

• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização de uma câmara de combustão ao longo do seu ciclo de vida

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Characterization of a combustion chamber during its lifetime

Autor

Diana Sofia Teixeira Vaz

Orientadores

Ana Paula Piedade

Afonso Cunha

Júri

Presidente Professora Doutora **Ana Paula Bettencourt Martins
Amaro**

Vogal Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra
Professor Doutor **Ricardo António Lopes Mendes**
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

Orientador Professora Doutora **Ana Paula da Fonseca Piedade**
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Colaboração Institucional



• U • C • **Universidade de
Coimbra**



Bosch
Termotecnologia, SA.

Coimbra, Setembro, 2017

AGRADECIMENTOS

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Agradeço à Professora Doutora Ana Paula Piedade pelo papel decisivo que desempenhou ao longo do desenvolvimento deste documento, tanto na qualidade de orientadora, auxiliando na definição do rumo a seguir, como na qualidade de professora, pelo esclarecimento de dúvidas e passagem de conhecimento.

Ao Afonso Cunha, pela disponibilidade demonstrada sempre que necessário, ao Ricardo Heleno por todo o tempo despendido nas muitas explicações sobre os mais diversos temas. Aos muitos colegas da Bosch, da equipa que integrei e de outras, que me apoiaram durante o tempo de estágio. Este espaço seria insuficiente para nomear cada um que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a minha aprendizagem.

Ao Instituto Pedro Nunes e seus colaboradores, onde alguns dos testes foram realizados.

Ao Professor Pedro Antunes pela contribuição na obtenção de alguns dos resultados aqui apresentados.

Obrigada ao Filipe pela paciência, compreensão e companheirismo, tão preciosos durante esta temporada.

Por fim, mas mais importante, à minha família. Aos meus pais e irmãos pelo apoio em todas as vertentes, fulcral ao longo deste percurso. À minha Mãe, em particular, obrigada pelo encorajamento sem o qual este caminho não teria tido sequer um ponto de partida.

RESUMO

O cobre é o material de eleição no fabrico da câmara de combustão de um esquentador. Esta utilização é devida às excelentes propriedades deste metal, para a utilização pretendida, nomeadamente a excelente condutibilidade térmica. No entanto, o material da câmara de combustão está sujeito a uma grande fadiga térmica e mecânica, consequência da utilização.

Assim, o objetivo deste trabalho é analisar a variação de algumas propriedades do cobre das câmaras de combustão de um esquentador, ao longo do seu ciclo de vida, desde o momento da sua conformação até um ponto de longa utilização. Neste estudo foram avaliadas a microestrutura, a dureza, a morfologia, a resistência mecânica e a rugosidade, e observar o modo como essas alterações vão influenciar não só o desempenho do material bem como a sua propensão para a corrosão.

O estudo permitiu observar, em relação à chapa de material original, um aumento significativo do tamanho de grão e consequente diminuição do módulo de elasticidade na fase em que a câmara de combustão se encontra finalizada, com 0 horas de utilização, e pronta a ser instalada para uma longa vida de funcionamento. A nível estrutural foram observadas alterações na organização da estrutura cristalina ao longo de todo o ciclo que, com 0 horas de funcionamento, exhibe uma orientação preferencial com direção [110]: a mais favorável à degradação da superfície do material por fadiga térmica. A prevalência de planos cristalográficos menos densos no material, qualquer que fosse o estágio do ciclo de vida da câmara, permitiu uma melhor difusão das espécies oxidantes (sobretudo, oxigénio, cloro e enxofre) facilitando a oxidação do material. Os produtos da oxidação não criam uma camada passivada e destacam-se do cobre, provocando uma progressiva diminuição da sua espessura e, consequente deterioração do material

Palavras-chave: Cobre, Resistência mecânica, Estrutura, Corrosão, Dureza, Tamanho de grão, Rugosidade.

ABSTRACT

Copper is the material of choice in the manufacture of the combustion chamber of a heater. This use is due to the excellent properties of this metal for the intended use, namely the excellent thermal conductivity. However, the combustion chamber material is subjected to great thermal and mechanical fatigue as a consequence of its work.

Thus, the goal of this work is to analyse the variation of some properties of the copper of the combustion chambers copper of a tankless water heater, throughout its life cycle, from the moment of its conformation to a point of long use. In this study, microstructure, hardness, morphology, mechanical strength and roughness were evaluated and the way in which these changes influence not only the performance of the material as well as its propensity for corrosion.

It was observed that, in comparison with the pristine copper sheet, a significant increase in grain size and consequent decrease in modulus of elasticity up to the stage where the combustion chamber is finished, at 0 hours of use. Also, changes were detected in the organization of the crystalline structure throughout all the cycle. After conformation and before any use the material exhibits a preferential orientation according to the direction [110]: the most favorable to the degradation of the material's surface by thermal fatigue, and it was validated that after exposure to thermal fatigue, there is in fact an increase in surface roughness. The prevalence of the less dense crystallographic planes of the material in stages of the life cycle allowed a better diffusion of the oxidant species (mostly oxygen, chlorine and sulfur) facilitating the oxidation of the material. The oxidation products does not create a passivated layer and get detached from the copper, causing a progressive decrease of its thickness and consequently the deterioration of the material.

Keywords Copper, Mechanical resistance, Structure, Corrosion, Hardness, Roughness.

ÍNDICE	
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xii
SIMBOLOGIA E SIGLAS	xiii
Simbologia	xiii
Siglas	xiv
INTRODUÇÃO	1
1. ESTADO DA ARTE	3
1.1. A “História” do Cobre	3
1.2. O Cobre, elemento químico	5
1.3. Alteração das propriedades do cobre	9
1.3.1. Fadiga térmica	10
1.3.2. Fadiga mecânica	11
1.3.3. Corrosão	15
2. MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1. Materiais	19
2.2. Métodos	20
2.2.1. Microscopia ótica	20
2.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento	21
2.2.3. Difração de raios X	22
2.2.4. Microscopia de Foco Infinito	22
2.2.5. Propriedades mecânicas	23
3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	25
3.1. Caracterização metalográfica	25
3.2. Caracterização fásica	27
3.3. Caracterização morfológica e química	30
3.4. Caracterização topográfica	37
3.5. Propriedades mecânicas	41
3.5.1. Dureza	41
3.5.2. Módulo de elasticidade	42
3.5.3. Tensão de cedência	42
CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
ANEXOS	51
ANEXO A – Fichas ICDD	51
ANEXO B – Composição do gás natural	55
APÊNDICES	57
APÊNDICE A – Câmara de combustão	57
APÊNDICE B – Mapas de EDS	58
APÊNDICE C – Produtos da combustão de metano	62

APÊNDICE D – Dados complementares de rugosidade 63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação da célula unitária com estrutura CFC, isolada e inserida na rede cristalina 3D - <i>NDT Resource Center</i>	6
Figura 1.2. Planos cristalográficos de uma estrutura CFC – (100), (110), (111), (200).....	8
Figura 3.1. Micrografias de microscopia ótica das amostras 0(a) e 1(b), após ataque químico (barra=25µm).	25
Figura 3.2. Micrografias de microscopia ótica das amostras 2(a), 3(b) e 4(c), após ataque químico (barra=250µm).	26
Figura 3.3. Tamanho de grão médio e desvio padrão das amostras analisadas.	27
Figura 3.4 Difrátogramas de raios X das amostras 0 a 3.....	28
Figura 3.5 Difrátograma de raios X da amostra 4, onde são visíveis os planos de difração de Cu ₂ O (*), indexados com a ficha ICDD nº 003-0892.....	28
Figura 3.6. Micrografia da chapa no estado de receção (a) e respetivo espetro EDS com a composição química elementar ponderal (b).....	30
Figura 3.7. Micrografias da camada oxidada na superfície das amostras 3 (a) e 4(b)superficial (barra=10 µm).....	31
Figura 3.8. Mapa de distribuição elementar da superfície da amostra 3.	32
Figura 3.9. Micrografias das superfícies após ataque químico: a) amostra 0, b) amostra 1, c) amostra 2, d) amostra 3, e) amostra 4 com as maclas assinadas pelas setas vermelhas (barra = 10 µm).....	33
Figura 3.10. Micrografia com detalhe da fronteira de grão da amostra 4, após ataque químico (barra=1µm).	34
Figura 3.11. Análise, por IFM, das dimensões de uma fronteira de grão na amostra 3.	35
Figura A.1. Exemplar das câmara de combustão caracterizadas.....	57
Figura B.1 Mapas de distribuição elementar da amostra 3: a) área analisada; distribuição de b)Cu, c)O e d)C.	59
Figura B.2. Mapas de distribuição elementar da superfície da amostra 4: a) área analisada; distribuição de b) Cu, c) O, d) Na, e) S, f) Cl, g) K, h) C, i) Ca e de j) Mg.....	61
Figura C.1. Produtos de combustão do metano com frações molares inferiores a 5×10^6	62
Figura D.1. Histogramas de rugosidade das amostras antes de ataque químico.	64
Figura D.2. Histogramas de rugosidade das amostras após ataque químico.....	65
Figura D.3. Curva de Firestone-Abbott das amostras antes de ataque químico.....	67
Figura D.4. Curva de Firestone-Abbott das amostras após ataque químico.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Densidades planares dos planos cristalográficos do cobre.	7
Tabela 1.2. Propriedades do cobre puro, de acordo com o NIST e a RSC.....	9
Tabela 2.1. Designação e proveniência das amostras analisadas.	19
Tabela 3.1. Valores médios, e respetivos desvios padrão, do tamanho de grão das amostras estudadas.	27
Tabela 3.2. Intensidades relativas dos picos de difração das amostras analisadas e da ficha nº 085-1326	29
Tabela 3.3. Percentagem de cada elemento presente na superfície das amostras, no estado de receção.	31
Tabela 3.4. Produtos de combustão do metano.	36
Tabela 3.5. Composição química elementar das amostras 3 e 4 em zonas com maior corrosão, no estado de receção.	37
Tabela 3.6. Valores máximos dos parâmetros de rugosidade antes do ataque químico.....	38
Tabela 3.7. Valores máximos dos parâmetros de rugosidade após o ataque químico.....	38
Tabela 3.8. Assimetria de rugosidade.....	40
Tabela 3.9. Curtose de rugosidade.....	40
Tabela 3.10. Dureza <i>Vickers</i> das superfícies analisadas.....	41
Tabela 3.11. Módulo de elasticidade determinado pelo método de vibração.....	42
Tabela 3.12. Tensão de cedência do cobre das saias das câmaras de combustão	43
Tabela An.1. Composição do gás natural da <i>Union Gas</i>	55
Tabela D.1. Área de análise e comprimento de amostragem das amostras antes de ataque químico.	63
Tabela D.2. Área de análise e comprimento de amostragem das amostras após ataque químico.	63
Tabela D.3. Número de classes de cada histograma e respetivo intervalo de valores.....	63
Tabela D.4. R_k , R_{pk} e R_{vk} antes de ataque químico.	66
Tabela D.5. R_k , R_{pk} e R_{vk} após ataque químico.....	66

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

α – Coeficiente de dilatação linear

λ - Comprimento de onda

λ_c – Comprimento de onda longo

λ_s – Comprimento de onda curto

θ - Ângulo de incidência

E – Módulo de Elasticidade

Hv– Dureza Vickers

Ra – Rugosidade média

Rk – Altura média do material de núcleo

Rku – Curtose de rugosidade

Rp – Altura do maior pico do material

Rpk – Altura média dos picos do material

Rq – Rugosidade média quadrática

Rsk – Assimetria de rugosidade

Rv – Profundidade da maior depressão do material

Rvk – Profundidade média dos vales do material

Rz – Distância máxima de rugosidade

u.a. – Unidades arbitrárias

Siglas

ASM – *American Society for Materials*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CFC – Estrutura Cúbica de Faces Centradas

DEM – Departamento de Engenharia Mecânica

DRX – Difração de raios X

EDS – Espectroscopia de dispersão de energia

FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

FEA - Fator de Empacotamento Atómico

ICDD – *International Center for Diffraction Data*

IFM – Microscopia de foco infinito

NIST – *National Institute of Standards and Technology*

PSB – Bandas de Escorregamento Persistentes

RSC – *Royal Society of Chemistry*

SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento

INTRODUÇÃO

Entre as suas inúmeras aplicações, o cobre é um material essencial na constituição de um esquentador. As suas propriedades, nomeadamente a elevada condutibilidade térmica, fazem dele uma matéria-prima de excelência para constituir um dos componentes mais importantes deste tipo de equipamento: a câmara de combustão.

A utilização típica de um esquentador implica que o material da câmara de combustão esteja sujeito a uma grande fadiga térmica e mecânica. A fadiga térmica é provocada pela expansão da saia quando o aparelho se encontra em funcionamento, devido às altas temperaturas, e sequencial contração quando volta a arrefecer. Este ciclo de expansão e contração, por sua vez, sujeita as serpentinas que envolvem a saia a um número elevado de ciclos de tensão, provocando desgaste, por fadiga, nas serpentinas, que é o local onde se registam mais falhas por fissuração. Paralelamente, as câmaras de combustão são bastante suscetíveis à ocorrência de corrosão. Para que haja corrosão de um material é necessária a junção de dois fatores: a sua exposição a elementos com os quais possa reagir e o fornecimento de energia para que a interação química se processe. Atendendo à função que uma câmara de combustão desempenha, facilmente se depreende que estão reunidas as condições necessárias para que este fenómeno ocorra.

A conjugação dos eventos acima descritos potencia a ruína das câmaras de combustão, traduzindo-se num tempo de vida do esquentador mais reduzido do que o que seria desejável.

O desenvolvimento desta dissertação de mestrado ocorreu no âmbito de uma parceria entre a Universidade de Coimbra e a Bosch Termotecnologia, SA., localizada em Cacia, no distrito de Aveiro, especializada em soluções de aquecimento de águas domésticas, e cuja percentagem maioritária da sua produção são esquentadores, pelo que é relevante para esta entidade conhecer os modos de falha das câmaras de combustão dos aparelhos, para compreender de que forma poderão ser contrariados e poder proporcionar um maior tempo de vida aos aparelhos.

Neste estudo, o material de várias câmaras de combustão é caracterizado em tempos de vida diferentes, de modo a avaliar a evolução das propriedades/características deste componente ao longo do seu tempo de serviço.

A caracterização implica o estudo microestrutural do material, nomeadamente a identificação da sua composição química, a avaliação do tamanho de grão, da estrutura, da morfologia, da topografia e da dureza e ainda o cálculo de várias propriedades mecânicas do material, como o módulo de elasticidade e a tensão de cedência. O objetivo é tentar encontrar uma correspondência entre as propriedades que definem a resistência mecânica do material com as variações das propriedades/características avaliadas.

A presente dissertação encontra-se dividida em 3 capítulos: no primeiro é feita uma apresentação do estado da arte sobre o cobre, nomeadamente nos aspetos que têm relevância para o presente estudo; o segundo capítulo apresenta uma breve resenha sobre a metodologia e as técnicas utilizadas para a caracterização do cobre; finalmente, no terceiro capítulo são apresentados e discutidos os resultados do trabalho desenvolvido. A dissertação termina com as principais conclusões, bem como com a listagem das referências bibliográficas consultadas.

1. ESTADO DA ARTE

Dado que o cobre é o material de estudo neste documento, é pertinente dar a conhecer o papel que o cobre tem desempenhado no panorama industrial e científico, assim como o processo de obtenção deste metal até ao momento em que está pronto a ser utilizado industrial e comercialmente.

O conhecimento das suas propriedades/características é importante para a compreensão dos processos pelos quais o cobre passa e para a análise que será posteriormente apresentada.

1.1. A “História” do Cobre

O cobre é um material conhecido e utilizado desde há milhares de anos, marcando a própria História da Humanidade, tendo vindo a acompanhar a evolução tecnológica do nosso mundo. Com efeito, este foi o primeiro material explorado para fabricar ferramentas. A sua utilização encerrou o período do Neolítico, na Idade da Pedra da Era Pré-Histórica, e deu início à Idade dos Metais, iniciada pela Idade do Cobre, cerca do ano 3300 a.C.. Estima-se, no entanto, que os objetos conhecidos de cobre mais antigos, encontrados em Anatólia, Turquia, datem aproximadamente do ano 6000 a.C..

O cobre, enquanto material puro e como liga, esteve presente na História desde as primeiras ferramentas criadas através de fundição, perdeu protagonismo para o ferro enquanto matéria-prima, desde do início da Idade do Ferro até à altura da Idade Média, mas, nesta época, continuou a ser utilizado por artesãos para fins decorativos; voltou a ser procurado quando se deu a Revolução Industrial, sobretudo para a construção de caldeiras industriais, e esteve também presente nas máquinas a vapor de Watt; mas voltou com força acrescida à ribalta quando a eletricidade veio iluminar a Era Contemporânea e continuou a ser crescentemente utilizado como fio condutor à medida que as potencialidades da energia elétrica eram exploradas para os múltiplos fins que hoje lhe conhecemos [Smith, B. Webster (1965)].

Atualmente o cobre é um material de suprema importância, pois integra os incontáveis aparelhos e utensílios que utilizamos no dia-a-dia com circuitos eletrónicos e

que são alimentados por energia elétrica. A principal razão prende-se com o facto de ser um excelente condutor elétrico, aspeto no qual é suplantado apenas pela prata, que só não consegue ser competitiva em aplicações industriais e comerciais por ter um custo consideravelmente mais elevado.

Por ser um metal de transição, o cobre combina-se com outros elementos e forma facilmente compostos e tem grande tendência a ionizar. O cobre não é encontrado na natureza na sua forma “pura”, sendo extraído a partir de minerais que o contêm. Há mais de 150 minerais que contêm cobre, mas os mais importantes para a exploração do metal são a calcopirite (CuFeS_2) e a cuprite (Cu_2O).

Os depósitos de cobre encontram-se espalhados por todo o mundo e existem cerca de 50 países nos quais se produz cobre. De acordo com um documento do *British Geological Survey* (2012), os três maiores países produtores de cobre são o Chile, com 32% da produção mundial, a China, com 10% e o Peru, que produz 8% de todo o cobre.

Segundo a *Copper Development Association*, este metal pode ser utilizado e comercializado sob diversos tipos, desde formas mais impuras de cobre com óxidos de cobre e misturados com outros elementos, como os sulfetos de ferro. As ligas de cobre são também bastante populares na indústria, como é o caso do bronze ou do latão. Para aplicações que exijam um desempenho mecânico mais elevado, recorre-se a ligas de elevado teor de cobre, designação dada se a sua composição tiver mais que 96% peso de cobre, ou a cobre “puro”, quando tem um teor deste elemento superior a 99% peso da sua composição.

De acordo com o inicialmente referido, atualmente a maior parte do cobre explorado destina-se a ser aplicado em produtos elétricos. Desde televisões, a micro-ondas, passando pelos computadores, o cobre é essencial para o funcionamento deste tipo de equipamentos uma vez que os fios elétricos, conectores e placas de circuitos eletrónicos dependem de uma combinação exigente de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas à qual este material consegue dar resposta. Para além da indústria de produtos eletrónicos, há outras áreas nas quais o cobre é vastamente aplicado, tais como a construção civil e a indústria de transportes. De acordo com o *British Geological Survey* (2012), a construção de uma casa moderna implica a utilização de cerca de 200 kg de cobre, entre a instalação de tubagens de águas, de interruptores, tomadas ou fechaduras e telhados. No geral, o cobre é um material de referência para aplicações que exijam uma alta exposição

atmosférica. Também se estima que, atualmente, cerca de 28 kg do peso de um automóvel comum corresponde a componentes fabricados em cobre, dos quais são exemplo os radiadores e os fios de um veículo motorizado.

Este metal desempenha ainda um papel importante nas estruturas para aplicações marítimas, dada a sua elevada resistência à água do mar. Também nos componentes utilizados em equipamentos de processos químicos e industriais que impliquem exposição a uma grande variedade de químicos tanto orgânicos como inorgânicos, o cobre é um dos materiais de eleição. Não se pode deixar de realçar ainda a importância do cobre em componentes como condensadores e permutadores de calor, tanto do tipo líquido-gás como gás-gás, sendo que em ambos o material fica exposto a contaminantes corrosivos em relação aos quais não apresenta tanta resistência [*American Society of Materials (ASM) Committee on Corrosion of Copper (1987)*].

1.2. O Cobre, elemento químico

O cobre pode ser encontrado no 11º grupo e 4º período da Tabela periódica, pertencendo assim aos metais de transição. É distinguido pelo número atómico $Z = 29$, com a seguinte configuração eletrónica: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Esta configuração indica que o cobre conta apenas com um eletrão de valência ($4s^1$) que pode ser facilmente perdido, permitindo identificá-lo como um elemento eletropositivo. Os elementos eletropositivos formam, tendencialmente, ligações metálicas, na qual os núcleos de carga positiva estão envoltos numa nuvem de eletrões, com carga negativa, partilhada entre todos os núcleos. É este tipo de ligação que confere aos metais as suas propriedades tão características. A nuvem eletrónica possibilita aos eletrões de valência uma elevada mobilidade, potenciando uma grande condutibilidade térmica e elétrica. Dado que para garantir a estabilidade dos átomos basta que se verifique a neutralidade na sua carga elétrica, e esta é assegurada pela envolvimento dos núcleos pela nuvem de eletrões, a ligação entre átomos não tem de obedecer a uma direção específica, o que facilita o deslizamento dos átomos entre si quando ocorre deformação do material, conferindo-lhe uma elevada ductilidade [Smith (1986)].

