respectivamente.⁽⁴⁾ As matrizes metálicas mais usadas são: alumínio, cobre, magnésio, níquel e titânio. As matrizes de cobre se destacam devido a sua aplicação em dispositivos eletrônicos, trocadores de calor e estruturas aeroespaciais.⁽⁵⁾

É conhecido que o êxito de um nanocompósito está relacionado com a interface matriz-reforço, assim como a distribuição uniforme do reforço dentro da matriz. Geralmente estes parâmetros dependem do método de síntese e de processamento para fabricação do material.

Entre os principais métodos de síntese de nanocompósitos de matriz metálica temos: métodos eletrolíticos,⁽⁶⁾ mistura mecânica,⁽⁷⁾ e mistura a nível molecular.⁽⁸⁾ O primeiro é aplicado para recobrimentos e filmes. Já os dois últimos são mais usados para produção de amostras em *bulk* e requerem etapas de compactação e sinterização. Entre os processos de compactação e sinterização o processo conhecido como *spark plasma sintering* (SPS) é destacado por usar menores temperaturas e tempos de processo e aquecimento pontual.⁽⁹⁾

Um problema inerente a este tipo de nanocompósitos é que os CNT apresentam caráter hidrofóbico, não se deixam molhar por metais e tendem a ser facilmente agregados devido a forças de Van der Waals.⁽¹⁰⁾ Isso faz com que eles tenham que ser funcionalizados para mudar sua tensão superficial. Entre os principais métodos de funcionalização estão: tratamento convencional com ácidos,⁽¹¹⁾ uso de tensoativos,⁽¹²⁾ dopagem com metais ou nitrogênio,⁽¹³⁾ entre outros.

Conforme mencionado anteriormente, espera-se que, com a adição dos CNT, a matriz de cobre apresente melhores propriedades mecânicas e de transporte. Cha et al.⁽⁸⁾ e Kim et al.⁽¹⁴⁾ reportaram o incremento no módulo de elasticidade de 135 GPa e 137 GPa usando 10 vol% de CNTs comparado com o cobre sem nanotubos 80 GPa e 70 GPa, respectivamente. Quanto a propriedades de transporte elétrico, poucos estudos têm sido desenvolvidos e alguns apresentam resultados opostos. Por exemplo, Yang et al.⁽¹⁵⁾ reportaram a diminuição da resistividade elétrica da matriz de cobre adicionando CNT $1,65 \times 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à temperatura ambiente e $8,5 \times 10^{-10} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ a 4K. No entanto, Udidin et al.⁽¹⁶⁾ reportaram um incremento na resistividade (58 MS/m vs 59 MS/m), devido aos CNT atuarem como centros de espalhamento de elétrons.

No presente trabalho, propõe-se sintetizar um nanocompósito de cobre com nanotubos de carbono de múltipla parede, caracterizá-lo microestruturalmente e quimicamente e avaliar suas propriedades mecânicas (dureza) e de condução elétrica (resistividade) em função da fração em massa dos nanotubos de carbono (0,5%, 2% e 5%). O processo de síntese baseia-se no método reportado por Mendoza et al.,⁽¹⁷⁾ usando o SPS como método de processamento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 Síntese e Processamento

MWCNT, produzidos por deposição química de vapor (CVD) em estado purificado, foram preparados pela UFMG. Os nanotubos apresentam diâmetros entre 10 nm e 100 nm, com comprimento na ordem de dezenas de μm . Os CNT foram previamente funcionalizados usando uma mistura 6M de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ em proporção 1:3 (v/v) por 6 horas em condição de refluxo. Posteriormente eles foram lavados em água deionizada até atingir pH 7 e secados em estufa a 80°C durante 24 h.

A síntese é estabelecida através da dissociação do nitrato de cobre em presença dos nanotubos previamente funcionalizados. Para garantir uma melhor dispersão dos CNT, foi usado como solvente tetrahidrofurano (THF) assim como a aplicação de ultrassom com ponteira a 700 Watts com ciclos de 20 segundos e parada de 5 segundos, até completar 15 min. A solução foi aquecida 250°C por 2 horas até obter o precursor CuO-MWCNT, o qual foi posteriormente reduzido em um forno tubular usando atmosfera de hidrogênio a 350°C por 30 min para obter o nanocompósito metálico em pó Cu-MWCNT. As frações em massa de nanotubos de carbono foram 0,5%, 1% e 5%.

O processo de sinterização foi realizado usando um equipamento Dr. Sinter lab SPS 1050. Pastilhas de 20 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram produzidas usando uma matriz de grafite. Nitreto de boro hexagonal e folhas de grafite foram usadas dentro da matriz de grafite para facilitar a extração das pastilhas, assim como para retardar ou prevenir difusão entre pastilha e matriz. As condições de sinterização foram: temperatura 600°C por 5 min, com taxa de aquecimento $100^\circ\text{C}/\text{min}$, pressão de compactação de 70 MPa e vácuo de 10^{-3} Torr. Foram produzidas três pastilhas por cada concentração de nanotubos para a respectiva caracterização.

2.2 Caracterização

Espectroscopia Raman (ER). Um equipamento confocal Raman NT-MDT com potência de $135 \mu\text{W}$ e excitação de $\lambda = 473 \text{ nm}$ foi utilizado para caracterizar a qualidade estrutural e evolução de defeitos dos nanotubos ao longo da funcionalização e síntese.

Preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da FEI equipado com um duplo feixe, modelo Nova Nanolab 600. MET e MEV foram efetuadas utilizando um MEV da FEI modelo Magellan, equipado com detector anular em campo escuro e um TEM Jeol 2100, equipado com detector EDS, a fim de caracterizar a microestrutura e morfologia do nanocompósito.

A caracterização química e estrutural foi realizada via MET-EDS e difração de raios X usando um difratômetro D5000 com radiação $\text{CuK}\alpha$ operando a 40 KV.

Para determinar a densidade dos nanotubos, do cobre em pó e das pastilhas foi usado picnometria de Hélio em um equipamento Micrometrics AccuPyc 130. Dureza Vickers foi avaliada usando um microdurômetro Shimadzu HMV-2T, aplicando uma carga de 100 gr por 15 seg. Foram feitas de 10 a 15 medições por amostra.

A resistividade elétrica foi avaliada usando o método das quatro pontas desde temperatura ambiente até 4 K usando Helio líquido como meio de resfriamento. As amostras foram preparadas com dimensões de 5 mm de comprimento x 0,5 mm de largura x 25 micrometros de espessura. Foi medida a resistência do material e depois calculada a resistividade.

3 RESULTADOS

Os CNT foram caracterizados inicialmente usando MET e ER antes e depois da funcionalização com ácidos. Na Figura 1 e Tabela 1, são apresentados os espectros Raman correspondentes, assim como os dados das posições das bandas D, G e G´.

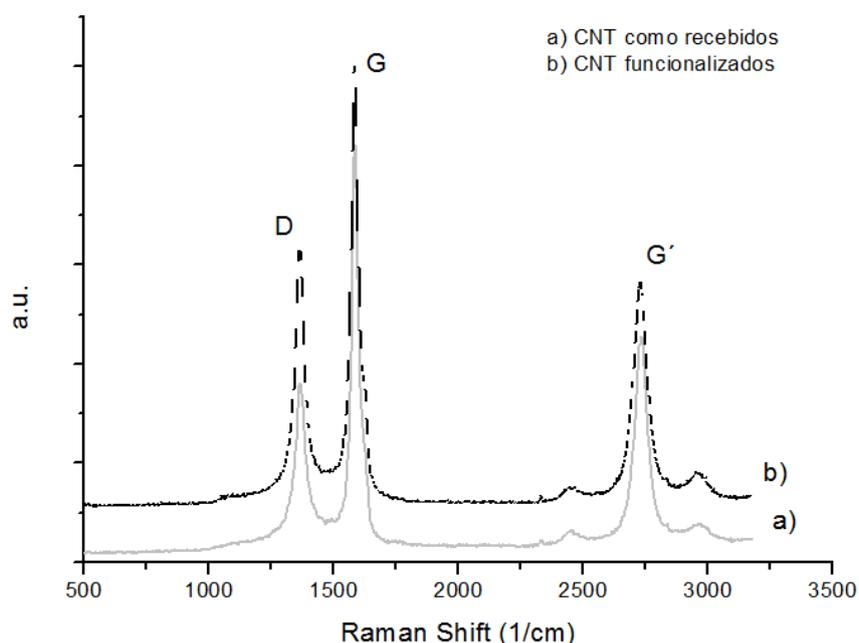


Figura 1. Espectro Raman dos nanotubos de carbono como recebidos e após funcionalizar.

Tabela 1. Posições das bandas Raman e cálculo da relação I_D/I_G .

		Banda D	Banda G	Banda G´	I_D/I_G
CNT purificados	Intensidade	510	2.562	1.511	0,20
	Posição	1.366	1.579	2.728	
CNT após funcionalizar	Intensidade	1.727	4.130	2.188	0,42
	Posição	1.366,26	1.585,77	2.733,82	

Dos espectros da Figura 1 e dados da Tabela 1, observamos que após o processo de funcionalização a intensidade da banda D aumentou, o que indica que os defeitos nos CNT aumentaram, no entanto, a intensidade da banda G continua sendo bem maior, o que indica que eles mantêm sua integridade cristalina. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas as imagens em MET dos CNT em estado purificado e funcionalizados, respectivamente.

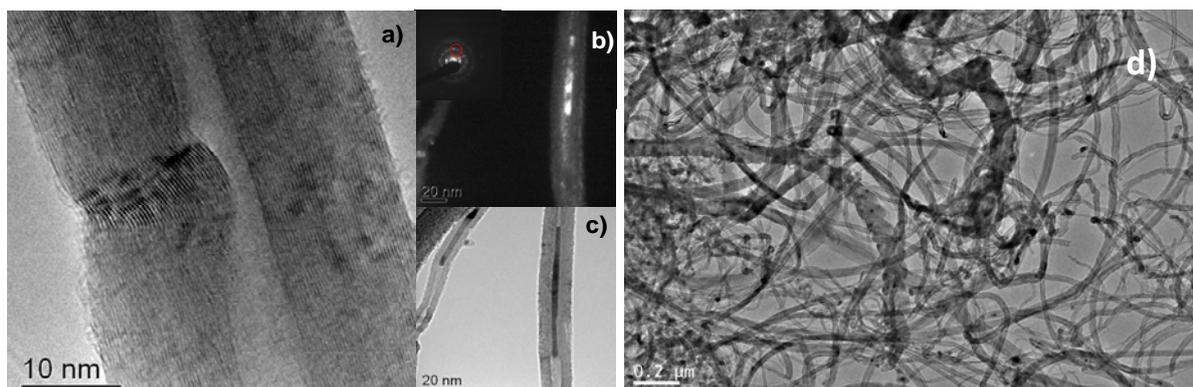


Figura 2. Imagens em MET dos nanotubos em estado purificado. (a) Imagem de alta resolução por campo claro mostra os planos atômicos que formam as paredes do nanotubo; (b) e (c) par campo claro e campo escuro com o correspondente padrão de difração mostrando traços de ferro localizado no interior dos tubos; (d) imagem em baixo aumento dos nanotubos em geral.