1.2.1. Estrutura cristalina

O cobre pode ser monocristalino ou policristalino. A maior parte dos metais, após o processo de extração metalúrgica são fornecidos à indústria com uma microestrutura de grão fino policristalino. Em condições de pressão e temperatura normais, o cobre encontra-se no estado sólido, no qual apresenta uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas (CFC), cuja representação se pode ver na Figura 1.1 [Simon *et al.* (1992)]. As estruturas cúbicas são caracterizadas pela igualdade do parâmetro de rede de cada célula unitária e pelos ângulos retos entre as três arestas que se encontram em cada vértice. Numa estrutura CFC, cada célula unitária contém um total de 4 átomos compostos por 6 metades, correspondentes às faces, e 8 oitavos de átomo, que se encontram nos vértices da célula.

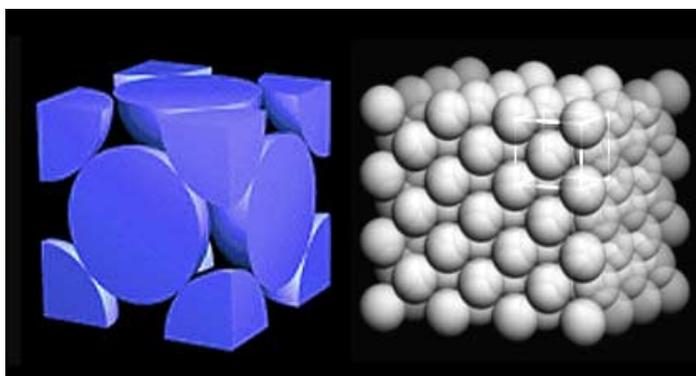


Figura 1.1. Representação da célula unitária com estrutura CFC, isolada e inserida na rede cristalina 3D - *NDT Resource Center*

De acordo com uma monografia dedicada ao cobre editada pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [Simon *et al.*, (1992)], o valor tabelado do parâmetro de rede do cobre, a 293 K, é 0,361 nm. O fator empacotamento atômico (FEA) dos materiais de rede CFC tem o valor de 74% e representa a fração do volume de uma célula unitária que os átomos ocupam, conforme é dado pela equação (1.1). Este é o maior valor de FEA que uma estrutura cristalina pode ter, o que significa que as estruturas CFC são as mais densas.

$$FEA = \frac{\text{Volume dos átomos presentes na célula unitária}}{\text{Volume da célula unitária}} \quad (1.1)$$

Os planos cristalográficos e a orientação desses planos são também fortemente relevantes no que concerne ao desempenho de um material. A direção dos planos, sobretudo dos que se encontram na superfície do material, influencia a deformação plástica, a capacidade de transporte e a difusão no material. Nas estruturas CFC é possível identificar as seguintes famílias de planos cristalográficos: $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$, $\{200\}$. A densidade planar (DP) pode ser obtida através da equação (1.2).

$$DP = \frac{n^{\circ} \text{ de átomos interseçados pelo plano}}{\text{área do plano}} \quad (1.2)$$

Conhecendo as famílias de planos de uma estrutura CFC e sabendo que o cobre tem um raio atômico de 0,128 nm [Suryanarayana e Norton (1998)], pode-se calcular a densidade de cada um dos seus planos, apresentados na Tabela 1.1 , com a Figura 1.1 , como base para uma mais fácil compreensão.

Tabela 1.1. Densidades planares dos planos cristalográficos do cobre.

Família de planos	Densidade planar em estruturas CFC	Densidade planar no cobre
$PD_{\{110\}}$	$\frac{2}{8r^2\sqrt{2}} = \frac{1}{4r^2\sqrt{2}}$	10,82 átomos/nm ²
$PD_{\{100\}}$	$\frac{2}{8r^2} = \frac{1}{4r^2}$	15,26 átomos/nm ²
$PD_{\{111\}}$	$\frac{2}{4r^2\sqrt{3}} = \frac{1}{2r^2\sqrt{3}}$	17,60 átomos/nm ²
$PD_{\{200\}}$	$\frac{2}{8r^2} = \frac{1}{4r^2}$	15,26 átomos/nm ²

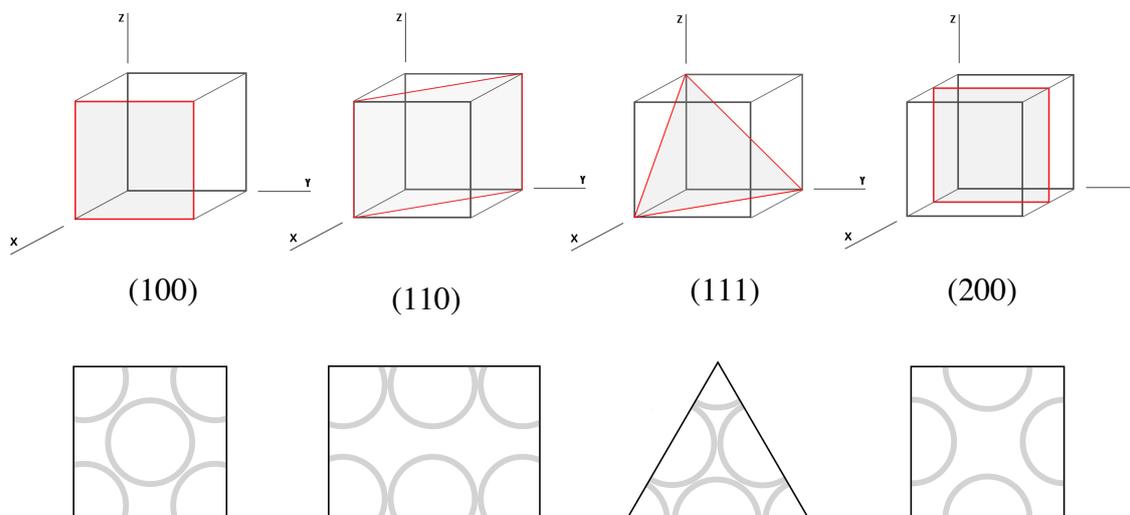


Figura 1.2. Planos cristalográficos de uma estrutura CFC – (100), (110), (111), (200).

Um dos mecanismos de movimento das deslocações é o escorregamento dos planos e acontece sempre ao longo dos planos de máxima densidade atômica, associado a uma família de direções de escorregamento. Uma estrutura CFC, tem doze sistemas de escorregamento, que correspondem à combinação de planos da família $\{111\}$, que de acordo com a Tabela 1.1, é o de maior densidade, com as direções da família $\langle 110 \rangle$ [Smith (1986)].

1.2.2. Principais propriedades

Na Tabela 1.2 encontram-se os valores para o cobre das principais propriedades físicas e parâmetros mecânicos do cobre, de acordo com o NIST e complementada com informação da *Royal Society of Chemistry* (RSC).

Importa realçar que o cobre é anisotrópico no que respeita às propriedades elásticas. Esta característica afeta a reação do material, face alguns carregamentos, consoante a disposição das direções dos planos cristalográficos.

Tabela 1.2. Propriedades do cobre puro, de acordo com o NIST e a RSC.

Propriedades	Valor
Densidade a 293K (kg/m ³)	8940
Temperatura de fusão (K)	1356
Temperatura de ebulição (K)	2868
Capacidade calorífica (J/kg.K)	385
Condutibilidade elétrica a 293 K (Ω/m)	$5,98 \times 10^7$
Condutibilidade térmica a 293 K (W/m.K)	401
Coefficiente de expansão térmica linear (α) (K ⁻¹)	$16,7 \times 10^{-6}$
Módulo de Young (E) (GPa)	129,8
Módulo de Cisalhamento (G) (GPa)	48,3
Módulo de Compressibilidade (B) (GPa)	137,8

1.3. Alteração das propriedades do cobre

De acordo com o anteriormente exposto, a saia da câmara de combustão dilata quando o esquentador está em funcionamento e contrai quando o equipamento desliga, devido à variação de temperatura. Estas sucessivas dilatações e contrações, típicas do funcionamento normal de um esquentador, resultam num carregamento cíclico de sobre a serpentina que envolve a saia que está, assim, sujeita a fadiga mecânica.

Neste subcapítulo pretende-se rever o que está descrito na literatura em relação ao que sucede ao material das câmaras de combustão considerando os ciclos térmicos a que estão sujeitas ao longo do seu ciclo de vida. Neste sentido, serão expostos os efeitos mais conhecidos que a fadiga térmica tem nas propriedades do material e como o torna mais suscetível a falha.

O processo de fadiga mecânica também será descrito, com foco no que ocorre ao material a nível microestrutural em consequência da fadiga mecânica provocada por tração-compressão, e como diferentes aspetos da sua microestrutura podem potenciar ou contrariar a evolução deste processo.

Por fim, será feita uma breve exposição do processo de corrosão, descrevendo os fatores que mais contribuem para que este fenómeno se dê no cobre e explicando de que modo a corrosão do material pode fomentar a sua falha.

1.3.1. Fadiga térmica

A fadiga térmica é um tipo específico de mecanismo de fadiga que ocorre quando a tensão ciclicamente aplicada ao material é termicamente induzida. As tensões térmicas ocorrem quando um corpo ao ser aquecido é impedido de expandir, o que origina deformação mecânica e o aparecimento de tensões para contrariar a expansão que fisicamente não tem espaço para acontecer. As tensões térmicas são idênticas às tensões físicas, na medida em que a tensão térmica que é induzida num material ao ser impedido de expandir seria a mesma que teria de ser aplicada por compressão para devolver à sua forma e dimensões originais uma amostra de material à qual tivesse sido permitido expandir-se livremente [Sehitoglu (1996)]. Quando as tensões térmicas induzidas são superiores à tensão limite de elasticidade, ocorrem microfissuras e aumento da rugosidade superficial. Naturalmente, foi observado que uma variação de temperatura superior se traduz num número de ciclos de vida inferior em comparação com uma menor variação de temperatura [Pritzkau (2001)].

a) Efeitos da fadiga térmica na rugosidade e na dureza de cobre

De acordo com Aicheler *et al.* (2010), a fadiga térmica pode ter um papel importante na topografia superficial, pois devido a sucessivas expansões e contrações do material, o elevado número de ciclos térmicos induz tensões cíclicas de baixa magnitude que desencadeiam, localmente, deslocações causando microplasticidade. A longo prazo, estas deslocações conseguem produzir tensões internas que desenvolvem intrusões e extrusões que se manifestam na superfície do material sob a forma de bandas de escorregamento persistentes (PSBs – *persistent slip bands*)

Aicheler e colaboradores (2010 e 2011) comprovaram ainda a existência de uma relação entre a orientação do grão e a degradação da superfície devida à fadiga térmica em cobre policristalino, comparando a evolução de grão com orientação segundo as direções [111], [110] e [100] em relação à superfície. Observou-se que o grão orientado segundo a direção [110] mostra uma evolução bastante significativa no que respeita à degradação da superfície, exibindo uma severa deformação superficial, enquanto o grão orientado segundo a direção [100] quase não sofre alterações, e que a evolução observada nos grãos orientados segundo [111] se encontra num ponto intermédio em relação às anteriores.

O mesmo investigador averiguou a relação existente entre as modificações registadas no que respeita à rugosidade do material, devidas a fadiga térmica, e a sua dureza. Observou que existe uma correspondência proporcional entre o aumento da rugosidade de cobre policristalino sujeito a fadiga térmica e aumento da dureza.

1.3.2. Fadiga mecânica

A fadiga é um dos principais mecanismos de falha nos componentes sujeitos a carregamentos cíclicos, estimando-se que cerca de 90% de todas as falhas ocorram por este mecanismo que é definido, de acordo com a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), como “um processo de alteração estrutural permanente, progressivo e localizado, que ocorre em materiais sujeitos a condições que produzem tensões dinâmicas, num ponto ou em vários pontos, e que pode culminar em fendas ou numa fratura completa após um número suficientemente de variações ou ciclos de carga”.

O processo de fadiga de um material pode ser caracterizado por quatro etapas principais: o endurecimento ou amaciamento cíclico, a iniciação de fenda, a propagação de fenda e a ruína. A fenda inicial refere-se a uma fissura a nível microestrutural e a etapa de propagação de fenda considera o crescimento dessa fissura até um tamanho máximo de 0,5 a 1 mm. Consoante o caso em estudo, pode ser considerado como ruína a fratura do componente ou o crescimento da fenda até valores superiores aos acima indicados, caso essa fenda seja considerada catastrófica para a aplicação a que destina o material, como é para o caso prático em análise neste documento.

a) Endurecimento

O endurecimento ou amaciamento cíclico ocorre durante os primeiros ciclos de utilização do material que corresponde a uma baixa percentagem da quantidade de ciclos que este resiste até à ruína. No caso de alguns metais, como é o caso do cobre, ocorre endurecimento. De acordo com Basinski e Basinski (1992), este mecanismo consiste no aparecimento de deslocações num plano de escorregamento ativo que se encontram separadas por zonas sem deslocações. Com o aumento da deformação plástica que se acumula devido aos ciclos de tensão, as deslocações movimentam-se e o material endurece.

b) Nucleação de fenda

A etapa correspondente à nucleação de fenda é considerada a mais relevante quando se lida com elevados ciclos de fadiga (entre 10^3 a 10^6 ciclos), uma vez que diz respeito a cerca de 90% da vida do material [Klesnil e Lucas (1992)].

Para metais com estrutura CFC, como o cobre, a nucleação de fenda ocorre preferencialmente ao longo das fronteiras de grão, devido à incompatibilidade de deformação dessa zona em relação ao resto do material, e ao longo das bandas de escorregamento persistentes, sobretudo devido às inclusões/extrusões que estas fazem aparecer na superfície do material, podendo ainda dar-se por uma combinação dos dois mecanismos.

O processo de fadiga é particularmente sensível ao estado superficial, sendo por isso fortemente afetado pelo acabamento da superfície. Esta afirmação é suportada tanto pelo trabalho de Mughrabi *et al.*(1992), que observaram repetidamente que uma amostra sujeita a fadiga durante uma fração significativa da sua vida, vê o seu tempo de fadiga voltar a ser similar ao de uma amostra virgem, ao ser-lhe removida a camada exterior da sua superfície através de eletro polimento, como pelo estudo de Kocanda e colaboradores (1978), que observaram que em materiais homogêneos as microfissuras se iniciam sempre nas superfícies livres. No entanto, deve ser realçado que o mesmo não ocorre no caso de materiais macroscopicamente não homogêneos ou de materiais com defeitos internos significativos que proporcionam a nucleação de fenda em superfícies ou fronteiras internas.

Tal como todo o processo de fadiga, a nucleação de fenda é controlada pela deformação plástica cíclica, pelo que as fendas são nucleadas nos locais em que esta deformação tem maiores valores devido a maiores concentrações de tensões. O nível de tensão à superfície é muito sensível à topografia superficial: por exemplo, rugosidade com profundidade de 1 μm pode provocar um aumento de tensões de cerca de 10%. Mesmo assumindo a inexistência de concentrações de tensões macroscópicas à superfície, existem sempre concentradores de tensão microscópicos que afetam significativamente o material. Destes, os mais relevantes são as extrusões que podem ser descritas como um “degrau” superficial produzido pelas deslocações nos PSBs e que durante a deformação plástica do material se propagam em direção à saída do material, e ainda partículas como inclusões e

precipitados que têm propriedades elásticas diferentes da matriz do material em que estão inseridas [Lukáš *et al* (1996)].

As fronteiras de grão demarcam-se do restante material devido às suas características tão próprias. São zonas que não são niveladas, na medida em que não se identifica um único plano que assim seja; consistem numa camada amorfa entre cristais, tendo menor compacidade atômica comparativamente aos grãos devido ao desajustamento dos átomos dos grãos que aí se encontram; e são regiões de maior energia, uma vez que nestes limites os átomos se veem impedidos de se ligarem entre si ordenadamente como o fazem dentro dos grãos, pelo que é comum haver átomos em posições distorcidas. Sendo uma zona de maior energia e com uma estrutura mais aberta, as fronteiras de grão são mais propensas a uma difusão de átomos mais rápida, à ocorrência de precipitados e à nucleação de fenda. Por outro lado, como funcionam como obstáculos à movimentação de deslocamentos, dificultam a deformação plástica [Smith (1986)].

Segundo a equipa de Zhang (2002), que comparou a iniciação de fenda à fadiga em amostras de cobre com diferentes tipos de grão, há claras evidências de que a interação dos planos de escorregamento com as fronteiras de grão tem um papel decisivo na fissuração intergranular por fadiga durante a deformação cíclica, mais do que a estrutura das fronteiras de grão. Nesse mesmo estudo, ficou demonstrado que, num material, o local preferencial para a nucleação de fenda depende do tipo de fronteira de grão, nomeadamente do seu ângulo. As fronteiras de grão com um ângulo elevado, independentemente do ângulo entre o plano da fronteira de grão e o eixo da tensão aplicada, são sempre locais preferenciais para se dar nucleação de fenda por fadiga, uma vez que existe um maior número de átomos desorganizados e há maior propensão à acumulação de deslocamentos. Por outro lado, o material com fronteiras de grão de baixo ângulo tende a ter iniciação de fenda ao longo das PSBs, o que é atribuído à possibilidade das fronteiras de grão de baixo ângulo não conseguirem bloquear a transmissão de deslocamentos transportadas pelas PSBs entre grãos, impossibilitando o seu empilhamento nas fronteiras.

Em suma, se as PSBs conseguirem transportar deslocamentos até à superfície do material, a fenda ocorrerá nesse local e ao longo delas; se não, ocorrerá na fronteira de grão onde ficam retidas e, conseqüentemente, se acumulam. Li *et al.* (2012) observaram ainda

que o tipo de carregamento e a amplitude de deformação são aspetos fundamentais na iniciação e propagação de fissura por fadiga.

Devido às circunstâncias do caso em estudo, apenas serão focados os efeitos do carregamento tração-compressão, embora alguns sejam comuns aos vários tipos de carregamento. Assim sendo, também poderia apenas ser considerada a influência de uma baixa amplitude de deformação, mas, em todo o caso seria indiferente dado que, devido ao trabalho de Forsyth e colaboradores (1963), se sabe que diferentes amplitudes de deformação produzem quase o mesmo efeito no processo de fadiga em cobre puro de elevado tamanho de grão quando sujeito a tração-compressão. Num espécime sujeito a um carregamento de tração-compressão, a iniciação e propagação precoce de fenda por fadiga ocorre sobretudo ao longo de fronteiras de grão e PSBs que estão no plano de máxima tensão de corte.

De acordo com Li *et al.* (2012), a iniciação e propagação de fissura dependem da direção das tensões normais e de corte. A última é tida como o principal gatilho para o início do processo: como os planos de máxima tensão de corte são os que que albergam maiores quantidades de deformação plástica, a sua microestrutura vai sendo gradualmente alterada ao longo dos ciclos causando nucleação de fenda

No caso em que há tensão normal aplicada, o plano de máxima tensão de corte corresponde a qualquer um cuja normal faça um ângulo de 45° com o eixo dos espécimes, pelo que nesta situação a maior parte dos locais de fissuração são fissuras oblíquas que ocorrem em fronteiras de grão e em PSBs. Quanto mais próximo o ângulo de inclinação do plano de escorregamento for de 45° , menos força axial será necessária para iniciar o escorregamento e maior será a deformação plástica prévia à falha.

c) Propagação de fenda

No caso particular de materiais dúcteis, uma das descrições mais populares do processo de propagação de fenda é a proposta por Forsyth *et al.* (1963), que o divide em três estágios.

No primeiro estágio ocorre nucleação de fendas nos planos de escorregamento de máxima tensão de corte, que se propagam ao longo destes planos até que encontram a fronteira de grão, pelo que o início da fissuração e a propagação inicial são controlados sobretudo pela direção da tensão de corte máxima, independentemente do modo de carregamento aplicado.

No segundo estágio as fendas por fadiga passam a depender dos planos de tensão principais. Há sempre uma alteração no percurso da fenda entre o estágio I e o estágio II de propagação. Após a iniciação no plano a 45° do eixo de aplicação de tensão (continuando a cingir esta descrição a uma situação de aplicação de tração-compressão), a direção da fissura sofre uma rotação, podendo propagar-se numa direção perpendicular à da aplicação da tensão. Uma vez iniciada a microfissura, a tensão normal irá contribuir para a abertura da fenda, aumentando a concentração de tensões nas extremidades da fissura, o que por sua vez provoca deformação plástica na zona em frente à fenda e proporciona desse modo a sua propagação.

Quando a zona de deformação plástica cresce até uma dimensão comparável à espessura do material entra-se no terceiro estágio de propagação que é caracterizado pela rapidez de propagação e leva à ruína do material.

1.3.3. Corrosão

A corrosão é um mecanismo que provoca desgaste de um material através de reação química ou eletroquímica com o seu meio envolvente. Este fenómeno é bastante comum nos metais. Grande parte dos metais utilizados industrialmente, tal como já explicado sobre o cobre, são inicialmente encontrados na natureza no estado combinado, ou seja, na forma de óxidos, carbonatos, sulfuretos ou silicatos. É no processo de extração metalúrgica que se “purifica” o metal que fica assim num estado de maior energia, tendo uma tendência para voltar espontaneamente a um estado de menor energia, na qual encontra maior estabilidade química. Neste sentido, basta-lhe apenas estar exposto aos elementos químicos certos e ser-lhe fornecida uma dada quantidade de energia para que a reação de corrosão se desencadeie.

O comportamento de um metal face à corrosão não é uma característica inerente ao material em si, mas varia consoante o ambiente ao qual está exposto. A sobrevivência de um metal à exposição a um meio com o qual reage quimicamente, como a água, o ar atmosférico ou outros gases mais reativos, depende da velocidade da reação. Os metais utilizados em aplicações cujo serviço ocorre a altas temperaturas são particularmente suscetíveis dado que a taxa de reação aumenta exponencialmente com a temperatura [Bradford (1987)].

a) Corrosão por picada (*pitting*)

De acordo com o *ASM Handbook – Corrosion, pitting* “é uma forma de corrosão localizada de uma superfície metálica, confinada a um ponto ou a uma pequena área que assume a forma de cavidades”, os denominados *pits* (picadas). A corrosão por picada pode demorar a começar, porém, uma vez iniciado o processo a sua velocidade aumenta cada vez mais. Estas cavidades, que podem levar à perfuração do metal, iniciam-se em zonas em que a velocidade de corrosão é maior, como a superfície do material ou zonas da estrutura com inclusões ou outras heterogeneidades a nível estrutural, como as fronteiras de grão, ou composicional.

As picadas são relativamente pequenas comparadas com a totalidade da superfície exposta e podem ser profundas ou superficiais. O fator de picada é o indicador que faz a divisão entre as duas categorias e consiste no rácio entre a profundidade da penetração por corrosão mais profunda e a profundidade de penetração média que é determinada pela massa perdida do espécime em estudo, pelo que um fator de picada unitário representa corrosão geral ou uniforme.

Tal como ocorre com a corrosão no geral, também a resistência à corrosão por picadas de um material depende da temperatura a que está exposto [Asphahani e Silence (1987)].

b) Fissuração por fadiga com corrosão

O processo de fissuração por fadiga com corrosão é idêntico ao de fissuração por fadiga sem a existência de corrosão, é, no entanto, muito mais rápido devido à maior velocidade com que as fissuras se propagam no material. Este tipo de fadiga pode ser identificado através da observação de várias fendas pequenas que têm origem nas picadas de corrosão. A fissuração por fadiga com corrosão é frequentemente transgranular, porém, alguns ambientes induzem fissuração intergranular em metais à base de cobre.

c) Corrosão do cobre

O cobre e as suas ligas inserem-se no grupo de ligas e metais resistentes à corrosão devido à formação de uma camada superficial oxidada, normalmente com apenas alguns nanómetros de espessura, e que protege o material de uma corrosão mais profunda, a designada camada passivada do metal.

A oxidação de cobre em ambiente gasoso tem sido extensivamente estudada desde há muito tempo, tendo sido observado por Wagner e Grunewald (1938), entre outros, que a baixas temperaturas vai-se criando uma camada de oxidação cuja taxa de crescimento abranda consideravelmente passando a seguir uma lei logarítmica, a partir de uma espessura de alguns nanómetros. Por outro lado, a médias temperaturas, a taxa de crescimento da camada oxidada é descrita por uma lei cúbica e, a altas temperaturas, a taxa de crescimento inicialmente apresenta um comportamento linear que passa depois a parabólico. Em suma, a taxa de crescimento da camada de óxidos aumenta com a temperatura e é mais rápida ao início, diminuindo com a sua espessura.

Com exposição ao ar, os produtos de oxidação de cobre mais comuns são o CuO e o Cu₂O, embora possa haver formação de outros óxidos. O Cu₂O é de todos o mais abundante, pois a sua entalpia de formação é consideravelmente mais baixa que a do CuO e porque a difusividade do Cu em Cu₂O é mais elevada do que em CuO, o que se traduz numa maior taxa de transporte, favorável à sua formação. Feng *et al.* (2003) demonstraram ainda que, num ambiente gasoso, um maior nível de humidade do ar traduzia-se numa maior taxa de oxidação.

Apesar de tipicamente resistente à corrosão, o cobre torna-se vulnerável quando exposto a ácidos oxidantes, a sais à base de metais pesados oxidantes, a amoníaco (NH₃) e a compostos à base de amoníaco e de enxofre (S), a partir do qual forma facilmente sulfuretos de cobre: CuS e Cu₂S (*ASM Committee on Corrosion of Copper*, 1987).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram analisadas várias amostras de cobre provenientes de câmaras de combustão de esquentadores, da zona denominada por saia, cada uma correspondente a uma diferente etapa da vida. No Apêndice A pode ver-se um exemplar das câmaras estudadas. As caracterizações incluíram a microscopia ótica, a difração de raios X (DRX), a microscopia eletrónica de varrimento (SEM – *scanning electron microscopy*), a espectrometria por dispersão de energia (EDS – *energy dispersive spectrometry*), a microscopia de foco infinito (IFM – *infinite focus microscopy*) e a avaliação da dureza e outras propriedades mecânicas.

Este capítulo pretende apresentar o historial de cada uma das amostras estudadas e descrever sumariamente cada das técnicas utilizadas para as caracterizar.

2.1. Materiais

Quatro das amostras analisadas foram retiradas das saias de quatro câmaras diferentes, cada uma delas numa etapa de vida distinta, conforme mostra a Tabela 2.1. A outra amostra, designada por amostra zero, foi retirada da chapa do material com o qual as câmaras são construídas, sem ter sofrido qualquer tipo de alteração de modo a ser possível conhecer o ponto de partida do restante material e compreender melhor todas as alterações pelas quais passa.

Tabela 2.1. Designação e proveniência das amostras analisadas.

Amostra	Proveniência da amostra
0	Chapa no estado de receção.
1	Câmara conformada, 0h de utilização.
2	Câmara conformada após estágio em forno durante 45 min a 800° C, 0h de utilização
3	Como amostra 2, mas câmara sujeita a teste de 24 horas.
4	Como amostra 2, mas câmara sujeita a teste de durabilidade de 53k ciclos.

A amostra 0 foi retirada de uma chapa de cobre laminado e corresponde ao material que depois será cortado e conformado para se obterem as câmaras.

A amostra 1 provém de uma câmara de combustão acabada de conformar. Essa conformação consiste na quinagem do material que é executada de modo a dar a forma final à saia.

A amostra 2 foi retirada de uma câmara de combustão que, após sofrer o mesmo processo de conformação da câmara da amostra 1, teve uma passagem de 45 minutos num forno a uma temperatura de cerca de 800° C. Importa salientar que esta exposição a uma temperatura elevada não tem como objetivo fazer um tratamento ao material: faz parte do processo de soldadura por brasagem para fixar a serpentina à saia da câmara de combustão, na qual se aplicou uma pasta de soldar.

A amostra 3 pertence a uma câmara de combustão de um aparelho que, após tratamento idêntico ao da amostra 2, foi sujeito a um teste de 24 horas. Neste teste, o esquentador a avaliar é colocado em funcionamento durante 24 horas seguidas.

A amostra 4 foi retirada da câmara de um aparelho que, após tratamento idêntico ao da amostra 2, passou por um teste de durabilidade de 53.000 ciclos. O teste de durabilidade consiste, de certa forma, num ensaio de fadiga: o aparelho é sujeito a um enorme número de ciclos de funcionamento sendo que cada ciclo corresponde a um minuto “ON” e um minuto “OFF” do aparelho. Assim sendo, a câmara correspondente a esta amostra teve cerca de 883 horas de funcionamento intermitente.

Cada uma das amostras consiste num pequeno espécime recortado da câmara de combustão (ou da chapa de material, no caso da amostra 0). Parte das amostras foram atacadas quimicamente com uma solução de ácido nítrico:água (1:1, volume) que ataca preferencialmente as fronteiras de grão. Este passo facilita a distinção visual dos grãos e suas fronteiras, permitindo avaliar o tamanho de grão.

2.2. Métodos

2.2.1. Microscopia ótica

As cinco chapas foram observadas antes e após o ataque químico num microscópio ótico da marca Axiolab e com lentes Zeiss.

As ampliações utilizadas variaram de modo a conseguir mostrar numa mesma imagem vários grãos e a fazer a sua medição.

As imagens das partes das amostras atacadas quimicamente foram posteriormente analisadas com recurso ao programa ImageJ, com o qual se procedeu à medição de vários grãos para calcular o tamanho de grão médio de cada tipo de cobre. O método para o cálculo do grão de médio consistiu numa média aritmética feita a partir da medição de pelo menos 50 grãos de cada amostra, sendo o valor apresentado como a média das medições efetuadas.

2.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento

Nesta técnica é emitido, a partir de um filamento, um feixe de elétrons acelerados com uma energia moderadamente alta. Nos testes executados, utilizou-se um feixe de elétrons com 10 keV. Quando o feixe atinge o material, há emissão de elétrons secundários das orbitais mais interiores do átomo (que são os responsáveis pela imagem de elétrons secundários que revela a morfologia do material) e, de modo a repor um estado de equilíbrio, um dos elétrons das orbitais mais exteriores vai ocupar o lugar desse elétron. Neste processo há uma cedência de energia quântica, sendo que essa quantidade de energia exata é característica de cada elemento e das orbitais entre as quais ocorre a transição. Medindo a energia dos raios X emitidos pelo material, é então possível identificar os elementos químicos que o constituem [Newbury (2003)].

A técnica de SEM permite caracterizar morfologicamente o material. Por recurso a técnicas complementares utilizadas em conjunto com o SEM, como a espectrometria de dispersão de energia, conhecida por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), foi ainda possível identificar quais os elementos químicos que constituem a amostra e calcular, semi quantitativamente, a composição química elementar.

Em cada um dos cinco tipos de superfícies foram observadas, em SEM, zonas com e sem ataque químico e a análise química foi apenas efetuada nas zonas não atacadas quimicamente, para que não houvesse adulteração dos resultados. O equipamento de SEM utilizado, possui um filamento com emissão por efeito de campo, é da marca Zeiss, modelo Merlin, e tem um detetor EDS acoplado. As ampliações utilizadas variaram entre $\times 1000$ e $\times 10000$.

2.2.3. Difração de raios X

Esta técnica permite identificar a composição física de um material, através da identificação dos planos cristalográficos, desde que o material possua ordem estrutural, isto é, que seja cristalino [Robinson (2003)]. Quando o material é atingido pelos raios X estes ao encontrarem uma rede de átomos, arranjada periodicamente com uma certa orientação, sofrem difração, desde que se observem certas condições. Estas são as condições necessárias para que a lei de Bragg seja satisfeita (equação (2.1)),

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda utilizado, θ é o ângulo de incidência entre os raios X e a superfície do material e d é a distância interplanar, que é característica de cada plano de difração.

As amostras foram analisadas através da técnica de difração de raios X, com um equipamento X'Pert da Philips, a uma tensão de 40 kV e uma corrente de 35 mA. A radiação utilizada foi de cobalto ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,178901$ nm) com um passo de $0,025^\circ$ e um tempo por passo de 1 segundo.

2.2.4. Microscopia de Foco Infinito

O microscópio de foco infinito (*Infinite Focus Microscope* (IFM)) capta várias imagens bidimensionais entre o seu maior e menor plano focal e, a partir delas, constrói uma ampla imagem tridimensional topográfica de alta resolução e com uma elevada profundidade de campo.

Os dados obtidos deste teste começam por traçar um perfil primário da superfície em análise que revela a ondulação do material de uma forma mais geral. Esse perfil é definido por uma linha média que depois considera os picos e depressões locais. A linha média é obtida através de um filtro que anula a ondulação, de acordo com um comprimento de onda longo (λ_C) e outro curto (λ_S) da superfície do material, que são selecionados de acordo com a norma ISO 3274:1996. O comprimento de amostragem para o teste corresponde ao comprimento de onda mais longo.

As superfícies foram estudadas com um IFM, da marca Alicona, modelo Infinite Focus, com o objetivo de obter informação sobre a topografia do material e sobre

os parâmetros de rugosidade. Todas as amostras foram testadas duas vezes, tanto na zona sujeita a ataque químico como numa região original. Uma vez que os resultados das duas análises foram bastante próximos, são expostos neste documento os valores apenas de uma das caracterizações.

2.2.5. Propriedades mecânicas

a) Ensaio de dureza

O valor da dureza de um material é determinado através da medição da profundidade da penetração de um indentador sobre o qual se aplica uma carga. Os diferentes métodos de medição de dureza distinguem-se sobretudo devido ao material e formato do indentador utilizado, bem como da gama de cargas passíveis de serem aplicadas.

Neste trabalho foi utilizado um durómetro *Vickers*, da marca Shimadzu, modelo HMV. O indentador utilizado no teste de *Vickers* é de diamante e tem a forma de uma pirâmide reta que faz um ângulo de 136° entre faces opostas e tem base quadrangular. No teste efetuado foi aplicada uma carga de 4,9 N durante 15 segundos e foram efetuados e medições por amostra,

O valor da dureza *Vickers* (HV) é obtido através da equação (2.2), na qual F corresponde à força aplicada e d representa a média aritmética entre as duas diagonais da pirâmide, expressa em milímetros.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

b) Módulo de elasticidade em vibração

Este teste foi executado com o objetivo de avaliar o módulo de elasticidade (E), dos provetes obtidos das diferentes amostras de cobre, segundo a norma ASTM 1876 – 01. Conforme o nome indica, o teste implica a excitação mecânica das amostras através de uma ferramenta de impulso que induz vibração do provete. A vibração mecânica da amostra é detetada por um transdutor que a converte num sinal elétrico que é analisado e no qual se isola a frequência de ressonância para ser medida. Sendo conhecidas as

frequências de ressonância dos espécimes, bem como a massa e as dimensões dos provetes, é calculado o módulo de elasticidade, através da equação (2.3),

$$E = 0,9465 \times \frac{m \times f_f^2}{b} \times \frac{L^3}{t^3} \times T_1 \quad (2.3)$$

na qual, seguindo a nomenclatura utilizada na norma ASTM,

E = módulo de elasticidade [Pa]

m = massa da amostra [g]

b = largura da amostra [mm]

L = comprimento da amostra [mm]

t = espessura da amostra [mm]

f_f = frequência de ressonância fundamental da amostra em flexão [Hz]

T_1 = fator de correção para flexão.

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão expostos os resultados dos testes realizados e serão analisadas e discutidas as alterações observadas entre as diferentes amostras de cobre, bem como as correlações entre resultados de diferentes caracterizações, sempre que tal seja possível.

3.1. Caracterização metalográfica

As primeiras observações, através de microscopia ótica, antes do ataque químico, não permitiram uma caracterização com significado, uma vez que era apenas possível visualizar a direção de laminagem do cobre, os riscos na sua superfície e outras imperfeições existentes no material. Deve ser referido que, devido à elevada ductilidade do cobre, e de modo a não induzir qualquer tipo de alteração superficial que pudesse ser erroneamente confundida com características/propriedades intrínsecas ao material, nenhuma das superfícies de cobre foi polida.

A Figura 3.1 e a Figura 3.2 corresponde às imagens registadas, por microscopia ótica, após ataque químico. É de realçar que nas imagens da Figura 3.1, nas quais o grão é menor, a ampliação é dez vezes superior à utilizada no registo de imagem das três imagens da Figura 3.2. Nas imagens desta figura é possível observar que o tamanho de grão aumentou de forma substancial da amostra 1 para as seguintes.

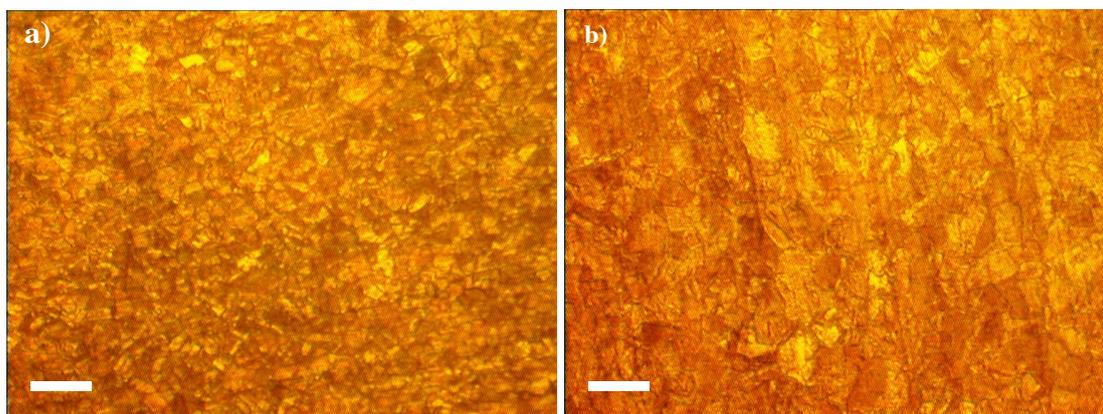


Figura 3.1. Micrografias de microscopia ótica das amostras 0(a) e 1(b), após ataque químico (barra=25 μ m).

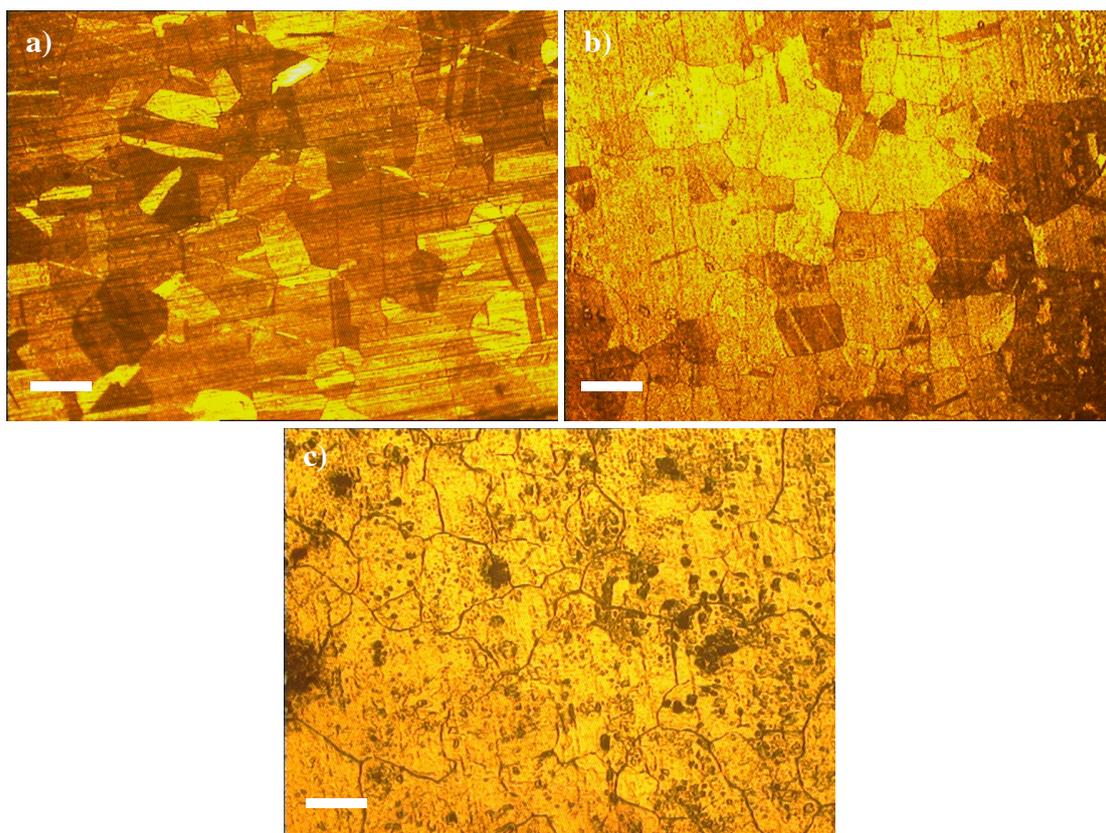


Figura 3.2. Micrografias de microscopia ótica das amostras 2(a), 3(b) e 4(c), após ataque químico (barra=250 μ m).

Para além do crescimento do tamanho de grão, é visível o aparecimento de um grande número de maclas no material (amostras 2 e 3), bem como a presença de picadas na superfície da amostra 4 que corresponde à superfície da câmara de combustão testada durante 53.000 ciclos.