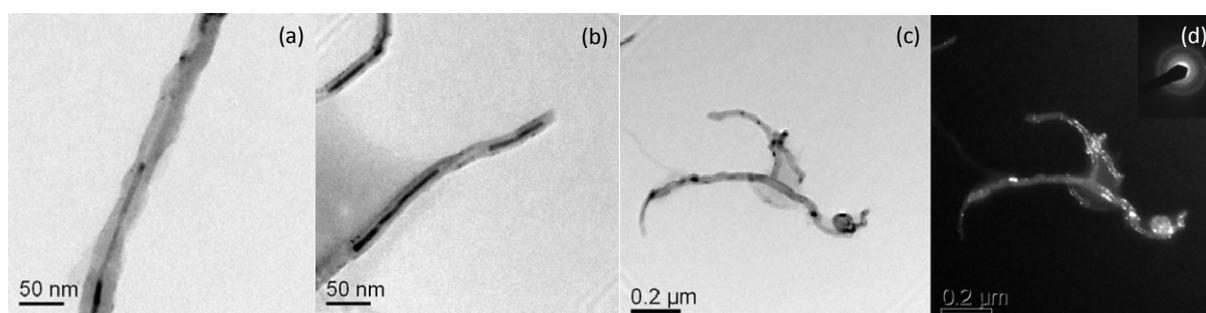


Figura 3. Imagens em MET dos nanotubos após funcionalizar. (a) e (b) Imagens por campo claro mostrando defeitos nas paredes e nas pontas dos nanotubos; (c) e (d) par campo claro, campo escuro, mostrando encurtamento dos nanotubos.

Nas imagens da Figura 2 observam-se os nanotubos emaranhados com distribuição de diâmetros (10 nm – 100 nm). Em alguns nanotubos foi detectada a presença de ferro no interior. As paredes deles são uniformes, e em alguns casos apresentam defeitos de curvatura inerentes a síntese. As imagens da Figura 3 mostram a variação que sofreram os nanotubos após a funcionalização. Defeitos nas paredes, abertura das pontas e encurtamento foram detectados.

Após a mistura com o nitrato de cobre em presença de THF, os nanotubos ficam separados, formando duas fases na solução. Ao aplicar ultrassom, eles ficam dispersos e a solução se torna homogênea (Figura 4), podendo se manter nessa condição até por três dias.

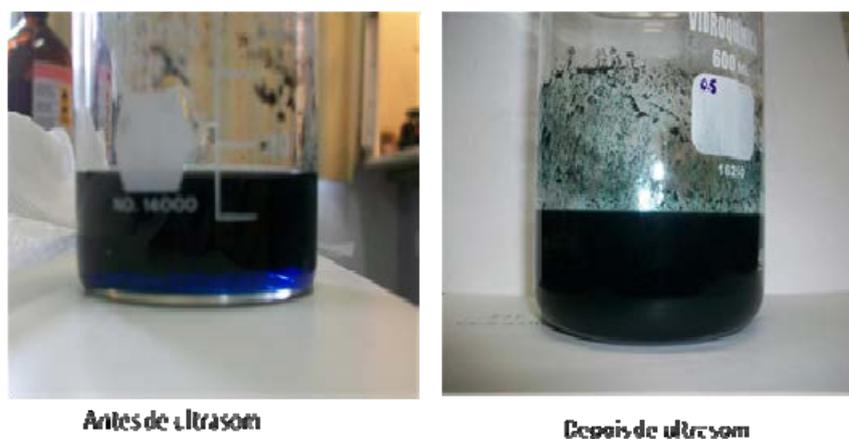


Figura 4. Mistura dos nanotubos com o nitrato de cobre e THF antes e depois de aplicar ultrassom.

Depois de feitas as etapas de dissociação e redução com hidrogênio, o pó formado foi caracterizado. As imagens da Figura 5 correspondem ao nanocompósito Cu-2 wt% MWCNT.

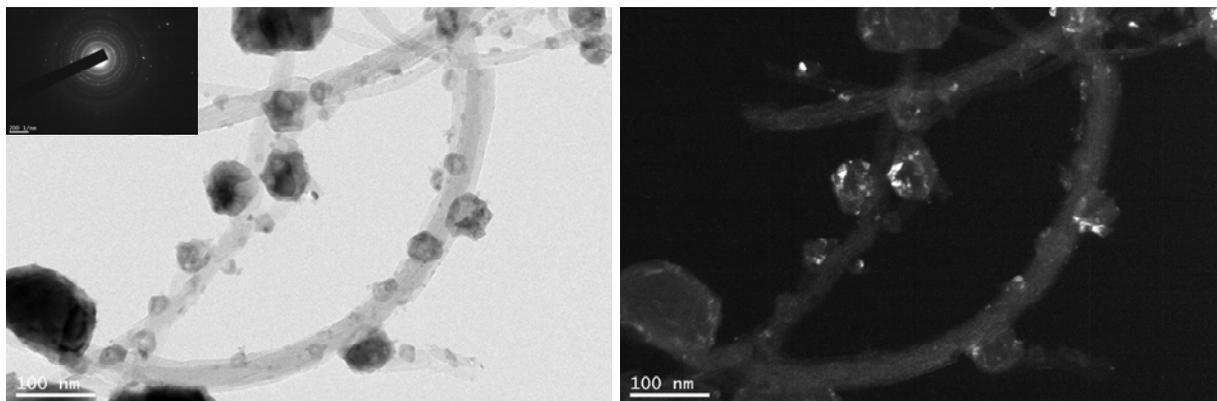


Figura 5. Nanocompósito em pó Cu- 2 wt% MWCNT. Imagens em campo claro e escuro mostrando nanotubos decorados com nanopartículas de cobre.

Na Figura 5 pode-se observar que os CNT foram decorados com nanopartículas de cobre na ordem de 10 nm a 50 nm. Observa-se também que, com o uso de THF e a aplicação de ultrassom, a dispersão dos nanotubos é melhor. No entanto, há aglomeração do cobre, podendo formar partículas na ordem de 500 nm a 1 μ m de comprimento.