A partir da análise por microscopia ótica foi possível determinar o tamanho de grão, cujos valores médios e respetivos desvios padrão se encontram sumariados na Tabela 3.1 e representados graficamente na Figura 3.3.

Entre a amostra correspondente à chapa de cobre inicial (amostra 0) e a amostra que passou pelo processo de conformação (amostra 1) não existe variação no tamanho de grão. As amostras 2, 3 e 4 apresentam todas um tamanho de grão significativamente superior às anteriores. Embora o seu valor médio das 3 últimas amostras difira entre si, estatisticamente não tem significado, podendo ser afirmado que apresentam valores de tamanho de grão semelhantes. Este resultado era já esperado, pois a amostra 2, e as seguintes, foram sujeitas a um tratamento térmico que é propício ao crescimento de

grão. Com efeito, tal como referido anteriormente [Smith (1986)], as fronteiras de grão são locais de maior energia e, desde que seja fornecido ao material condições energéticas favoráveis (neste caso temperatura) o material irá evoluir no sentido de minimização de energia, ou seja, no aumento do tamanho de grão e conseqüente diminuição da importância relativa das fronteiras de grão na área superficial do material.

Tabela 3.1. Valores médios, e respetivos desvios padrão, do tamanho de grão das amostras estudadas.

Amostra	Tamanho grão (μm)	
	valor médio	desvio padrão
0	9,5	3,2
1	13,3	4,8
2	349,1	157,5
3	283,8	92,2
4	335,7	178,3

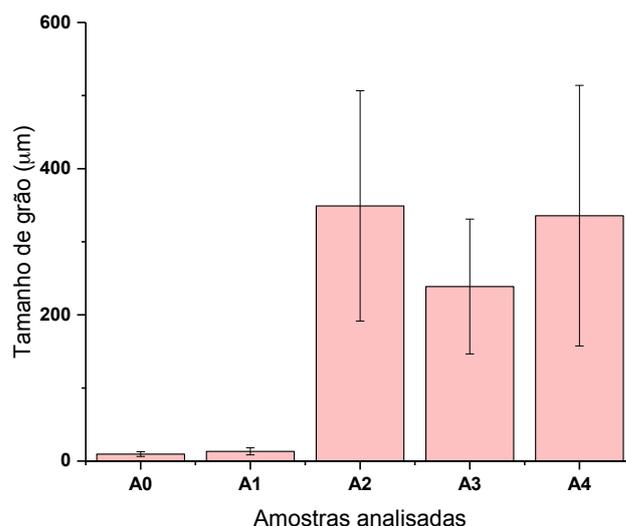


Figura 3.3. Tamanho de grão médio e desvio padrão das amostras analisadas.

3.2. Caracterização física

A caracterização física das amostras de cobre foi efetuada por DRX. Os difratogramas de raios X das amostras 0 a 3 estão na Figura 3.4 e o da amostra 4 na Figura 3.5.

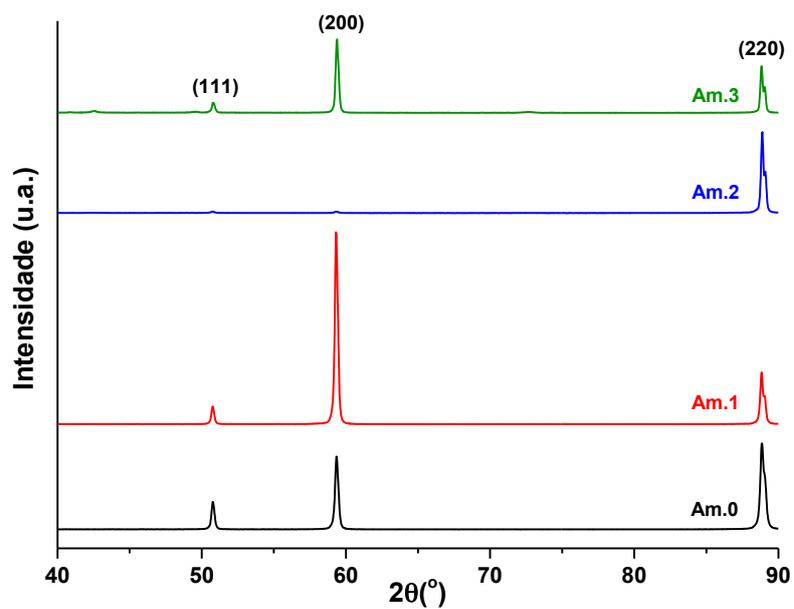


Figura 3.4 Difratomogramas de raios X das amostras 0 a 3.

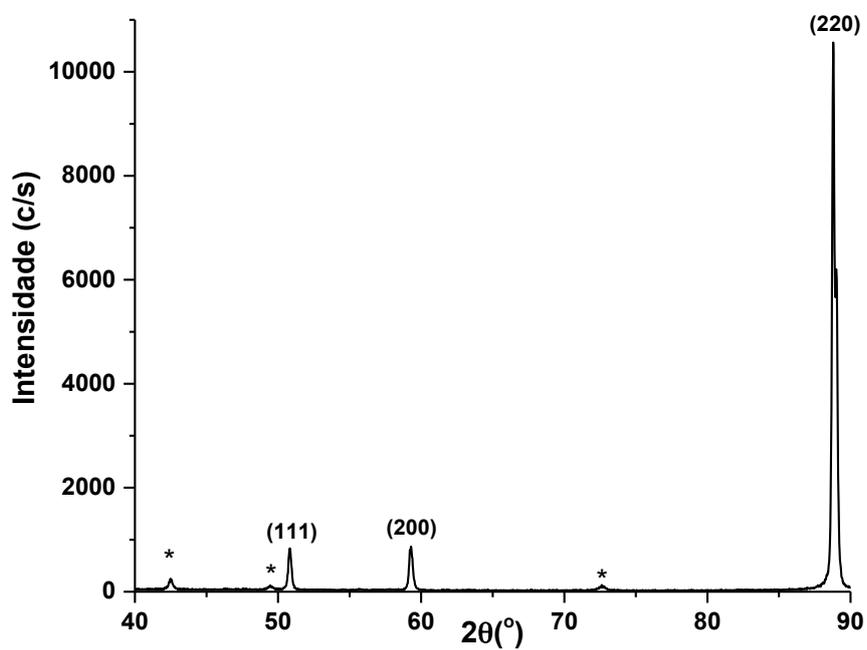


Figura 3.5 Difratomograma de raios X da amostra 4, onde são visíveis os planos de difração de Cu_2O (*), indexados com a ficha ICDD nº 003-0892.

As intensidades relativas dos picos de difração (o de maior intensidade é considerado 100 e todos os outros picos são calculados em relação a este) de todas as amostras, bem como a ficha padrão do cobre nº 085-1326, do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) (Anexo A) estão sumariadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Intensidades relativas dos picos de difração das amostras analisadas e da ficha nº 085-1326

	Intensidade relativa planos difração		
	(111)	(200)	(220)
Ficha ICDD	100	43	17
Amostra 0	32	84	100
Amostra 1	9	100	27
Amostra 2	2	2	100
Amostra 3	14	100	64
Amostra 4	10	11	100

Da caracterização efetuada é evidente que a chapa de cobre no estado de receção (Amostra 0) apresenta como pico de difração de maior intensidade o correspondente ao plano (220). Este plano tem a direção [110] que, de acordo com Aicheler *et al.* (2010, 2011), é a que sofre maior deformação, contribuindo para a maior propensão para a degradação superficial devido à fadiga térmica. Após quinagem (amostra 1) o cobre apresenta como plano de difração de maior intensidade o (200), cuja direção [100], confere propriedades completamente opostas à chapa, isto é, o cobre pode resistir mais à degradação superficial causada por fadiga térmica. No entanto, após tratamento térmico (amostra 2) a estrutura mostra, novamente, uma orientação preferencial, ainda mais acentuada, segundo a direção [110] o que evidencia que, mesmo antes de funcionamento, a saia da câmara de combustão apresenta uma estrutura claramente desfavorável, segundo os mesmos autores, no que diz respeito à degradação superficial provocada por fadiga térmica. Na amostra 3, após 24 horas de funcionamento, há uma presença mista das direções [110] e [100] com favorecimento desta última. Com o aumento do tempo de funcionamento (amostra 4) é retomada a orientação segundo a direção [110], isto é, as maiores deformabilidades permitidas pelos planos atômicos, segundo esta direção, vão acentuar a degradação superficial devido à fadiga térmica com o aumento do número de horas de funcionamento. Nesta amostra é já evidente o aparecimento de outros

picos de difração, assinalados com *, e que foram identificados como sendo cuprite (Cu_2O) de acordo com a ficha ICDD nº 003-0892 (Anexo A).

Deve ainda ser realçado que nenhuma das superfícies apresentou o plano de maior densidade atómica (111) como o de maior intensidade. Esta observação indica que a capacidade de resistir à oxidação, provocada pelas altas temperaturas em ar, está comprometida pois a difusão de espécies oxidantes é facilitada através dos planos de menor densidade atómica.

3.3. Caracterização morfológica e química

Na Figura 3.6 está a micrografia da chapa no estado de receção, bem como o espectro EDS, com detalhe para a respetiva composição química. Tal como seria expectável apenas são visíveis os riscos provenientes da laminagem da chapa e a composição química evidencia que para além de contaminantes como o Carbono e o Oxigénio (devido ao manuseamento do material), apenas foi detetado o elemento cobre. Este facto aponta para a elevada pureza do material pois a existirem outros elementos, estes estão em concentrações inferiores ao limite de deteção do equipamento.

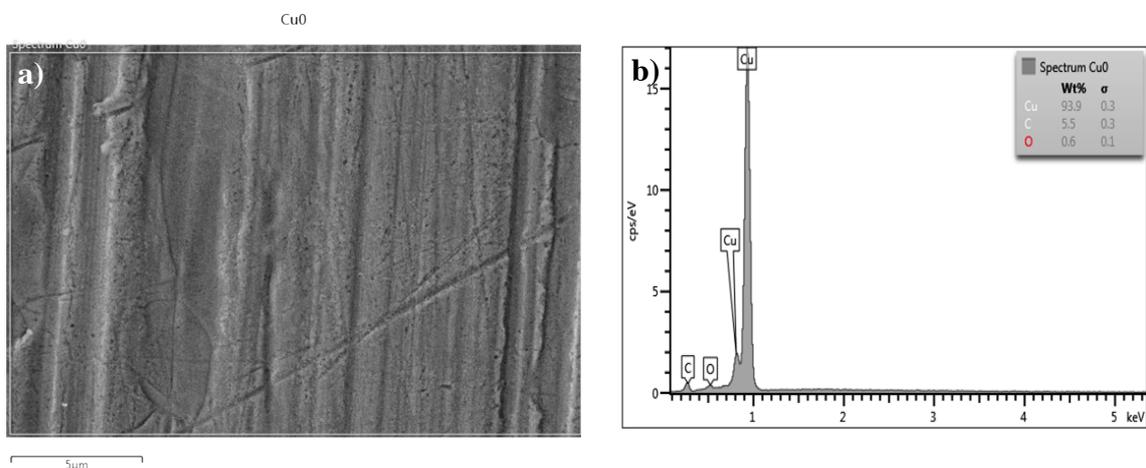


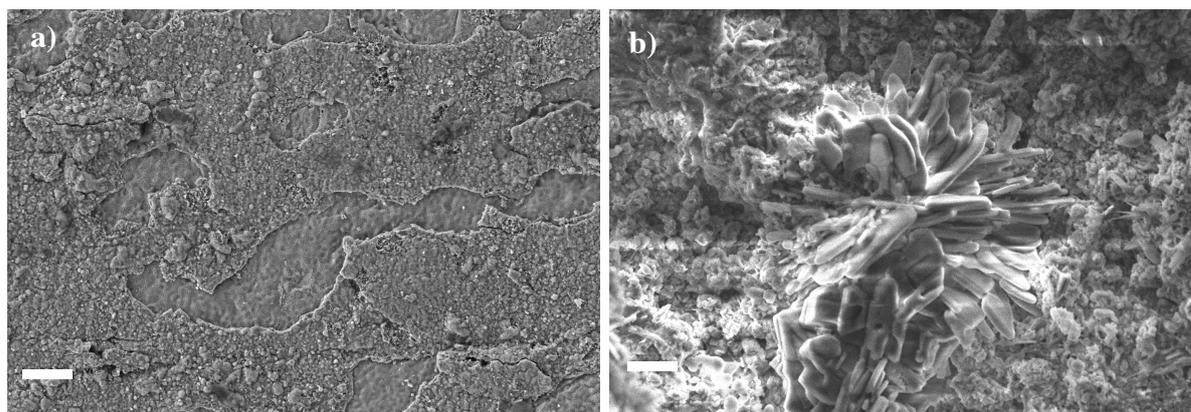
Figura 3.6. Micrografia da chapa no estado de receção (a) e respetivo espectro EDS com a composição química elementar ponderal (b).

A composição química elementar de todas as superfícies, avaliada sem ataque químico, está resumida na Tabela 3.3. As análises foram efetuadas numa área (correspondente a uma ampliação de $\times 2000$) igual em todas as superfícies.

Tabela 3.3. Percentagem de cada elemento presente na superfície das amostras, no estado de receção.

Superfície	Composição química elemental (% ponderal)								Total
	C	O	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	
Amostra 0	5,5	0,6	--	--	--	--	--	93,9	100
Amostra 1	4,5	0,6	--	--	--	--	--	94,9	100
Amostra 2	6,6	1,9	--	--	--	--	--	91,5	100
Amostra 3	12,8	8,2	--	--	--	--	--	79,0	100
Amostra 4	8,2	27,6	0,5	4,9	10,0	2,7	2,2	43,9	100

Tal como seria de esperar, as amostras 2, 3 e 4 evidenciam teores crescentes de oxigénio que se tornam muito mais evidentes nas superfícies das saias das câmaras de combustão que foram ensaiadas. Efetivamente, conforme é visível nas micrografias da Figura 3.7, as superfícies das amostras 3 e 4 evidenciam já uma camada oxidada, que é bastante mais desenvolvida na superfície da amostra 4.

**Figura 3.7.** Micrografias da camada oxidada na superfície das amostras 3 (a) e 4(b)superficial (barra=10 μm).

A análise mais cuidadosa da micrografia da Figura 3.7 a) permite distinguir uma topografia distinta, sendo aparente que há material que já foi destacado da superfície. Com efeito, ao efetuar um mapa de distribuição elemental, para o cobre e o oxigénio, desta superfície (Figura 3.8) é evidente que há zonas mais ricas em oxigénio (a vermelho no mapa) e outras mais ricas em cobre (a verde no mapa). Este facto evidencia que a formação da camada oxidada não é aderente à superfície, destacando-se quando atinge determinada

espessura. Esta ocorrência não é de todo favorável ao tempo de vida da câmara de combustão pois a camada oxidada, ao invés de formar uma camada protetora evitando posteriores oxidações (camada passivada), vai sendo consecutivamente destacada, o que resulta numa diminuição da espessura da chapa de cobre ao longo do tempo.

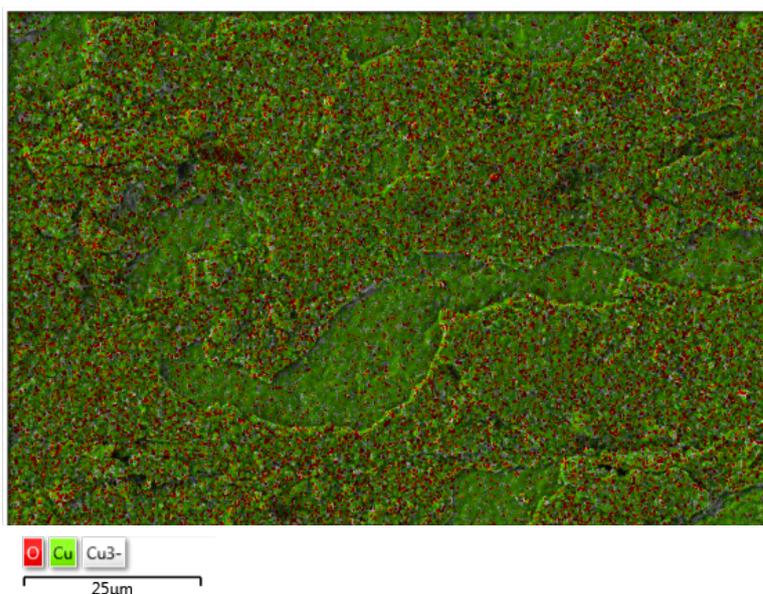


Figura 3.8. Mapa de distribuição elemental da superfície da amostra 3.

No Apêndice B podem ser consultados os restantes mapas de distribuição elemental. O apêndice inclui ainda o mapa da distribuição do carbono da amostra 3, evidenciando que, embora o carbono seja ligeiramente mais preponderante na zona com óxidos, se encontra distribuído de forma mais ou menos homogênea nas zonas com e sem óxidos.

A Figura 3.9 apresenta as micrografias, obtidas por SEM, de todas as superfícies analisadas, após ataque químico. De acordo, com o já observado em microscopia ótica é evidente o aumento do tamanho de grão nas amostras 2, 3 e 4, em relação aos evidenciados nas superfícies 0 e 1. Nesta análise é também visível o aumento das dimensões das maclas, quer em comprimento quer em largura, que acompanham o crescimento do grão. O aumento do tamanho das maclas é devido às elevadas temperaturas a que foram sujeitas na passagem pelo forno. A sua expansão detém-se apenas nas fronteiras de grão que lhes servem de obstáculo. Por este motivo são denominados por maclas de recozimento, por oposição às maclas mecânicas, e são muito comuns em metais

CFC que tenham sido expostos a elevadas temperaturas após sofrerem deformação mecânica [Dieter (1988)], como é o caso do material em análise.

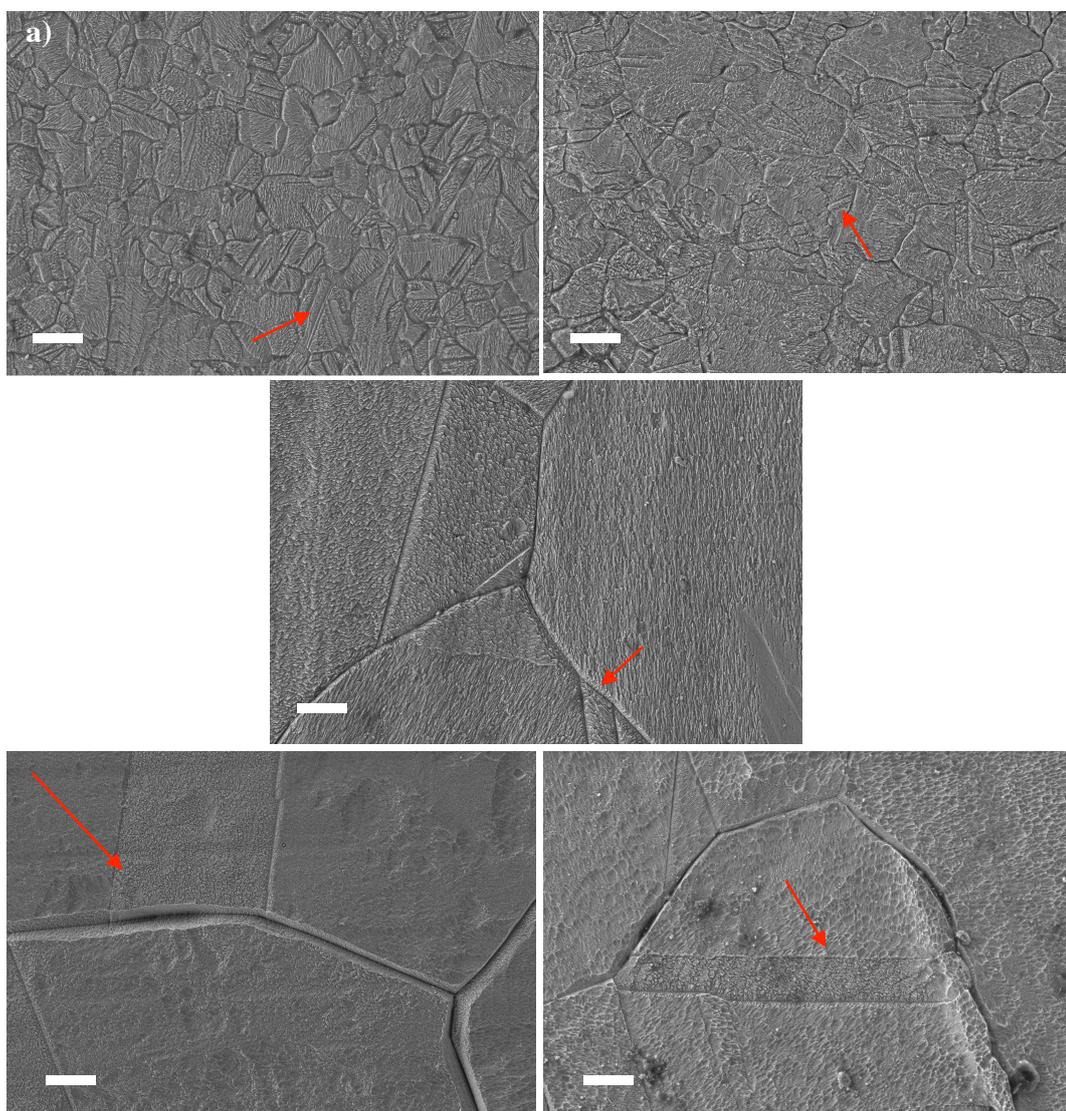


Figura 3.9. Micrografias das superfícies após ataque químico: a) amostra 0, b) amostra 1, c) amostra 2, d) amostra 3, e) amostra 4 com as maclas assinadas pelas setas vermelhas (barra = 10 μm).