O nanocompósito em pó foi caracterizado novamente por ER. A relação I_D/I_G dos nanotubos de carbono aumentou para 0,54, possivelmente devido ao efeito do gás redutor usado. Não houve mudança na posição das bandas após a síntese.

Durante a compactação e sinterização foram analisadas as curvas de controle do equipamento SPS. Na Figura 6 é apresentado um exemplo de um gráfico de controle para o nanocompósito com 0,5% em massa de CNTs.

Dos gráficos da Figura 6, pode-se observar que são utilizadas altas correntes (700 A a 800 A), com pico de até 1.000 A. O aquecimento apresenta um comportamento linear obedecendo a taxa programada de 100°C/min. A temperatura de sinterização, uma vez atingido o patamar de 600°C, mantém-se constante, assim como a pressão de compactação. Comportamentos similares foram observados para as demais frações volumétricas, assim como para o cobre sem nanotubos de carbono.

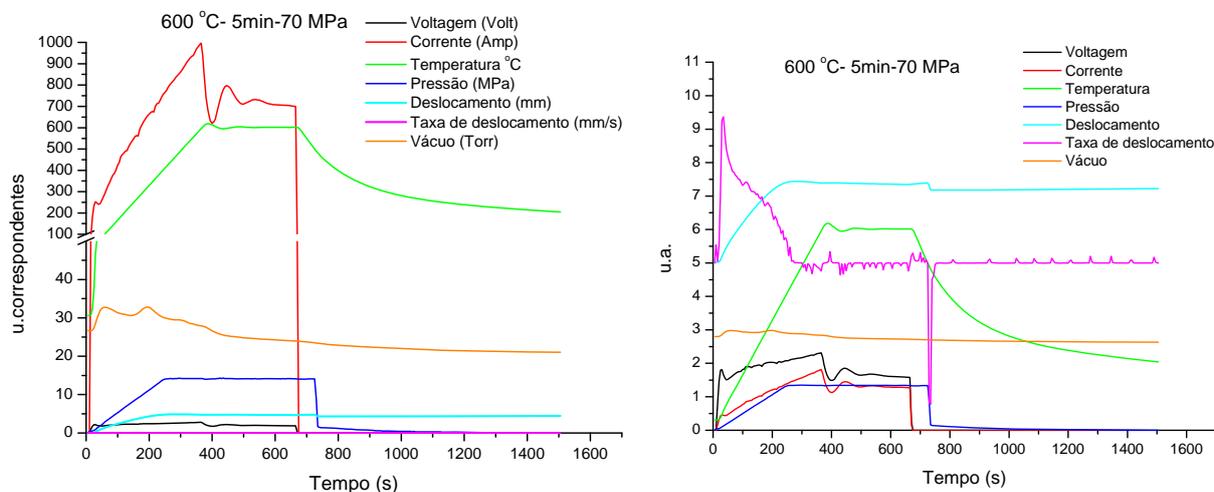


Figura 6. Gráficos de controle durante o processo de sinterização. Gráfico da direita visualiza melhor as curvas menos intensas (corrente, voltagem e taxa de deslocamento).

Foi avaliada a densidade dos nanotubos de carbono, assim como do cobre em pó. Para os nanotubos, o valor experimental foi de $2,46 \pm 0,035 \text{ gr/cm}^3$ e para o cobre foi de $8,80 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$. A densidade teórica dos nanocompósitos foi calculada de acordo com a regra das misturas. Os valores teóricos e experimentais são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Densidade teórica e experimental dos nanocompósitos após sinterização

Fração em massa (%)	Fração volumétrica (%)	Densidade teórica (g/cm^3)	Densidade experimental (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
0	0	8,80	$8,7 \pm 0,03$	98,8
0,5	2	8,76	$8,6 \pm 0,06$	98,8
2	8,1	8,67	$8,4 \pm 0,02$	97,6
5	20,3	8,48	$7,9 \pm 0,016$	94,0

Da Tabela 2 observa-se que em nenhum dos casos foi obtida uma densidade relativa maior que 99%, indicando porosidade remanente. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, para determinar as fases presentes. Os resultados são apresentados na Figura 7.

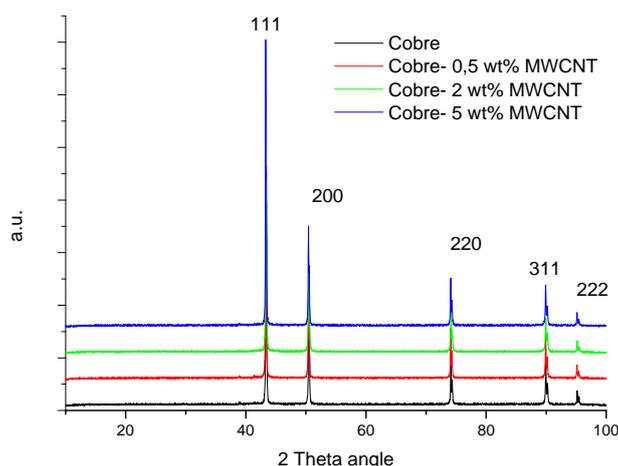


Figura 7. Espectros de difração de raios X dos nanocompósitos e do cobre.

Cobre metálico foi detectado como a única fase nas pastilhas, o que sugere que durante a síntese e o processamento o material foi preservado de oxidação. O tamanho de cristalito calculado está entre 50 nm a 60 nm para todas as amostras. Durante a preparação das amostras para MET, usando FIB, foram analisados aspectos como porosidade remanente e tamanho de grão (Figura 8). Em todos os casos foi detectada porosidade, assim como tamanho de grão na ordem de $100 \text{ nm} - 4 \mu\text{m}$ e presença de maclas de recozimento.

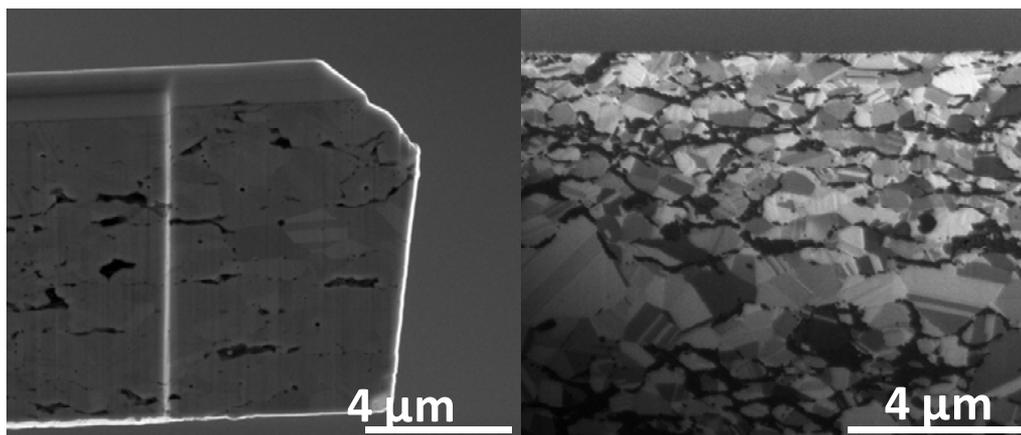


Figura 8. Imagens em MEV usando elétrons secundários (esquerda) e feixe de íons de gálio (direita).

Foi realizado um mapeamento elemental usando EDS na lamela preparada para MET. Os resultados são apresentados na Figura 9.

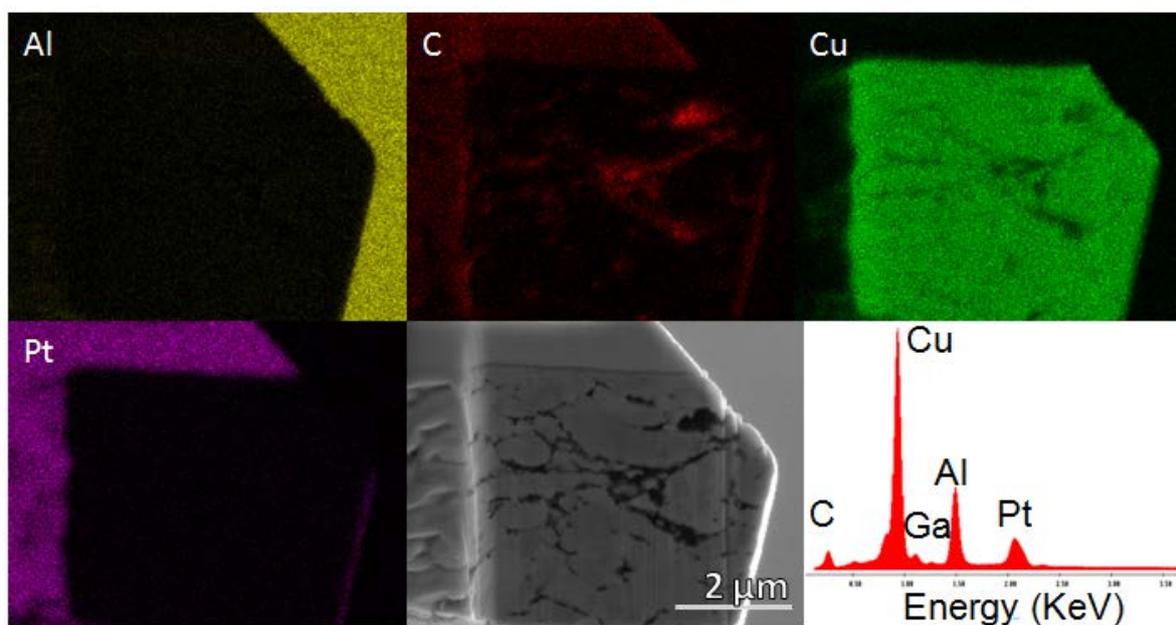


Figura 9. Mapeamento elemental usando EDS da lamela preparada para MET por FIB. Amostra Cu-5 wt% MWCNT.

Foram detectados cobre e carbono como elementos principais. O carbono é localizado de forma aglomerada nas regiões da amostra que apresentam maior porosidade. A platina é detectada visto que é utilizada na preparação por FIB e o alumínio corresponde ao suporte do microscópio onde a amostra é inserida.

A mesma região foi analisada usando MET, e verificou-se a presença de carbono entre os contornos de grão do cobre. Em geral, muito desse carbono aparentemente são CNT praticamente aglomerados, com muitos defeitos, com destruição nas paredes e vestígios de amorfização. Já a matriz de cobre apresenta boa sinterização entre os grãos, campos de deformação e grande quantidade de discordâncias, assim como maclas de recozimento (Figura 10).

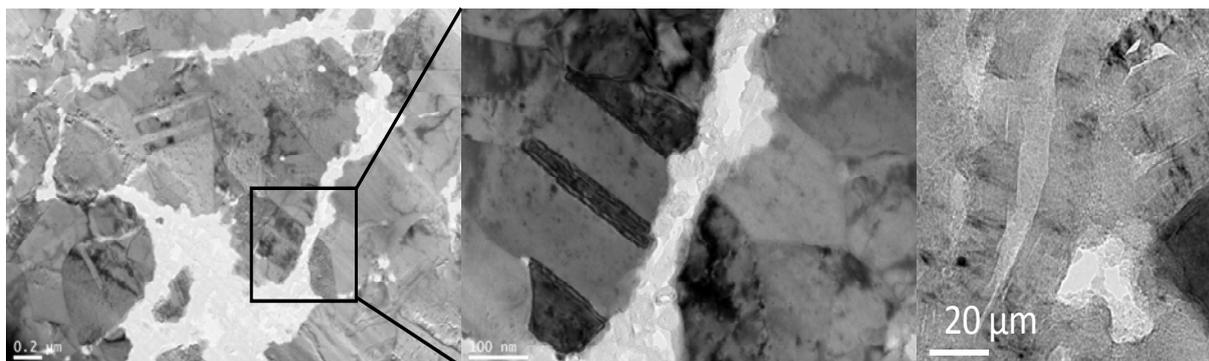


Figura 10. Imagens em MET. (a) Imagem por campo claro mostra grãos de cobre com campos de deformação e discordâncias. Maclas de recozimento e uma segunda fase entre os contornos de grão são observadas; (b) e (c) presença de nanotubos aglomerados, com destruição parcial e total das paredes.