Esta caracterização evidenciou, também, a diferença na largura da fronteira de grão. Como as fronteiras de grão são zonas de maior energia e amorfas são locais preferenciais para o início dos fenômenos de oxidação que dão origem à corrosão intergranular. Nas superfícies das amostras 3 e 4 é evidente, após o ataque químico que remove os óxidos formados, o espaço anteriormente ocupado por estes compostos. Este pormenor pode ser observado em detalhe na Figura 3.10. Para além da largura da fronteira

de grão, que aparenta ter cerca de 2 a 3 μm , é também bem visível que a superfície do grão parece ter sido escavado. Estes locais correspondem aos locais onde os produtos de oxidação e corrosão estavam antes da sua remoção pelo ataque químico.

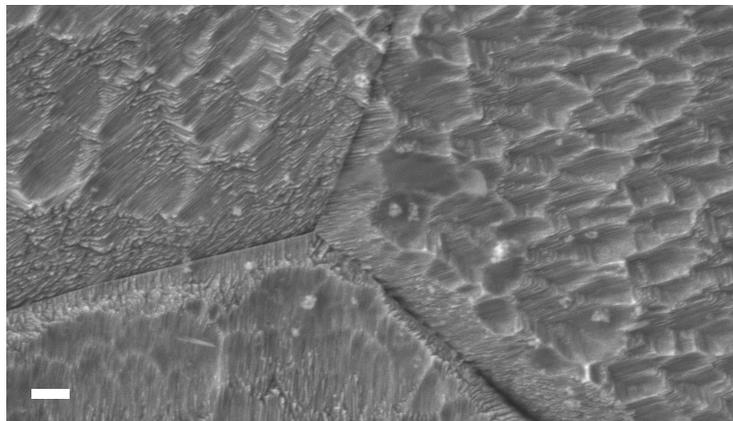


Figura 3.10. Micrografia com detalhe da fronteira de grão da amostra 4, após ataque químico (barra= $1\mu\text{m}$).

A análise da área correspondente à fronteira de grão, em IFM (Figura 3.11), na superfície da amostra 3 permitiu medir corretamente a largura da fronteira de grão e confirmar os valores, bem como estimar a profundidade da zona da fronteira de grão em cerca de 2 μm . Na mesma figura é também visível o efeito escavado na superfície do grão, se bem que em menor extensão do que o observado na amostra 4, bem como as dimensões das maclas.

As amostras 3 e 4 diferem das restantes na medida em que provêm de aparelhos que estiveram efetivamente em funcionamento. Nesse sentido, importa compreender as variáveis envolventes aquando do funcionamento das câmaras de combustão, nomeadamente as temperaturas de serviço das câmaras de combustão, dado que este é o aspeto que provocará alterações estruturais, e os gases de combustão que estão em contacto com o interior da câmara, devido aos seus efeitos corrosivos.

De acordo com medições feitas com recurso a uma câmara termográfica e verificadas através de um sensor de temperatura de contacto, as temperaturas mais elevadas medidas na saia de combustão quando o aparelho está em funcionamento são cerca de 180 $^{\circ}\text{C}$, enquanto a parte mais exterior das serpentinas se encontra aproximadamente a 60 $^{\circ}\text{C}$, que corresponde à temperatura da água no seu interior, que foi definida como o *output* requerido ao aparelho nos testes a que foram sujeitas.

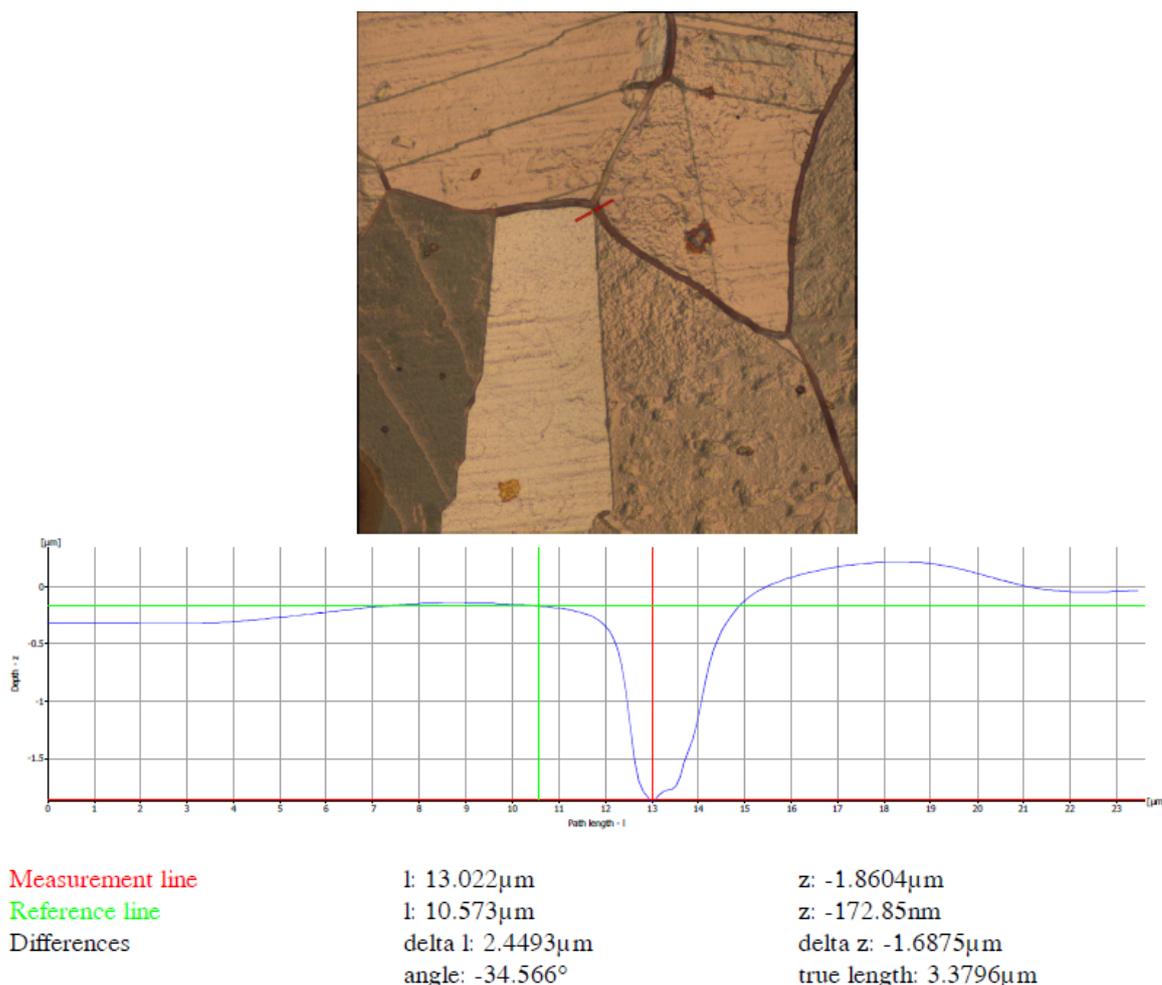


Figura 3.11. Análise, por IFM, das dimensões de uma fronteira de grão na amostra 3.

O gás de funcionamento utilizado nos testes foi o gás natural, pelo que será o combustível aqui considerado. O gás natural é composto sobretudo por metano (95%) e etano (3,2%) mas vários outros elementos integram a sua composição. A maior parte são outros hidrocarbonetos, dióxido de carbono e oxigénio. A lista completa, de acordo com a *Union Gas*, empresa norte-americana fornecedora deste combustível, pode ser consultada no Anexo B. Assim, para se conhecer os principais produtos de combustão, partiu-se da equação (3.1) que expressa a combustão de metano numa mistura estequiométrica e, através do programa *Chemical Equilibrium with Applications* (CEA) da NASA, foram calculadas as quantidades obtidas para os principais produtos desta reação (Tabela 3.4), considerando-se que ocorre em condições de pressão e temperatura normais.

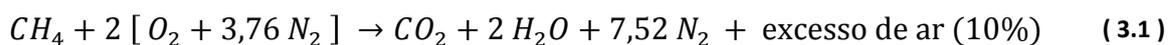


Tabela 3.4. Produtos de combustão do metano.

Produto de combustão	Quantidade (fração molar)
CO	$8,8 \times 10^{-3}$
CO ₂	$85,3 \times 10^{-3}$
H	$0,4 \times 10^{-3}$
H ₂	$3,5 \times 10^{-3}$
H ₂ O	$183,2 \times 10^{-3}$
NO	$1,9 \times 10^{-3}$
N ₂	$709,4 \times 10^{-3}$
O	$0,2 \times 10^{-3}$
OH	$2,8 \times 10^{-3}$
O ₂	$4,5 \times 10^{-3}$

No entanto deve ainda ter-se em consideração que os esquentadores utilizam uma mistura ar – combustível pobre, e não estequiométrica, de forma a garantir que todo o combustível é queimado e evitar assim desperdícios. O excesso de ar na mistura de combustão implica que haverá oxigénio que não será consumido e, portanto, estará presente nos produtos em maiores quantidades que aquelas aqui expressas.

Os restantes produtos, que se podem consultar no Apêndice C, têm frações molares inferiores a 5×10^{-6} . Simultaneamente, deve ser considerado que há contaminantes do ar e do gás que não foram considerados na equação de combustão. Em análises efetuadas aos condensados que resultam da combustão encontraram-se, entre outros compostos, ácidos formados por elementos como cloro e enxofre, este último utilizado como aditivo ao gás, também em quantidades residuais. Apesar destes intervenientes no processo serem encontrados em quantidades muito reduzidas, o seu efeito não deve ser desprezado, dado que as câmaras de combustão apresentam uma forte corrosão após alguns ciclos de funcionamento e o cobre torna-se mais vulnerável à formação de corrosão na presença de enxofre, conforme já enunciado, mas também na presença de ácido clorídrico (HCl). De facto, como se pode verificar na Tabela 3.5, os elementos cuja percentagem aumenta na composição obtida, para além do oxigénio cujo caso já foi comentado, são o enxofre e o cloro. Os dados aqui apresentados dizem respeito a uma análise da amostra 3 efetuada numa zona que tinha a camada oxidada contínua.

Apenas com os testes efetuados, não se podem apresentar justificações bem fundamentadas para a presença de elementos como o silício, o potássio e o cálcio, assim como para outros elementos que os mapas de EDS expõem para a amostra 4, conforme se pode consultar no Apêndice B. Contudo pode-se especular que estes elementos estejam presentes ou no ar ou no gás natural utilizados na combustão que ocorreu nas câmaras de combustão destas amostras. Pode-se à partida excluir a hipótese de contaminação das amostras, dado que, se fosse esse o caso, encontrar-se-iam estes elementos também nas outras amostras.

Tabela 3.5. Composição química elementar das amostras 3 e 4 em zonas com maior corrosão, no estado de receção (análise pontual).

Superfície	Composição química elementar (% ponderal)								Total
	C	O	Si	S	Cl	K	Ca	Cu	
Amostra 3	8,6	8,9	0,4	0,2	0,3	--	--	81,6	100
Amostra 4	8,2	27,6	0,5	4,9	10,0	2,7	2,2	43,9	100

3.4. Caracterização topográfica

Existem vários parâmetros para definir a rugosidade de uma superfície. Os mais utilizados como referência são valores médios, Ra (do inglês *average roughness*) e Rq, também conhecido por RMS (*root mean square*), que apesar de representarem o mesmo são calculados de forma diferente. Destes, o mais comum é a Ra e corresponde a uma média aritmética dos valores absolutos de distância da superfície à linha média, num dado intervalo, calculada através da equação (3.2), em que, considerando a secção transversal (no plano xz) de um espécime em análise,

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.2)$$

Onde L é o intervalo de amostra no eixo dos xx' utilizado para o cálculo de Ra e Z(x) corresponde à altura e profundidade da superfície ao longo do mesmo eixo. O parâmetro Rq é calculado através da equação (3.3), em que L e Z(x) representam as mesmas variáveis que anteriormente.

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(x) dx} \quad (3.3)$$

Deste modo, os picos e depressões pontuais mais acentuados são mais valorizados em Rq que em Ra.

Outros parâmetros de rugosidade que são, também de interesse para o corrente estudo são: os valores máximos das protuberâncias (picos) (Rp), os valores mínimos dos vales (Rv) e os valores máximos de altura encontrados na superfície analisada (Rz). A Tabela 3.6 apresenta os valores para as amostras antes do ataque químico e a Tabela 3.7 para as amostras após ataque químico, todos eles analisados, em áreas de alguns milímetros quadrados, por IFM.

Tabela 3.6. Valores máximos dos parâmetros de rugosidade antes do ataque químico.

	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Ra (nm)	81,6	96,4	262,2	351,0	4.867,3
Rq (nm)	103,8	117,9	329,0	460,6	6437,7
Rp (nm)	233,3	341,5	5.084,5	4.359,3	61.439,0
Rv (nm)	503,0	495,2	1.117,4	4.680,6	38.949,0
Rz (nm)	736,3	836,6	6.201,8	9.039,9	100.390,0

Tabela 3.7. Valores máximos dos parâmetros de rugosidade após o ataque químico.

	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Ra (nm)	93,0	115,0	253,4	352,51	1.469,1
Rq (nm)	118,3	154,9	328,5	500,8	1863,9
Rp (nm)	342,4	1.019,5	6.839,7	24.854,0	6.196,7
Rv (nm)	623,4	422,5	1.473,2	3.050,6	8.049,4
Rz (nm)	965,9	1.432,0	8.312,9	27.904,0	14.246,0

Analisando os valores de rugosidade média é notória a tendência para haver um crescimento da rugosidade com o ciclo de vida da amostra, tanto no estado de receção como após ataque químico, que pode ser atribuído aos processos que decorrem entre cada ciclo. Tal como esperado, a generalidade os valores de Rq são superiores aos de Ra, contudo, esta diferença é bastante notória para a amostra 3, após ataque químico, onde o valor de Rq é o dobro do de Ra.

A caracterização evidencia o aumento que ocorre tanto nos valores de R_v como de R_p das amostras 0 e 1 para a amostra 2, provocado pela exposição a uma temperatura elevada. Também devido à exposição a temperaturas elevadas durante o funcionamento estes parâmetros registam um novo aumento na amostra 3. Os valores para a amostra 4, sobretudo antes do ataque químico, destacam-se por serem marcadamente mais elevados que os das outras amostras. Isto deve-se à criação de óxidos nesta amostra que criam maior rugosidade no material. Após o ataque químico, no qual os óxidos foram removidos, a altura dos picos desta amostras diminuiu o equivalente a uma ordem de grandeza, mas regista-se uma maior profundidade nas depressões do material, precisamente devido à remoção da camada corroída, sobretudo na fronteira de grão, como ficou evidenciado na Figura 3.10.

As dimensões máximas entre depressões e picos são dadas pelo parâmetro R_z , onde se observa que, nas amostras sem ataque químico, há um crescimento na altura máxima registada nas superfícies da amostra 0 até à 4. Este facto pode ser uma consequência da fadiga térmica de acordo com Aicheler *et al.* (2010), devido à formações de intrusões e protuberâncias na superfície. Esta tendência também é, em geral, observada para as amostras sujeitas a ataque químico, com a exceção do valor anormalmente alto para a amostra 3.

As Figura 3.8 e Tabela 3.9 resumiam dados com outros dois importantes parâmetros de rugosidade: a assimetria (R_{sk} , do inglês *roughness skewness*) e a curtose (R_{ku} , de *roughness kurtosis*), ambos dados adimensionais de carácter probabilístico. O primeiro é uma medida da falta de simetria entre os picos e as depressões da superfície, em relação à linha média, e é dado pela equação (3.4), na qual l_r corresponde à distância de amostragem e as restantes variáveis já são conhecidas.

$$R_{sk} = \frac{1}{Rq^3} \left(\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^3(x) dx \right) \quad (3.4)$$

Um R_{sk} positivo indica que há maior probabilidade de se encontrar vales no material enquanto para um R_{sk} negativo existe maior probabilidade de se encontrar picos.

A curtose, por seu lado, dá a distribuição probabilística dos vales e picos em relação à linha média e é dada pela equação (3.5) para a qual já se conhecem as variáveis.

$$Rku = \frac{1}{Rq^4} \left(\frac{1}{lr} \int_0^{lr} Z^4(x) dx \right) \quad (3.5)$$

Uma Rku superior a 3, que é o valor de referência de acordo com o modo de cálculo usado para aplicar à rugosidade, indica que há maior probabilidade de se encontrarem as irregularidades do material próximo à linha média, enquanto uma curtose inferior a 3 significa que as irregularidades se encontram distribuídas ao longo da profundidade e altura dessas irregularidades.

Tabela 3.8. Assimetria de rugosidade.

Rsk	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Sem ataque	-0,96	-0,18	0,83	-0,70	-0,39
Com ataque	-0,65	1,34	0,59	3,67	-0,25

Tabela 3.9. Curtose de rugosidade.

Rku	Amostra 0	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Sem ataque	3,80	2,76	13,02	6,39	4,18
Com ataque	3,84	5,39	13,89	178,03	3,12

A análise da assimetria não permite encontrar nenhuma tendência mas é possível notar que os seus valores são próximos de 0, pelo que há uma proximidade à simetria na distribuição das irregularidades da superfície. Os dados obtidos para a curtose mostram que as amostras têm tipicamente picos e vales mais profusos junto à linha média.

No Apêndice D pode encontrar-se informação complementar sobre a rugosidade das amostras, nomeadamente, o tamanho de amostragem utilizado para cada amostra (Lc), as dimensões da área analisada, valores médios da altura e profundidade, respetivamente, dos picos e depressões do material, os dados relativos ao volume do vazio do material, os histogramas da distribuição percentual das dimensões das irregularidades das amostras e as curvas Firestone-Abbott.

3.5. Propriedades mecânicas

3.5.1. Dureza

A Tabela 3.10 apresenta os dados relativos à dureza *Vickers*, assim como os desvios-padrão. Para a amostra 4 registaram-se dois valores, uma vez que a dureza foi testada numa zona sem corrosão visível, aqui designada amostra 4a, e numa zona visivelmente coberta por uma camada de produtos de corrosão, a amostra 4b.

Tabela 3.10. Dureza *Vickers* das superfícies analisadas.

Amostra	Dureza <i>Vickers</i>	
	Valor médio (MPa)	Desvio padrão (MPa)
0	96	8,8
1	59	1,2
2	54	2,9
3	64	7,8
4a	62	2,2
4b	400	62,3

Os resultados evidenciam uma diminuição significativa da dureza da amostra 0 para a amostra 1 que pode estar relacionada com a alteração da estrutura do material após conformação. Com efeito, a caracterização anteriormente efetuada mostra que a amostra 0 apresenta o pico (220) como o de maior intensidade, enquanto que, após conformação, o plano de difração (200) é o mais intenso. A ligeira diminuição do valor da amostra 2 em relação à amostra 1 não seria, à partida, esperado. O enorme aumento no tamanho de grão deveria induzir uma diminuição bastante acentuada do valor da dureza. No entanto, este efeito é contrariado pelo aumento de dimensões das maclas e o resultado final é um balanço entre estes dois efeitos. Para as amostras 3 e 4a, o aumento de dureza observado pode estar relacionado com o aumento da rugosidade superficial que, de acordo com Aicheler e colaboradores (2010 e 2011), induz um aumento de dureza.

A zona com óxidos da amostra com maior tempo de vida, a amostra 4b, exhibe um valor de dureza notoriamente elevado. Este é claramente devido à presença de material cerâmico (óxidos de cobre) na superfície e o valor medido é normal para a dureza deste tipo de materiais.

3.5.2. Módulo de elasticidade

A Tabela 3.11 apresenta os resultados obtidos pelo teste de vibração para o módulo de elasticidade.

Tabela 3.11. Módulo de elasticidade determinado pelo método de vibração.

Amostra	E (GPa)
0	103,9
1	103,9
2	96,1
3	96,1
4	95,6

De acordo com estes dados, a grande variação do módulo de elasticidade é registada entre os valores das amostras 0 e 1 para as restantes. Com efeito, considerando o tamanho de grão muito maior das amostras 2, 3 e 4, em relação às superfícies 0 e 1, esta variação é perfeitamente justificada. Com efeito, o menor tamanho de grão induz um aumento da resistência à deformação devido à maior fração que a fronteira de grão ocupa no material. De acordo com o referido anteriormente, estes locais funcionam como inibidores das deslocações interplanares, conferindo, por isso um maior módulo de elasticidade. Já as restantes superfícies, por apresentarem tamanho de grão maior, e, conseqüentemente, menor fração relativa de fronteiras de grão, apresentam uma maior facilidade de deformação.