Os resultados da avaliação da microdureza e resistividade elétrica são apresentados na Figura 11.

Da Figura 11a, pode ser observado que, à medida que cresce a fração volumétrica (ou massa) de nanotubos de carbono, a dureza aumenta. No entanto nos valores para a pastilha com 20,3% vol (5% em massa) o desvio padrão é maior devido à porosidade maior.

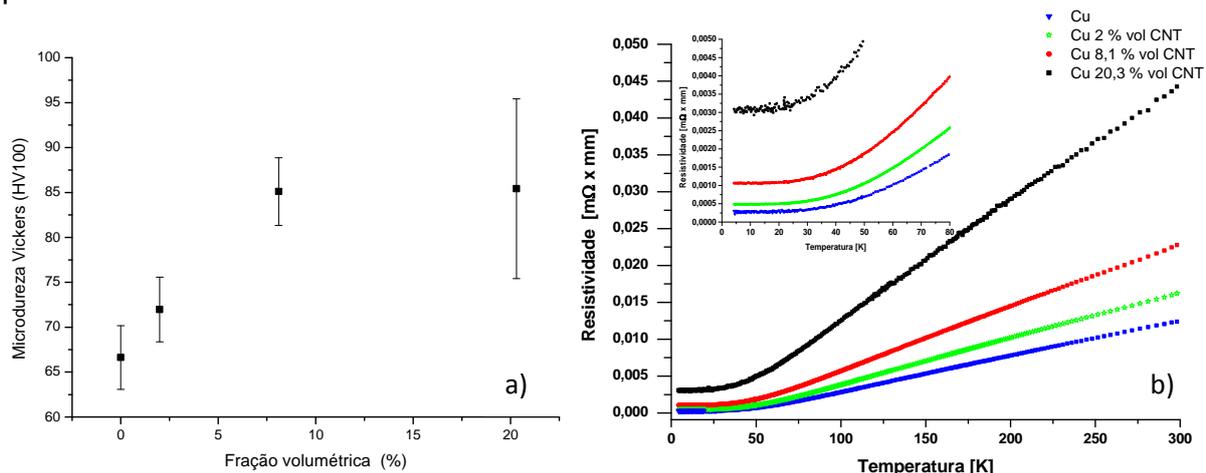


Figura 11. (a) Microdureza vickers em função da fração volumétrica de nanotubos; e (b) resistividade elétrica em função da temperatura para as diferentes frações de CNTs das pastilhas sinterizadas. A figura inserida corresponde a um detalhe aumentado à baixa temperatura.

Das imagens da Figura 11b, observa-se que à medida que cresce a concentração de nanotubos de carbono, a resistividade elétrica aumenta (diminui a condutividade). Esse comportamento se mantém desde a temperatura ambiente até baixas temperaturas (aproximadamente 4 K).

4 DISCUSSÃO

Os CNT como recebidos apresentaram uma boa qualidade estrutural devido à relação $I_D/I_G \ll 1$. Esses resultados foram corroborados por MET. A presença do ferro é considerada insignificante, pois este se encontra encapsulado dentro dos nanotubos. Além disso, ele está presente em pequenas proporções.

Uma vez feito o processo de funcionalização, aumentou-se a quantidade de defeitos como, por exemplo, interrupção em algumas paredes dos nanotubos, abertura de pontas por serem sítios bastante reativos, assim como encurtamento, como foi

observado nas imagens da Figura 3, e confirmado pelo espectro Raman, cuja relação I_D/I_G aumentou de 0,20 para 0,42 (Tabela 1).

Resultados similares foram apresentados por Kevin et al.⁽¹¹⁾ Com a funcionalização com ácidos espera-se a criação de grupos funcionais carboxílicos e hidroxílicos. Segundo Gadupudi et al.⁽¹⁸⁾ esses grupos funcionais causam um incremento na carga negativa na superfície do CNT. Os átomos de oxigênio nos grupos funcionais doam um par de elétrons aos íons metálicos, incrementando a capacidade de troca catiônica, o que permite que os metais possam decorar os nanotubos. Os nanotubos foram decorados por nanopartículas de cobre, as quais apresentam em alguns casos morfologia que tende a ser facetada, indicando que elas estariam próximas de atingir o equilíbrio termodinâmico (Figura 5).