3.5.3. Tensão de cedência

Os metais policristalinos convencionais seguem uma relação empírica que expressa a resistência destes materiais em função do seu tamanho de grão. Esta relação, que se baseia na capacidade que as fronteiras de grão têm de deter a movimentação de deslocações [Hansen (2004)], é designada por relação Hall-Petch e é dada pela equação (3.6),

$$\sigma(d) = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3.6)$$

na qual d representa o tamanho de grão, $\sigma(d)$ corresponde à tensão de cedência em função do tamanho de grão, σ_0 é a tensão de cedência para uma estrutura monocristalina ou para o material com tamanho de grão muito grande, k é a constante de Hall-Petch e é uma constante do material.

No caso do cobre puro, de acordo com Smith (1986), as constantes a utilizar para a equação de Hall-Petch são as seguintes:

$$k = 0,112 \text{ MN/m}^{3/2}$$

$$\sigma_0 = 25 \text{ MPa}$$

Os valores da tensão de cedência, calculados pela relação de Hall-Petch, estão sumariados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12. Tensão de cedência do cobre das saias das câmaras de combustão

Amostra	$\sigma(d)$ (MPa)
0	1174
1	995
2	214
3	235
4	218

Estes resultados, conforme o esperado, também exibem uma forte variação do valor de tensão de cedência entre as superfícies 0 e 1 e as restantes. Considerando que os valores da tensão de cedência foram calculados a partir da relação de Hall-Petch, é de todo justificável a variação observada.

Convém ressaltar que os resultados desta lei empírica são aproximações, uma vez que a tensão de cedência de um material depende de vários fatores além do tamanho de grão que estão contidos nos parâmetros σ_0 e k , que são obtidos experimentalmente, pelo que os valores tabelados podem nem sempre estar totalmente ajustados à realidade do material em estudo [Hansen (2004)]. Para além deste facto, não foi tido em consideração que as amostras 3 e 4 não são constituídas apenas por cobre, dado que nas suas superfícies existem óxidos e outros compostos devido à corrosão provocada pelo funcionamento. Por estes motivos, o propósito deste cálculo foi o de evidenciar a influência que o tamanho de grão pode ter na resistência mecânica do material.

CONCLUSÕES

O estudo realizado sobre a caracterização do cobre, que constitui as câmaras de combustão de esquentadores, ao longo do seu ciclo de vida permitiu retirar algumas conclusões, a saber:

1. Ao longo ciclo de vida de uma câmara de combustão, os processos que provocam alterações mais significativas a nível microestrutural são o estágio em forno a 800° C, durante aproximadamente 45 minutos, e a utilização prolongada do componente que o expõe a fadiga térmica, aqui simulada como uma utilização cíclica de um minuto de funcionamento, no qual o material atinge temperaturas até 180° C, e um minuto de pausa.
2. O estágio em forno provoca um crescimento substancial do tamanho de grão das amostras e de maclas de recozimento. Após esse processo observa-se uma diminuição do módulo de elasticidade, em conformidade com o crescimento do grão. É sugerido, de acordo com a relação de Hall-Petch, que este crescimento resulte igualmente na diminuição da tensão de cedência.
3. A estrutura cristalina do cobre na fase de conclusão de fabrico da câmara de combustão, na qual o componente tem 0 horas de funcionamento e está preparado para uma vida de trabalho sujeito a fadiga térmica, apresenta uma orientação preferencial segundo a direção [110]. Esta é a orientação mais propícia à degradação superficial provocada por fadiga térmica que, efetivamente, ocorre.
4. Nenhuma das superfícies estudadas apresentou o plano de maior densidade atômica (111) como o de maior intensidade. O predomínio de planos menos compactos, nos quais a difusão de espécies oxidantes é facilitada, promove a oxidação devido ao funcionamento a elevadas temperaturas.
5. A observação do destacamento de camadas de material oxidado sugere que estas não são aderentes ao material, o que é prejudicial ao componente, dado que sucessiva oxidação e descolamento desgasta o material, diminuindo o tempo de vida.
6. A análise química elementar efetuada sugere que, durante o funcionamento da câmara de combustão, os elementos que reagem maioritariamente com o cobre

provocando oxidação são o oxigénio, o enxofre e o cloro oriundos dos gases de combustão.

O tempo reservado à elaboração de uma dissertação de mestrado e o limitado espaço disponível para a sua escrita não possibilitam um estudo mais extensivo que aquele aqui apresentado. Contudo, seria interessante futuramente complementar-se este estudo com uma análise mais ampla e detalhada das propriedades mecânicas do material, nomeadamente, obter informação que permita traçar as curvas de tensão deformação e de fadiga do material nas mesmas etapas que foram aqui estudadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agbessi, K., Saintier, N., Thierry, PL. (2016), “Microstructure-based study of the crack initiation mechanisms in pure copper under high cycle multiaxial fatigue loading conditions”, *Structural Integrity Procedia* 00 (2016) 3210-3217
- Aicheler, M., Sgobba, S., Arnau-Izquierdo, G., Taborelli, M., Calatroni, S., Neupert, H. e Wuensch, W. (2010), “Evolution of surface topography in dependence on the grain orientation during surface thermal fatigue of polycrystalline copper”, *International Journal of Fatigue* 33 (2011), pp. 396–402.
- Aicheler, M., (2011), “Thermal fatigue of polycrystalline copper in clic accelerating structures: surface roughening and hardening as a function of grain orientation”, CERN, Geneva, Switzerland.
- Asphahani A.I., Silence, W. L., “Pitting Corrosion”, em *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, Vol. 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 236–239, 2003
- Bradford, Samuel A. (1987), “Fundamentals of Corrosion in Gases”, *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection*, Vol. 13A, ASM Handbook, ASM International, pp. 87–90, 2003
- British Geological Survey (2007), “Copper”, Minerals UK, June 2007
- Brown, T. J., Idoine, N. E., Raycraft, E. R., Shaw, R. A., Deady, E. A., Ripplingale, J., Bide, T., Wrighton, C. E. e Rodley, J. (2014), “World Mineral Production 2008-12”, British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.
- E 1876 (2001), “Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration”, ASTM International, United States
- Feng, Z., Marks, C. R., Barkatt, A. (2003), “Oxidation-Rate Excursions during the Oxidation of Copper in Gaseous Environments at Moderate Temperatures”, *Oxidation of Metals*, Vol. 60, Nos. 5/6, December 2003
- Hansen, N. (2004), “Hall–Petch relation and boundary strengthening”, *Scripta Materialia* 51 (2004), pp. 801–806
- International Copper Association Inc. – Copper Alliance, “Copper in Ancient Times: The Sumerians and Chaldeans”. Acedido em 16 de Março de 2017 em <https://www.copper.org/education/history/60centuries/ancient/thesumerians.html>
- International Copper Association Latin America – Copper Alliance, “Aplicações – Instalações elétricas”. Acedido em 23 de Março de 2017 em <http://procobre.org/pt/aplicacoes/instalacoes-eletricas/>
- Lee, SK., Hsu, HC., Tuan, WH. (2015), “Oxidation Behavior of Copper at a Temperature below 300 °C and the Methodology for Passivation”, *Materials Research*. 2016; 19(1): 51-56

- Lejcek, P. (2010), "Grain Boundary Segregation in Metals", Springer Series in Materials Science, Volume 136, Springer Berlin Heidelberg
- Li, R.H., Zhang, P., Zhang, Z.F. (2012), "Fatigue cracking and fracture behaviors of coarsened-grained copper under cyclic tension-compression and torsion loadings", *Materials Science & Engineering A* 574 (2013), pp. 113-122.
- Lukáš, P., "Fatigue Crack Nucleation and Microstructure", em: *Fatigue and Fracture*, Vol. 19, *Metals Handbook*, ASM International, pp. 96 – 109, 1996
- Masterton, W.L., Slowinski, E.J., and Stanitski, C.L., "Chemical Principles", Saunders College Publishing, 1985.
- Materials and Engineering Research Institute, Sheffield Hallam University, "Infinite Focus Microscope (IFM)". Acedido em 13 de Junho de 2017, no website da Sheffield Hallam University em: <https://www.shu.ac.uk/research/specialisms/materials-and-engineering-research-institute/facilities/infinite-focus-microscope>
- Mughrabi, H. (2013), "Damage Mechanisms and Fatigue Lives: From the Low to the Very High Cycle Regime", *Procedia Engineering* 55 (2013), pp. 636 – 64
- Mughrabi H. (2015), "Microstructural mechanisms of cyclic deformation, fatigue crack initiation and early crack growth", *Phil. Trans. R. Soc. A* 373: 20140132, Acedido a 24 de junho de 2017 em: <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2014.0132>
- National Institute of Standards and Technology (2016), "Copper". Acedido em 17 de Abril de 2017 em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7440508&Units=SI>
- NPL (2000), "Bimetallic Corrosion – Guides to good practice in corrosion control", NPL – National Physical Laboratory, UK Crown
- Pritzkau, D. P. (2001), "RF Pulsed Heating", Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Department of Applied Physics, Stanford University.
- Rottenfusser, R., Drago, T. e Davidson, M. W., "Infinity Optical System Basics". Acedido em 13 de Junho de 2017, no website da Zeiss, em: <https://www.zeiss.com/microscopy/us/solutions/reference/all-tutorials/basic-microscopy/infinity-optical-system-basics.html>
- Royal Society of Chemistry, "Copper". Acedido em 17 de Abril de 2017 em: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/29/copper>
- Sehitoglu, H., (ano), "Thermal and Thermomechanical Fatigue of Structural Alloysem ASM Handbook Fatigue and Fracture, ASM International, 1996.
- Simon, N.J., Drexler, E. S., Reed, R. P. (1992), "Properties of Copper and Copper Alloys at Cryogenic Temperatures", National Institute of Standards and Technology, Monograph 177, United States Department of Commerce.
- Smallman, R. E., Bishop, R. J., "Metals and Materials: Science, processes, applications", Butterworth-Heinemann, 1995

- Smith, William F.; Hashemi, Javad (2006), *Foundations of Materials Science and Engineering* (4th ed.), McGraw-Hill. P 243 e 242
- Suryanarayana, C., Norton, M. Grant, “X-Ray Diffraction, a practical approach”, Plenum Press, Nova Iorque, 1998
- Taylor Hobson, “Cut-offs and the Measurement of Surface Roughness”, acessado em 25 de Julho de 2017 no website da Taylor Hobson em: http://www.taylorhobsonserviceusa.com/uploads/2/5/7/5/25756172/cut-offs_and_the_measurement_of_surface_roughness.pdf
- Trochidis, A., Douka, E., Polyzos, B. (1999), “Formation and evolution of persistent slip bands in metal”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000), pp. 1761-1775
- Union Gas, “Chemical Composition of Natural Gas”, acessado em 23 de Abril de 2017 em: <https://www.uniongas.com/about-us/about-natural-gas/chemical-composition-of-natural-gas>
- Zhang, Z.F., Wang, Z.G. (2002), “Dependence of intergranular fatigue cracking on the interactions of persistente slip bands with grain boundaries”, *Acta Materialia* 51 (2003), pp. 347-364.
- Zhang, P., Li, S.X., Zhang, Z.F. (2011) “General relationship between strength and hardness”, *Materials Science and Engineering A* 529 (2011) pp. 62–73
- Zhang, Z.F., Wang, Z.G. (2008), “Grain boundary effects on cyclic deformation and fatigue damage”, *Progress in Materials Science* 53 (2008) pp. 1025–1099

ANEXOS

ANEXO A – Fichas ICDD

Name and formula

Reference code:	01-085-1326
Mineral name:	Copper
ICSD name:	Copper
Empirical formula:	Cu
Chemical formula:	Cu

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.6150
b (Å):	3.6150
c (Å):	3.6150
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	8.93
Measured density (g/cm ³):	8.96
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	47.24
Z:	4.00
RIR:	8.86

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Modelled additional pattern
Quality:	Calculated (C)

Comments

Additional pattern:	See PDF 4-836.
ICSD collection code:	064699
Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing.

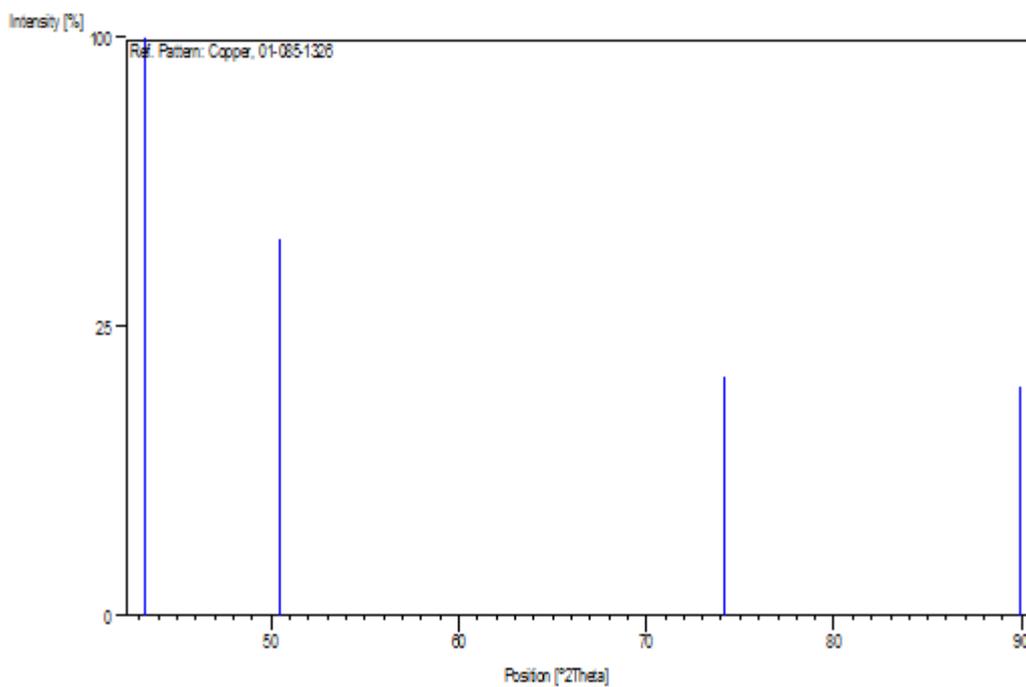
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
 Structure: Swanson, H.E., Tatge, E., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 359, 1, (1953)*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	1	1	2.08712	43.317	100.0
2	2	0	0	1.80750	50.449	42.7
3	2	2	0	1.27810	74.126	17.1
4	3	1	1	1.08996	89.938	15.6

Stick Pattern



Name and formula

Reference code:	00-003-0892
Mineral name:	Cuprite
PDF index name:	Copper Oxide
Empirical formula:	Cu ₂ O
Chemical formula:	Cu ₂ +1O

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
a (Å):	4.2600
b (Å):	4.2600
c (Å):	4.2600
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	77.31
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic
Quality:	Doubtful (O)

Comments

Deleted by:	Deleted by NBS.
-------------	-----------------

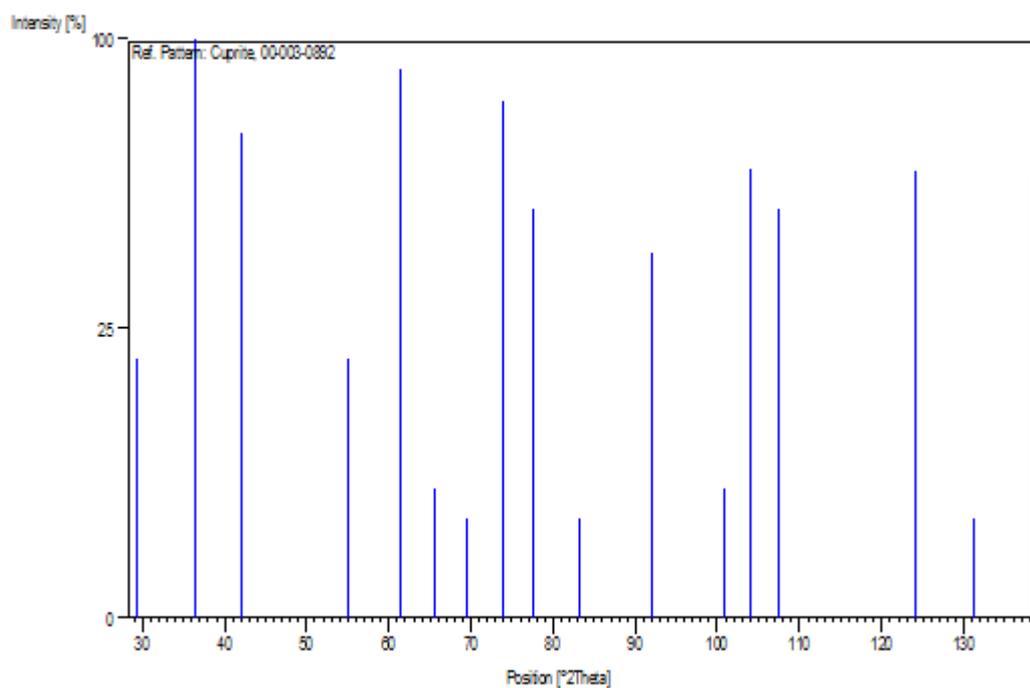
References

Primary reference:	Niggli., <i>Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.</i> , 57 , 254, (1922)
--------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.04000	29.356	20.0
2	1	1	1	2.46000	36.496	100.0
3	2	0	0	2.14000	42.195	70.0
4				1.67000	54.937	20.0
5	2	2	0	1.51000	61.345	90.0
6	3	0	0	1.42000	65.703	5.0
7	3	1	0	1.35000	69.583	3.0
8	3	1	1	1.28000	73.997	80.0
9	2	2	2	1.23000	77.549	50.0
10				1.16000	83.219	3.0
11				1.07000	92.094	40.0
12				1.00000	100.762	5.0
13	3	3	1	0.97800	103.929	60.0
14	4	2	0	0.95500	107.530	50.0
15				0.87200	124.104	60.0
16				0.84600	131.155	3.0
17				0.82400	138.401	60.0

Stick Pattern



ANEXO B – Composição do gás natural

Tabela An.1. Composição do gás natural da *Union Gas*

Componente	Análise típica [mole %]	Gama de valores [mole %]
Metano	95.0	87.0 - 97.0
Etano	3.2	1.5 - 7.0
Propano	0.2	0.1 - 1.5
iso - Butano	0.03	0.01 - 0.3
normal - Butano	0.03	0.01 - 0.3
iso - Pentano	0.01	Vestígios - 0.04
normal - Pentano	0.01	Vestígios - 0.04
Hexano	0.01	Vestígios - 0.06
Azoto	1.0	0.2 - 5.5
Dióxido de carbono	0.5	0.1 - 1.0
Oxigénio	0.02	0.01 - 0.1
Hidrogénio	Vestígios	Vestígios - 0.02

A Tabela An.1 foi retirada do site da *Union Gas*, um fornecedor de gás natural dos Estados Unidos da América. De acordo com o site da empresa, a quantidade de enxofre típica no gás é de 5,5 mg/m³.

APÊNDICES

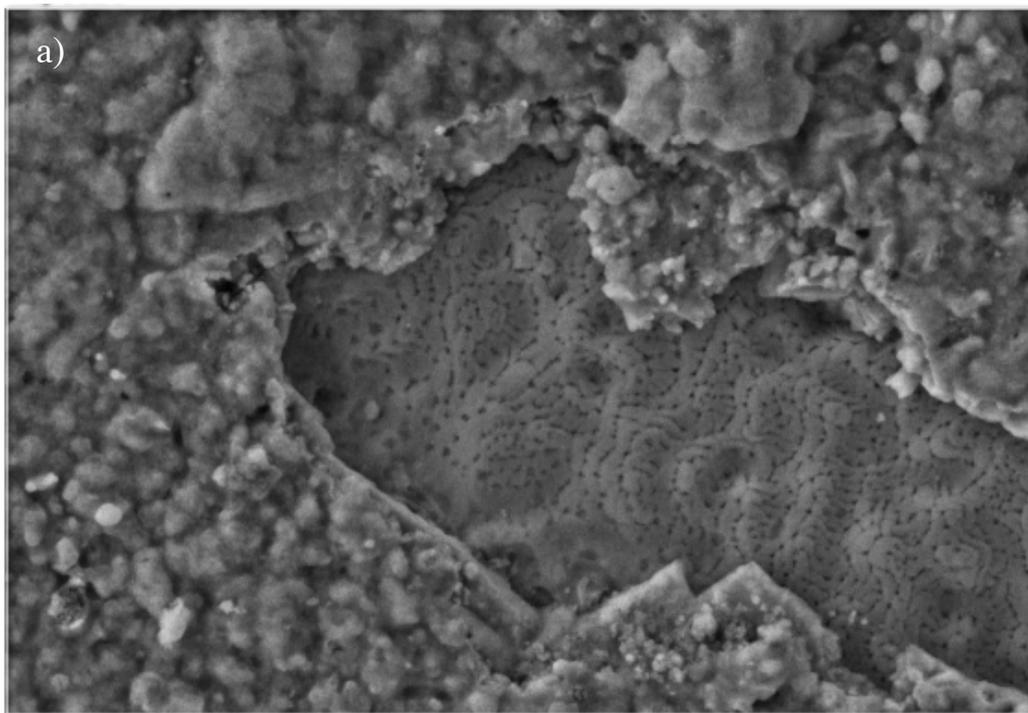
APÊNDICE A – Câmara de combustão



Figura A.1. Exemplar das câmara de combustão caracterizadas.