Durante o processo de dispersão observou-se (Figura 4) que uma vez terminado a aplicação de ultrassom, a solução permanece homogênea (cor escura), comparada com a solução inicial. Zhenyu Sun et al.⁽¹⁹⁾ descrevem que o êxito da dispersão usando ultrassom de ponta é devido à criação de micro-borbulhas que fazem com que elas se situem sobre a superfície das partículas e rompam-se violentamente, assegurando a separação. As condições utilizadas não afetaram os CNT (Figura 5), causando danos estruturais como foi descrito por Zaragoza et al.⁽²⁰⁾

O uso de THF como solução dispersante é devido principalmente aos nanotubos de carbono apresentarem melhor dispersão em soluções orgânicas. O THF apresenta baixa temperatura de volatilização e estabilidade química com pH altamente ácido. Isso é uma vantagem em comparação, por exemplo, com água, já que ela se decompõe em íons H^+ e OH^- , o que criaria uma competição entre os íons H^+ e Cu^{2+} , dificultando a decoração pelas nanopartículas. Resultados similares foram publicados por Chao-Yin Kuo.⁽²¹⁾

Nas curvas de controle da sinterização (Figura 6) podemos observar a ocorrência de várias etapas. A primeira corresponde ao rearranjo de grãos de cobre até 200°C aproximadamente. Uma segunda etapa corresponde ao começo da sinterização a partir de 450°C. Para maiores temperaturas, começa a ocorrer dilatação da matriz e amostra, assim como continua o fechamento de poros. Etapas similares com valores de temperatura menor foram descritos por Guiderdoni et al.⁽²²⁾

O valor da densidade para os nanotubos utilizados é maior comparado, por exemplo, com dados reportados na literatura por Cha et al.,⁽⁸⁾ devido à presença de ferro no interior dos nanotubos ($2,46 \pm 0,035 \text{ gr/cm}^3$ vs 2 gr/cm^3). A influência do ferro pode ser considerada ínfima, conforme mencionado anteriormente.

O processo SPS possibilita a rápida densificação de amostras. Da Tabela 2 podemos destacar que nenhuma das amostras atingiu uma densidade relativa maior que 99%, encontrando os valores experimentais entre 94% e 98%. À medida que aumenta o conteúdo de CNTs, a densificação do material fica mais difícil.

Os difratogramas da Figura 7 correspondem principalmente ao espectro de difração do cobre. Em nenhum dos casos foi detectada a presença do carbono ainda que fosse realizada uma varredura lenta na região 2 Theta (20-40) por 20 horas, o que sugere que essa técnica não tem uma boa resolução para este tipo de material. A caracterização química qualitativa do material usando mapeamento elemental (Figura 9) e EDS no MET confirma somente a presença de cobre e carbono. Esse último localizou-se entre os contornos de grão formando *clusters* que dificultam a densificação criando microporos, os quais foram revelados pelo FIB.

Como observação importante neste trabalho, e até agora reportada na sinterização deste tipo de material usando SPS, foi a segregação em grandes proporções de CNTs nos contornos de grão. Foi demonstrado por MET que ocorreu grande dano

estrutural, existindo claros indícios de grafitação e amorfização de CNT. É confirmado que a segregação ocorreu durante o processo de sinterização, já que, nesse estágio da síntese do pó (Figura 5), os CNT mantiveram sua integridade estrutural.

Acreditamos que o ocorrido é devido ao fato de não existir solubilidade em estado sólido entre Cu e o C, assim como ao efeito conhecido como eletro-migração. Eletro-migração é o transporte do material causado pelo movimento gradual de íons em um condutor, devido à transferência de momento entre os elétrons condutores e difusão de átomos do metal. O efeito é importante em aplicações onde altas densidades de corrente são utilizadas.⁽²³⁾ Durante a sinterização foi aplicada corrente elétrica da ordem de 800 A – 1.000 A, o que incrementaria a força motriz para que os íons de cobre mudem de posição, ocorrendo difusão massiva.

Além disso, durante o processo de sinterização, ocorre uma etapa de fechamento de poros criando estresse, devido também a diferença de coeficientes de expansão térmica entre Cu e C. Ao aplicar altas intensidades de corrente, os poros da matriz poderiam sumir reaparecer ou mudar de forma criando um processo dinâmico, como foi relatado por Suo.⁽²³⁾ Esse processo dinâmico nos poros incrementaria a difusão em vista que ela ocorre por lugares preferenciais onde tem alta energia interfacial, principalmente nos contornos de grão e por movimento de lacunas ou poros formados. Imagens de microestruturas similares foram reportadas por Hansang Kwon⁽²⁴⁾ em matriz de Al, mas não entra em detalhe sobre esse efeito.

Estudos mais profundos devem ser feitos sobre este fenômeno já que é desconhecido até agora o efeito da corrente elétrica em possíveis danos na interface C-Cu, como foi relatado também por Ulbrand,⁽²⁵⁾ que trabalhou com nanocompósitos de Cu com nanofibras de carbono.

Da Figura 11a, pode se observar que, à medida que aumenta a fração volumétrica de CNT, a microdureza aumenta. Esse efeito é devido aos CNT se encontrarem entre os contornos de grão, o que de alguma forma limita o crescimento de grão da matriz. Por Hall-Petch, se o tamanho de grão diminui, a dureza vai aumentar. Os valores para as amostras contendo 2% e 5% em massa são similares, o que seria um indicativo que pode existir um limite de concentração de nanotubos acima do qual não se consegue incrementar as propriedades deles, favorecendo a aglomeração. Deve ser considerado também que os valores da dureza estão afetados pela porosidade, assim como a distribuição não uniforme de CNT.

As curvas obtidas da medição da resistividade elétrica (Figura 11b) são confirmadas pelos resultados visualizados nas Figuras 9 e 10. A presença de *clusters* de carbono nos contornos aumenta a resistividade elétrica do material. Ao aumentar a fração volumétrica dos CNT, cresce a resistividade elétrica. Quando os elétrons são conduzidos através de um metal, eles interagem com centros de espalhamento, como imperfeições na rede cristalina, impurezas etc. O espalhamento produz energia térmica incrementando a vibração dos átomos e aumentando a resistividade. Deva se levar em conta que, ao diminuir o tamanho de grão, aumenta o número de interfaces, criando maiores centros de espalhamento. Estudos feitos por Lei et al.⁽²⁶⁾ indicam que a presença de grande quantidade de contornos de maclas coerentes conduz a uma extra baixa resistividade elétrica, favorecendo a condutividade com incremento de propriedades mecânicas.