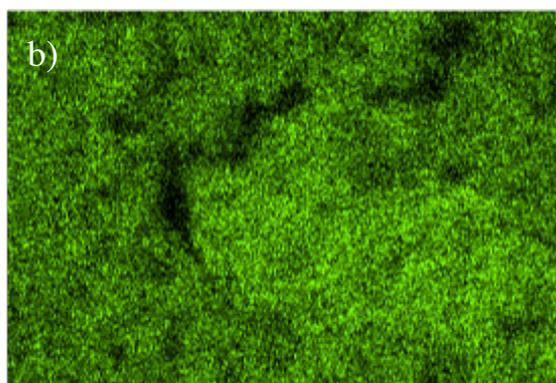
APÊNDICE B – Mapas de EDS

A Figura B.1 e a Figura B.2 correspondem, respectivamente, aos mapas de EDS das amostra 3 e 4.



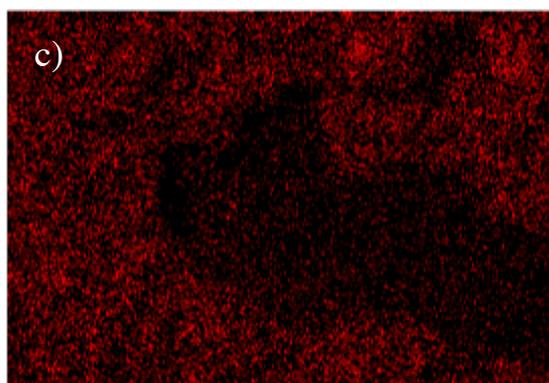
5µm

Cu L α 1_2



5µm

O K α 1



5µm

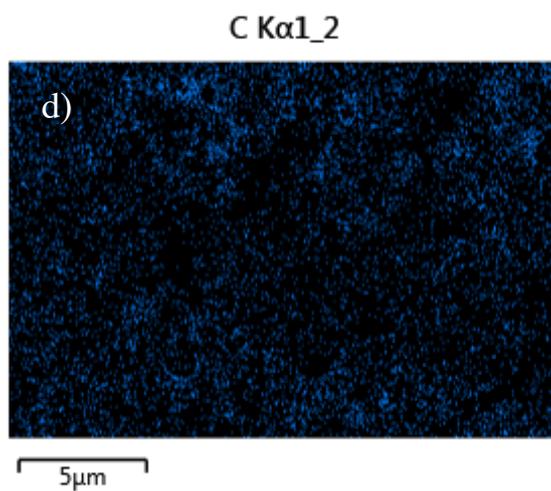
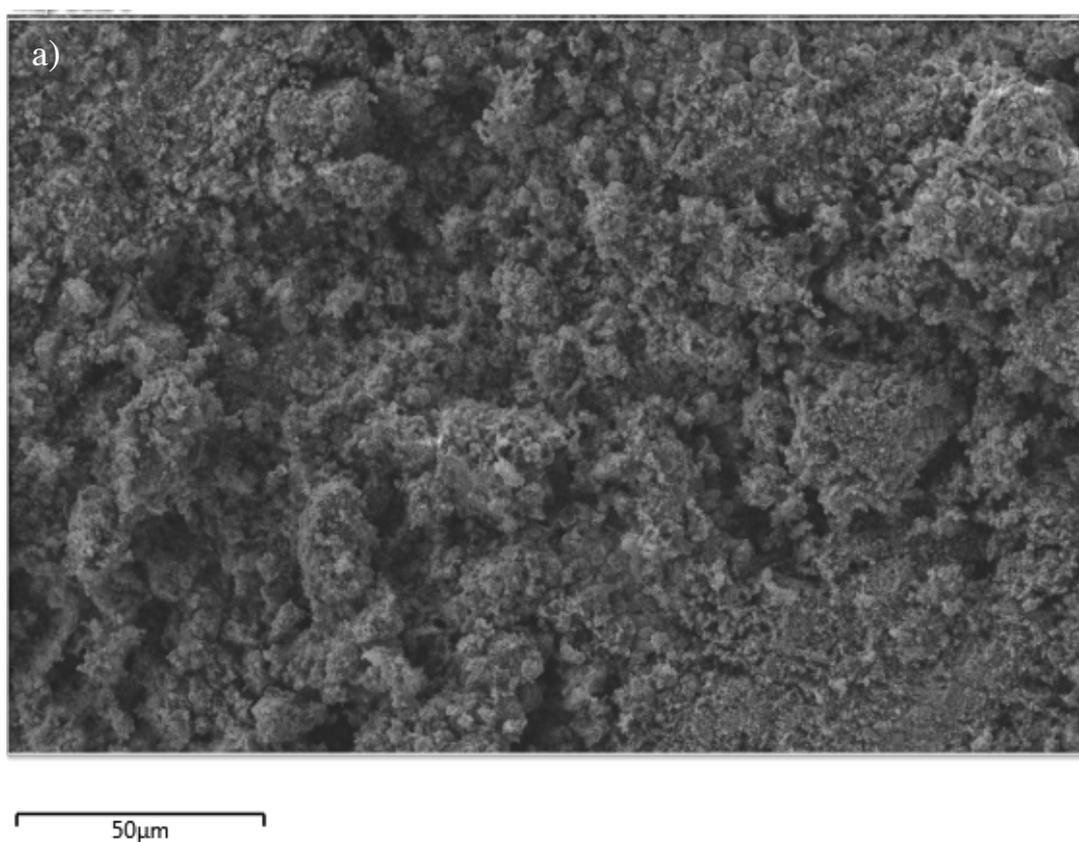
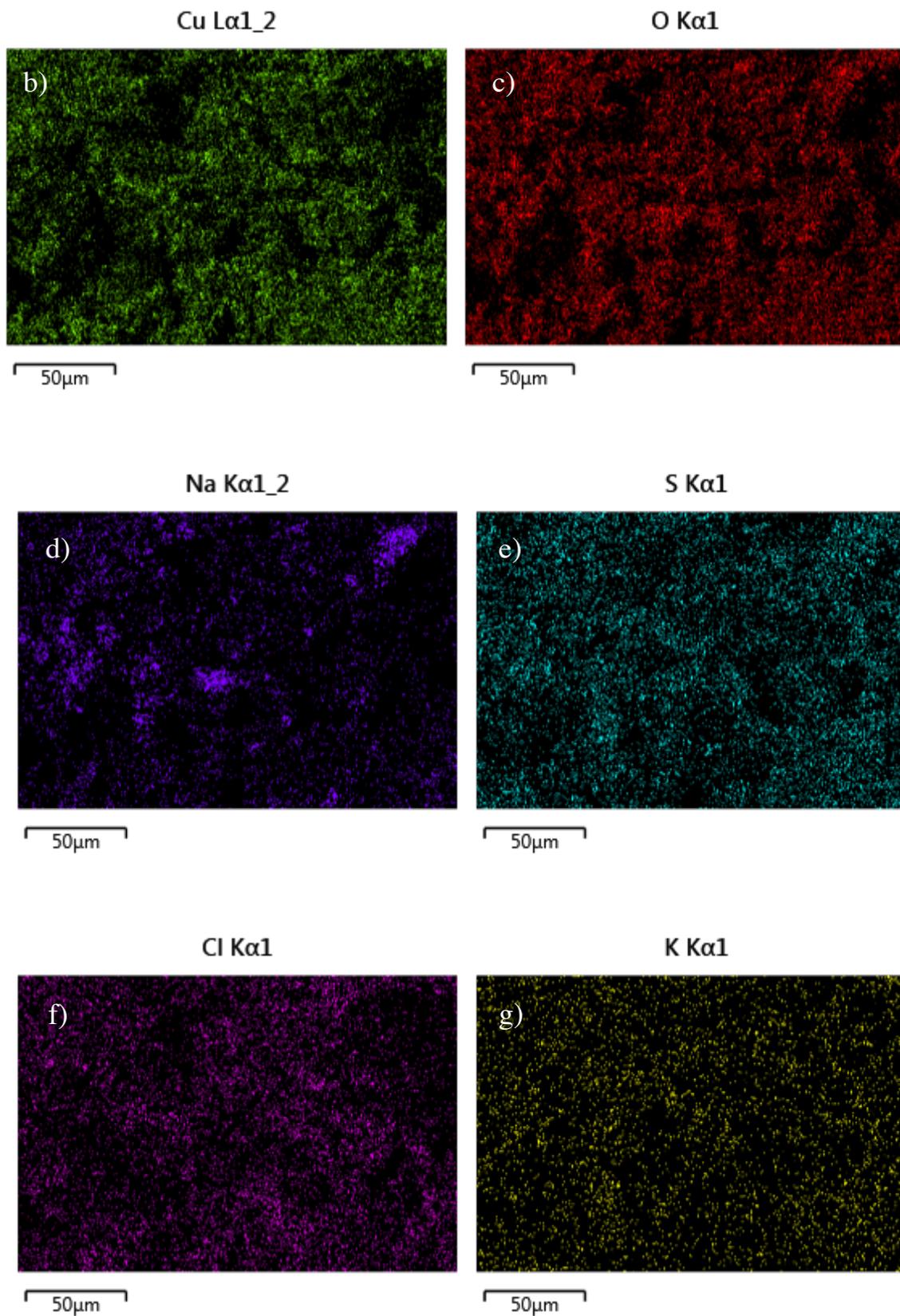


Figura B.1 Mapas de distribuição elemental da amostra 3: a) área analisada; distribuição de b)Cu, c)O e d)C.





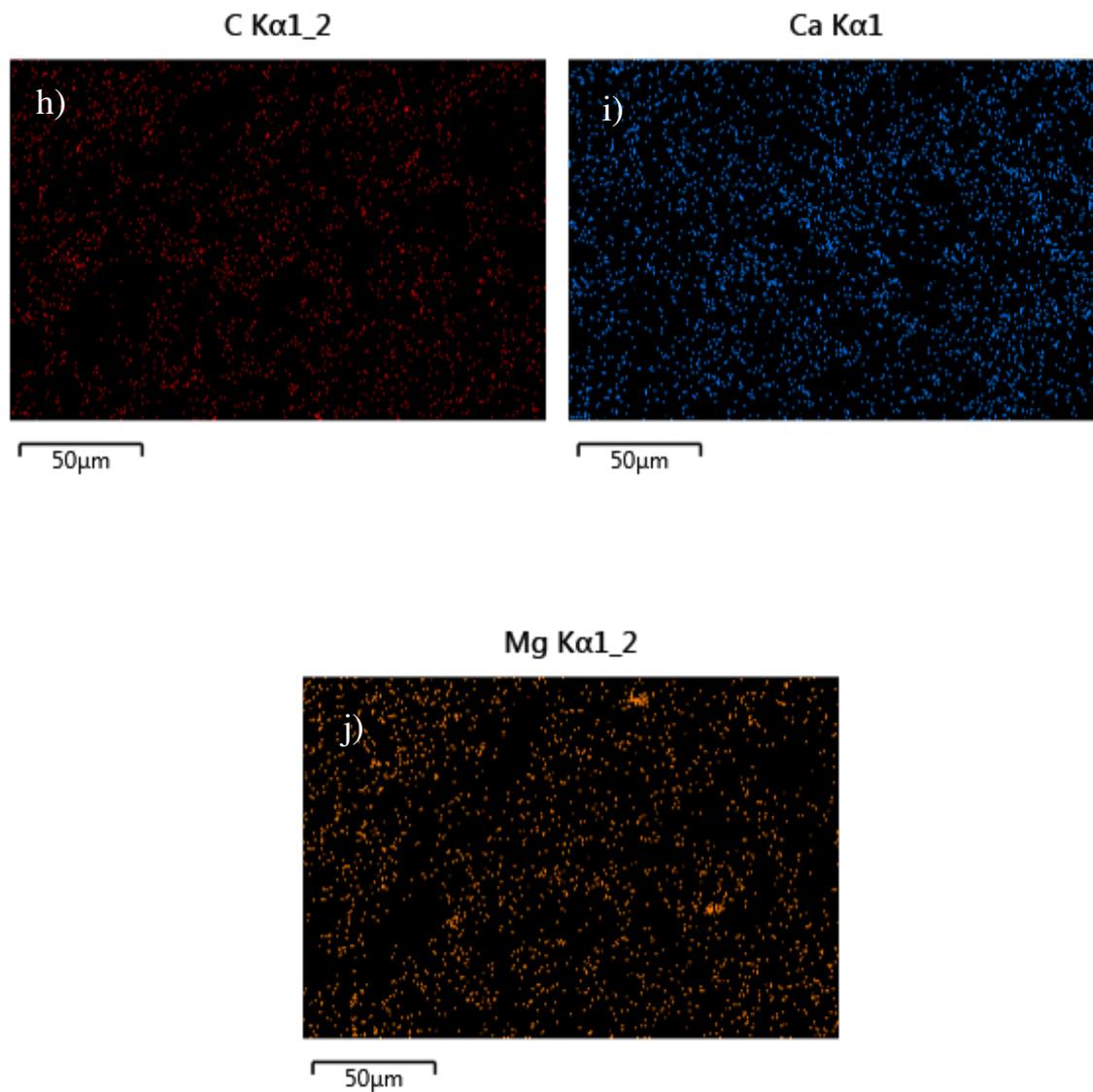


Figura B.2. Mapas de distribuição elementar da superfície da amostra 4: a) área analisada; distribuição de b) Cu, c) O, d) Na, e) S, f) Cl, g) K, h) C, i) Ca e de j) Mg.

APÊNDICE C – Produtos da combustão de metano

C	CH	CH ₂	CH ₃	CH ₂ OH
CH ₃ O	CH ₄	CH ₃ OH	CN	CNN
COOH	C ₂	C ₂ H	CHCO, ketyl	C ₂ H ₂ , vinylidene
C ₂ H ₂ , acetylene	CH ₂ CO, ketene	C ₂ H ₃ , vinyl	CH ₃ CN	CH ₃ CO, acetyl
C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O, ethylene-o	CH ₃ CHO, ethanal	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅
C ₂ H ₆	CH ₃ N ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OCH ₃	CCN
CNC	C ₂ N ₂	C ₂ O	C ₃	C ₃ H ₃ , propargyl
C ₃ H ₄ , allene	C ₃ H ₄ , propyne	C ₃ H ₄ , cyclo-	C ₃ H ₅ , allyl	C ₃ H ₆ , propylene
C ₃ H ₆ , cyclo-	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₇ , n-propyl	C ₃ H ₇ , i-propyl	C ₃ H ₈
C ₃ H ₈ O, 1propanol	C ₃ H ₈ O, 2propanol	C ₃ O ₂	C ₄	C ₄ H ₂
C ₄ H ₄ , 1,3-cyclo-	C ₄ H ₆ , butadiene	C ₄ H ₆ , 1-butyne	C ₄ H ₆ , 2-butyne	C ₄ H ₆ , cyclo-
C ₄ H ₈ , 1-butene	C ₄ H ₈ , cis-2-buten	C ₄ H ₈ , tr-2-butene	C ₄ H ₈ , isobutene	C ₄ H ₈ , cyclo-
(CH ₃ COOH) ₂	C ₄ H ₉ , n-butyl	C ₄ H ₉ , i-butyl	C ₄ H ₉ , s-butyl	C ₄ H ₉ , t-butyl
C ₄ H ₁₀ , isobutane	C ₄ H ₁₀ , n-butane	C ₄ N ₂	C ₅	C ₅ H ₆ , 1,3-cyclo-
C ₅ H ₈ , cyclo-	C ₅ H ₁₀ , 1-pentene	C ₅ H ₁₀ , cyclo-	C ₅ H ₁₁ , pentyl	C ₅ H ₁₁ , t-pentyl
C ₅ H ₁₂ , n-pentane	C ₅ H ₁₂ , i-pentane	CH ₃ C(CH ₃) ₂ CH ₃	C ₆ H ₂	C ₆ H ₅ , phenyl
C ₆ H ₅ O, phenoxy	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ OH, phenol	C ₆ H ₁₀ , cyclo-	C ₆ H ₁₂ , 1-hexene
C ₆ H ₁₂ , cyclo-	C ₆ H ₁₃ , n-hexyl	C ₆ H ₁₄ , n-hexane	C ₇ H ₇ , benzyl	C ₇ H ₈
C ₇ H ₈ O, cresol-mx	C ₇ H ₁₄ , 1-heptene	C ₇ H ₁₅ , n-heptyl	C ₇ H ₁₆ , 2-methylh	C ₇ H ₁₆ , n-heptane
C ₈ H ₈ , styrene	C ₈ H ₁₀ , ethylbenz	C ₈ H ₁₆ , 1-octene	C ₈ H ₁₇ , n-octyl	C ₈ H ₁₈ , n-octane
C ₈ H ₁₈ , isooctane	C ₉ H ₁₉ , n-nonyl	C ₁₀ H ₈ , naphthale	C ₁₀ H ₂₁ , n-decyl	C ₁₂ H ₉ , o-bipheny
C ₁₂ H ₁₀ , biphenyl	HCN	HCO	HCCN	HNC
HNCO	HNO	HNO ₂	HNO ₃	HO ₂
HCHO, formaldehy	HCOOH	H ₂ O ₂	(HCOOH) ₂	N
NCO	NH	NH ₂	NH ₃	NH ₂ OH
NO ₂	NO ₃	NCN	N ₂ H ₂	NH ₂ NO ₂
N ₂ H ₄	N ₂ O	N ₂ O ₃	N ₂ O ₄	N ₂ O ₅
N ₃	N ₃ H	O ₃	C(gr)	H ₂ O(s)

Figura C.1. Produtos de combustão do metano com frações molares inferiores a 5×10^6 .

APÊNDICE D – Dados complementares de rugosidade

A Tabela D.1 e Tabela D.2 expõem qual a área analisada das amostras e o comprimento de amostragem (L_c), que corresponde também ao maior comprimento de onda da amostra, utilizado como filtro para anular o efeito da ondulação.

Tabela D.1. Área de análise e comprimento de amostragem das amostras antes de ataque químico.

	Lc [μm]	Largura [μm]	Comprimento [μm]
Amostra 0	29,06	145,41	110,31
Amostra 1	29,06	145,41	110,31
Amostra 2	77,50	387,60	282,58
Amostra 3	262,18	1.294,40	1.312,40
Amostra 4	393,08	1.965,90	1.445,70

Tabela D.2. Área de análise e comprimento de amostragem das amostras após ataque químico.

	Lc [μm]	Largura [μm]	Comprimento [μm]
Amostra 0	29,06	145,32	110,22
Amostra 1	29,06	145,41	110,31
Amostra 2	101,59	508,03	366,2
Amostra 3	308,76	1.544,20	1.310,30
Amostra 4	393,7	1.969,40	1.899,20

Os valores crescentes de L_c revelam que há um aumento da ondulação com o número da amostra.

As Figuras D.1 e D.2 contêm os histogramas de rugosidade das amostras com e sem ataque, respetivamente. A Tabela D.1 expõe o número de classes de cada um e a gama de cada uma das classes dos histogramas.

Tabela D.1. Número de classes de cada histograma e respetivo intervalo de valores.

	Sem ataque		Com ataque	
	Nº de classes	Intervalo [nm]	Nº de classes	Intervalo [nm]
Amostra 0	149	5	149	5
Amostra 1	168	5	144	10
Amostra 2	126	50	167	50
Amostra 3	181	50	140	200
Amostra 4	101	1000	143	100

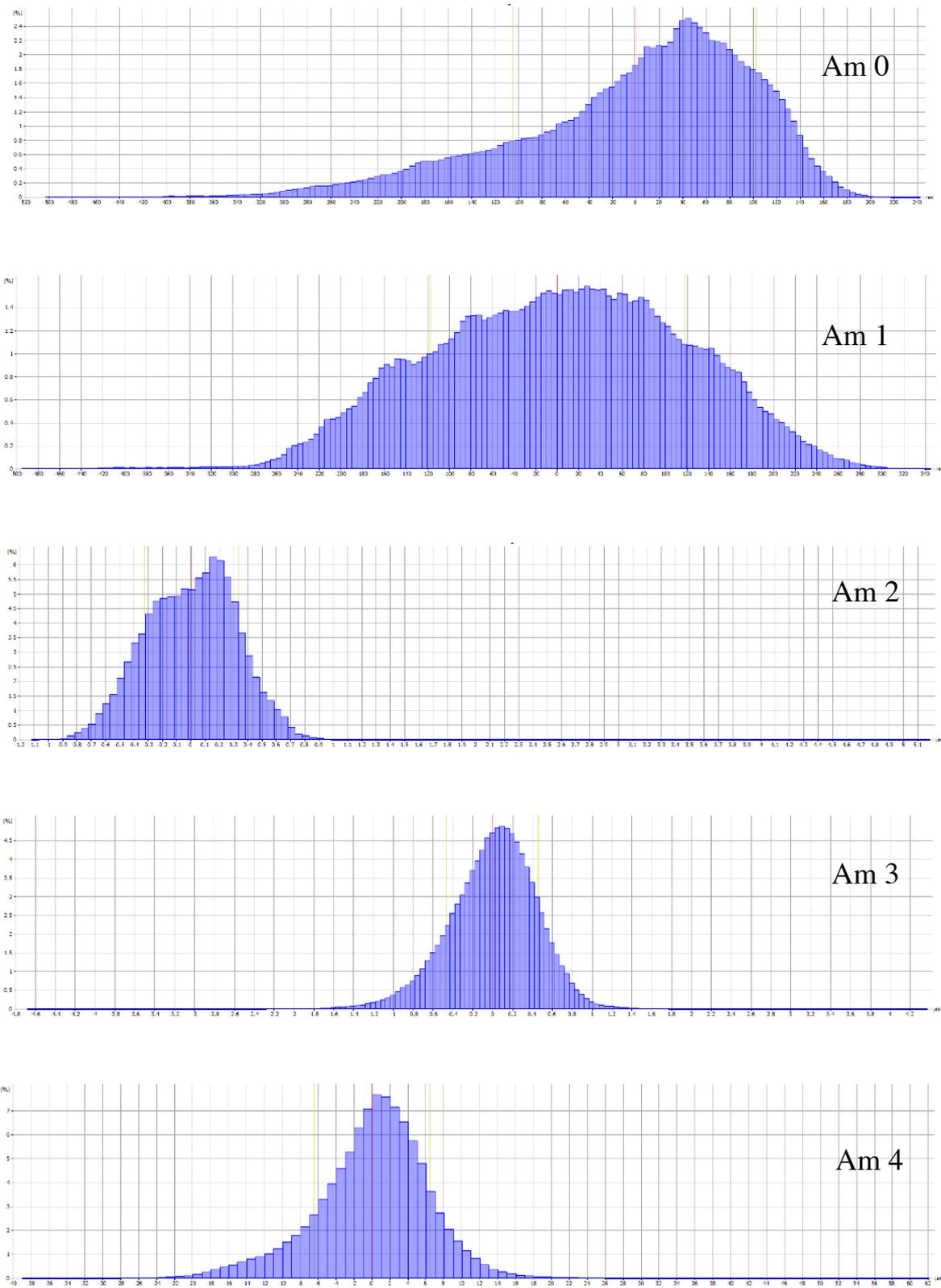


Figura D.1. Histogramas de rugosidade das amostras antes de ataque químico.

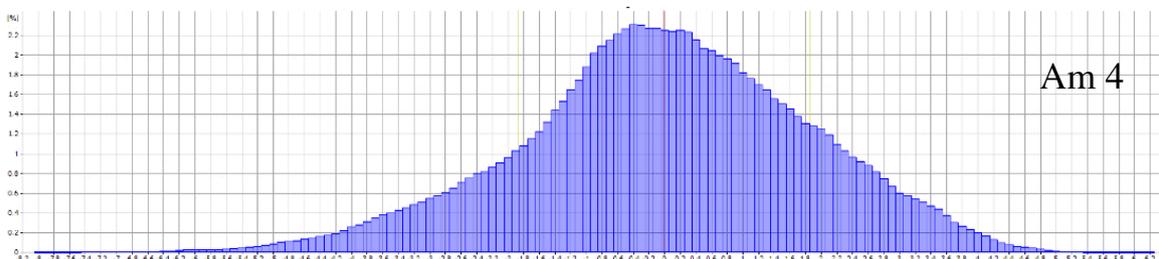
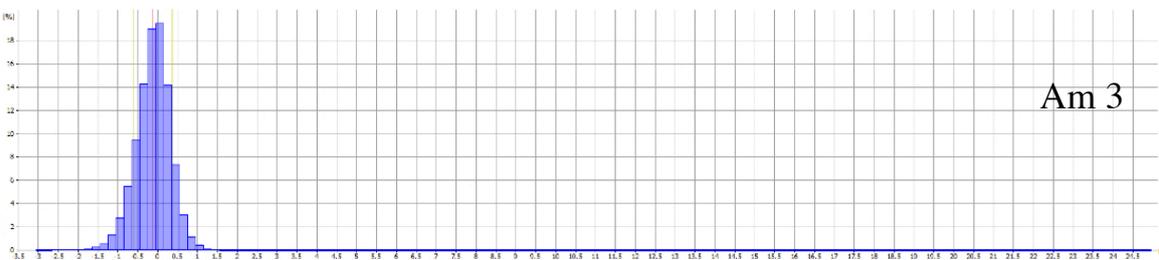
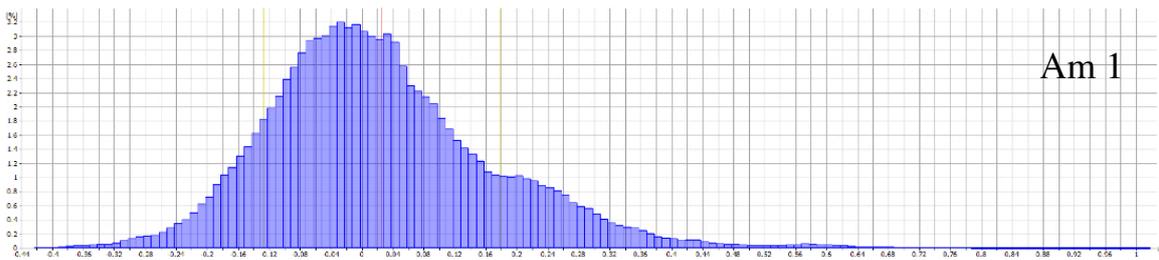
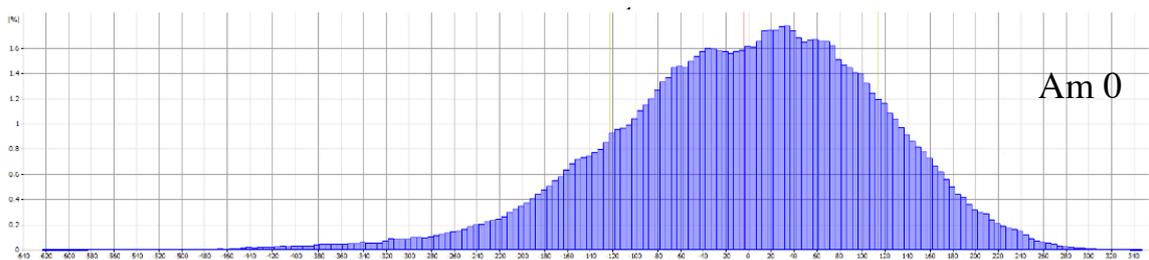


Figura D.2. Histogramas de rugosidade das amostras após ataque químico.

A Tabela D.2 e Tabela D.3 apresentam, respetivamente, dados complementares de rugosidade para as amostras antes e depois do ataque químico. O dados das tabelas dão a altura média do material de núcleo (R_k), a altura média dos picos acima da linha média (R_{pk}) e a profundidade média das depressões abaixo da linha média (R_{vk}). Estes resultados estão em consonância com os apresentados no subcapítulo sobre a rugosidade do material.

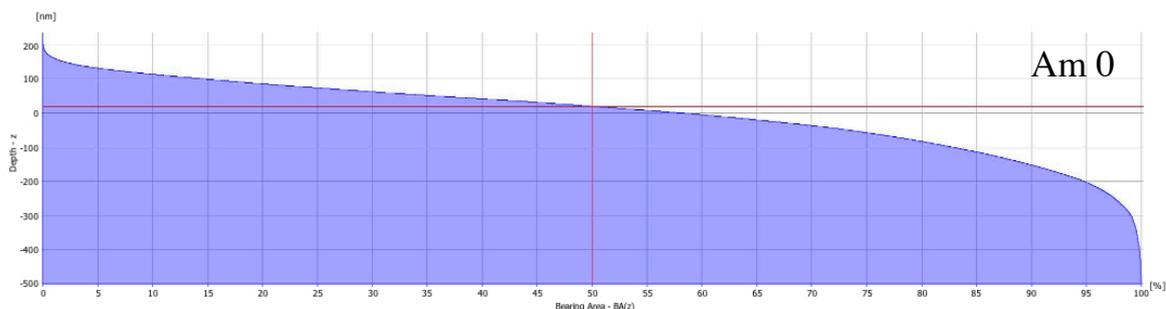
Tabela D.2. R_k , R_{pk} e R_{vk} antes de ataque químico.

	R_k [nm]	R_{pk} [nm]	R_{vk} [nm]
Amostra 0	226,73	36,1	162,5
Amostra 1	333,54	73,7	97,56
Amostra 2	880,83	313,8	262,53
Amostra 3	1080	409,68	619,23
Amostra 4	14000	6680	9450

Tabela D.3. R_k , R_{pk} e R_{vk} após ataque químico.

	R_k [nm]	R_{pk} [nm]	R_{vk} [nm]
Amostra 0	302,27	77,86	152,79
Amostra 1	330,28	229,83	110,25
Amostra 2	786,99	315,55	353,25
Amostra 3	1040	517,7	594,26
Amostra 4	4600	1510	2160

A Figura D.3 e Figura D.4 apresentam as curvas de Firestone-Abbott, respetivamente, para as amostras antes e depois de ataque químico.



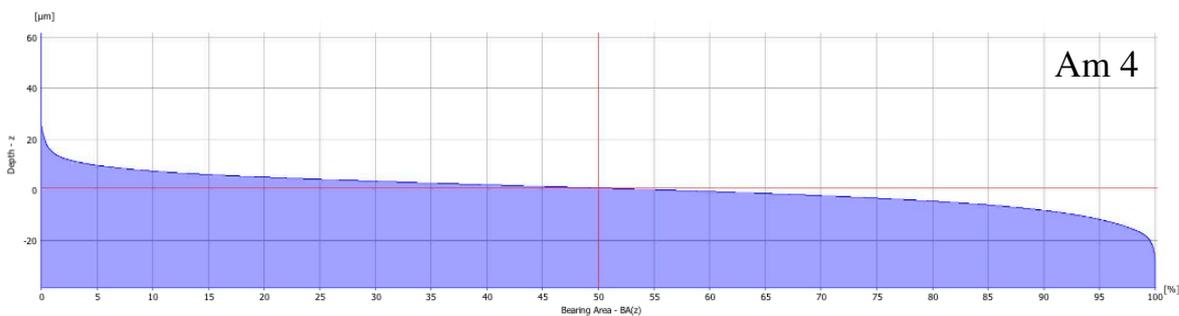
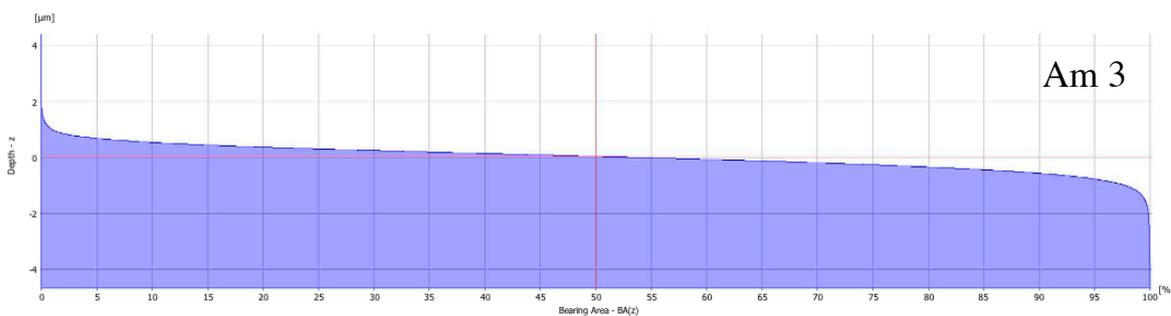
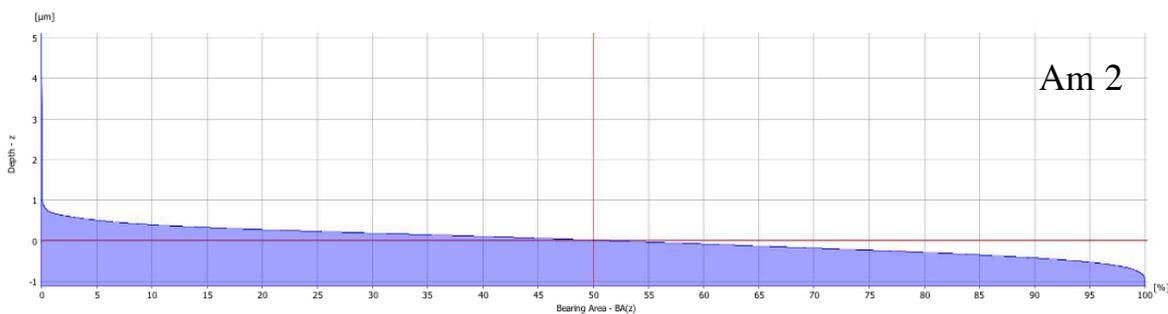
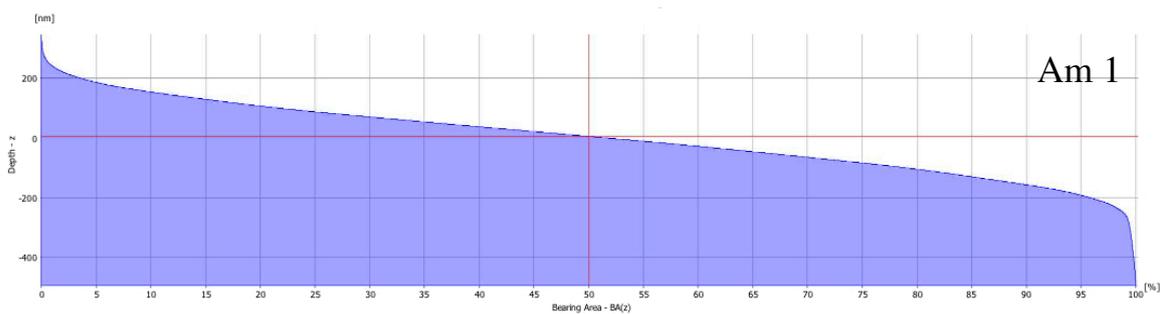
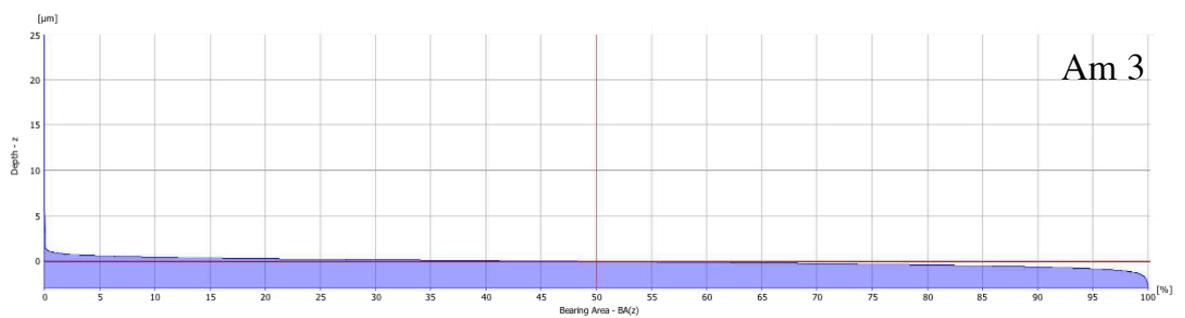
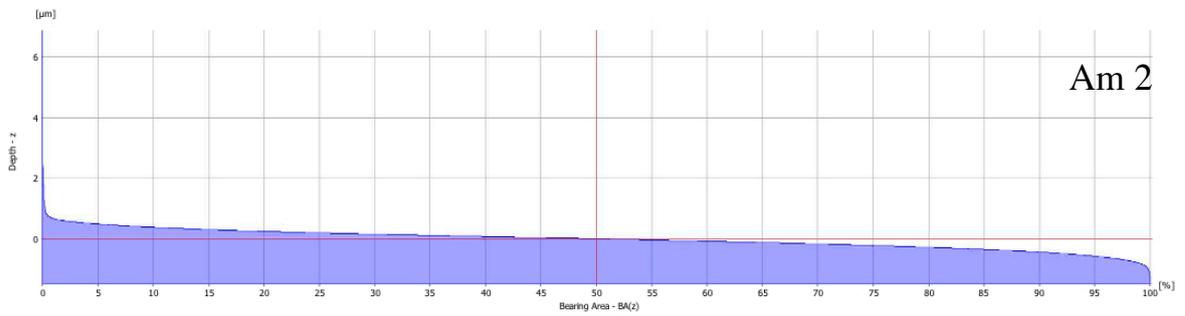
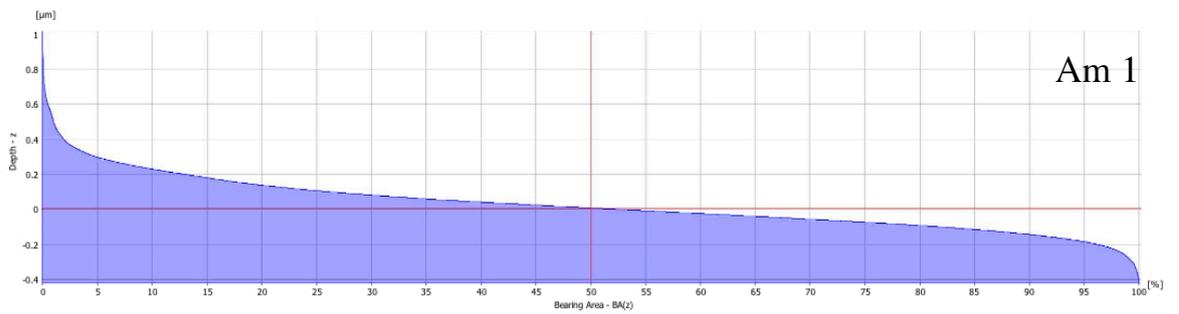
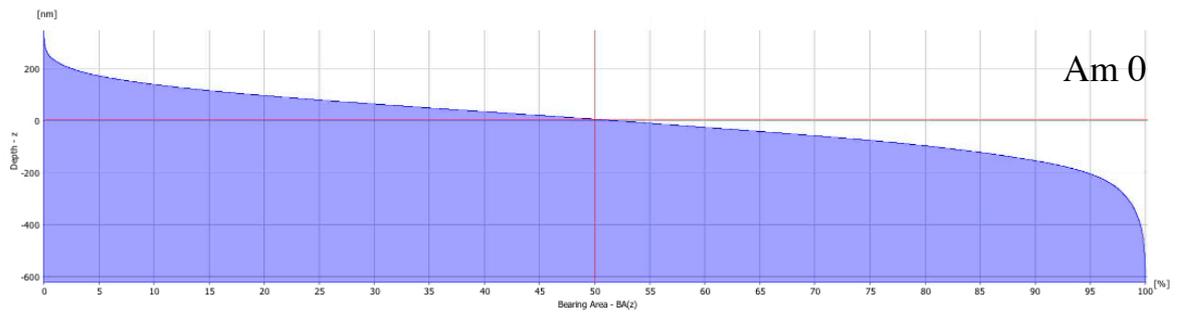


Figura D.3. Curva de Firestone-Abbott das amostras antes de ataque químico.



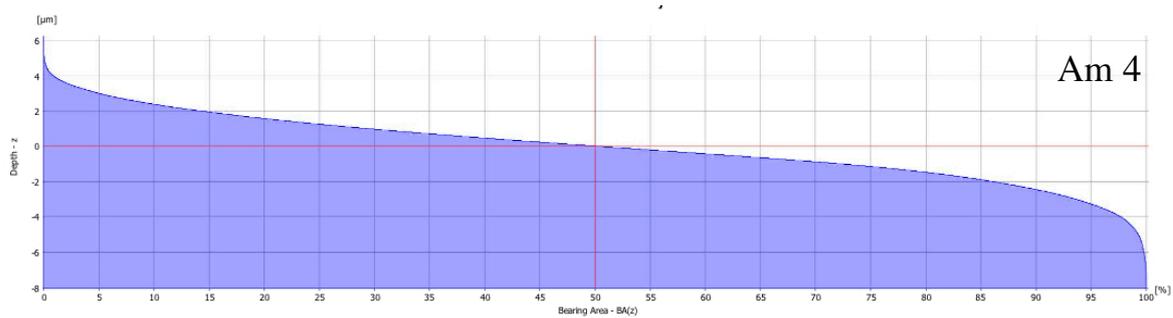


Figura D.4. Curva de Firestone-Abbott das amostras após ataque químico.