5 CONCLUSÃO

Baseados nos resultados experimentais o presente estudo conclui o seguinte:

- foi demonstrado que o método proposto para sintetizar os nanocompósitos Cu-MWCNT em pó foi efetivo, já que foi obtida uma boa distribuição dos nanotubos, assim como estes foram decorados pelas nanopartículas de cobre;
- as amostras produzidas por sinterização usando SPS atingiram densidades superiores a 94%. Grande segregação de CNT nos contornos de grão do cobre foi detectada. Estudos mais profundos sobre os efeitos da intensidade de corrente do SPS na interface Cu-CNT deverão ser realizados a fim de esclarecer esse fenômeno;
- a caracterização química qualitativa e estrutural usando EDS e DRX indicam que, durante o processo de produção, evitou-se oxidação do cobre. O tamanho de grão do cobre está entre 100 nm e 3 μ m;
- a dureza das pastilhas varia diretamente com a fração volumétrica dos nanotubos. Incrementos de 7,4%, 27,7% e 28,2% foram atingidos para frações volumétricas de CNTs de 2%, 8,1% e 20,3%, respectivamente; e
- a resistividade elétrica aumenta proporcionalmente com a fração volumétrica de CNTs, devido à presença de clusters nos contornos de grão. Incremento na resistividade elétrica de 59% a 4 K e de 54% a 300 K foram observados para o nanocompósito com 20,3%vol de CNTs.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de física da UFMG, pelo fornecimento dos nanotubos de carbono; Departamento de física PUC-Rio, pela caracterização por espectroscopia Raman; Laboratório de Fenômenos de Superfícies, Epusp, pelos testes no SPS; Inmetro-Dimat, Xerém-Rio de Janeiro, pela preparação das amostras dos nanocompósitos por FIB, assim como pela caracterização por MEV-T EDS; Cetem Rio de Janeiro, pelas medições de densidade; Labnano, laboratório de difração de raios X e grupo de física experimental e baixas energias do CBPF, pelo MET, DRX e medidas de resistividade elétrica; e a fundação de amparo à pesquisa do estado do Rio de Janeiro (Faperj) pela bolsa concedida, ao CNPq e Capes.

REFERÊNCIAS

- 1 SUMIO IJIMA. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature* 354, p. 56-58, 1991.
- 2 YI, W, et al. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Physics. Ver B.* 59, p. 9015-9018, 1999.
- 3 QIN. C, et al. High temperature thermal and electrical properties of “bulk” CNT prepared by SPS. *Materials Science and Engineering A* 420, p. 208-211, 2006.
- 4 AGARWAL, A. Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites. Miami: Taylor & Francis Group, 2011.
- 5 CURTIN, WILLIAM A e SHELDON, BRIAN W. CNT-reinforced ceramic and metals. *Materialstoday*, p. 44-49, 2004.
- 6 DINGSHENG, Y, et al. Electroless deposition of Cu on multiwalled carbon nanotubes. *Rare Metals* 25(3), p. 273-240, 2006.
- 7 CHEN, W.X. et al. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. *Carbon* 41, p. 215-222, 2003.

- 8 CHA, S.I. et al. Extraordinary strengthening effect of CNT in metal-matrix nanocomposites by MLM. *Advanced Materials* 17, p.1377-1381, 2005.
- 9 MUNIR, Z.A et al. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials. *Journal of Materials Science* 41, p. 763-777, 2006.
- 10 DUJARDIN, E. et al. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, vol 265, P.1850-1852, 1994.
- 11 KEVIN, A. et al. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* 49, p.24-36, 2011.
- 12 JUNRONG, YU et al. Controlling the dispersion of Multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon* 45, p. 618-623, 2007.
- 13 AYALA, P et al. Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods. *Chemical Physics Letters* 431, p.104-109, 2006
- 14 KIM, K.T. et al. Microstructures and tensile behavior of CNT reinforced Cu matrix nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 430, p. 27-33, 2006.
- 15 YANG, Y.L., et al. SWCNT-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field, *Materials letters* 62, p. 47-50, 2008.
- 16 UDDIN, SM et al. Thermal expansion coefficient of nanotube metal composites. *Physica Status Solidi B* 246(11-12), p. 2836-2839, 2009
- 17 MENDOZA, M.E. et al. Mechanical and electrical characterization of Cu-2 wt% SWCNT nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*. 2012, DOI 10.1016/j.msea.2012.02.052, 2012
- 18 GADUPUDI, RAO et al. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by CNT. A review. *Separation and Purification Technology* 58, p224-231, 2007.
- 19 ZHENYU SUN, ZI LI et al. Ultrasonication assisted decoration of CNT by various particles with controlled size and loading. *Carbon* 49, p. 4376-4384, 2011.
- 20 ZARAGOZA-, E.A et al. Evidence of MWCNT fragmentation induced by sonication via "bulk"-suspension polymerization. *Micron* 40, p. 621-627, 2009.
- 21 CHAO-YINKUO. Water purification of removal aqueous copper (II) by as grown and modified MWCNT. *Desalination* 249, p. 781-785, 2009.
- 22 GUIDERDONI, CH, et al. The preparation of DWCNT- Cu composites by SPS and their hardness and friction properties. *Carbon* 49, p. 4535-4543, 2011.
- 23 SUO, Z. Reliability of InterConnect structures, 265-324 in volume 8, W. Yang Editors) *Comprehensive Structural Integrity*. Elsevier Amsterdam, 2003.
- 24 HANSANG, KWON et al. Investigation of CNT reinforced aluminium matrix composite materials. *Composite Science and Technology* 70, p. 546-550, 2010.
- 25 ULLBRANO, M et al. Thermomechanical properties of Cu -CNT composites prepared by SPS. *Composites Science and Technology* 70, p. 2263-2268, 2010.
- 26 LEI, LU et al. Ultra high strength and high electrical conductivity in copper. *Science* vol 34, p. 422-426, 2004.