

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Física

ESTUDO DA FASE γ NAS LIGAS $Cu_{67}Al_{33}$ E $Ag_{39}Cd_{61}$
FABRICADAS POR MECHANICAL ALLOYING

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do grau de
MESTRE EM FÍSICA

Daniela Menegon Trichês
Florianópolis, Março 1997

ESTUDO DA FASE γ NAS LIGAS $Cu_{67}Al_{33}$ E $Ag_{39}Cd_{61}$
FABRICADAS POR MECHANICAL ALLOYING

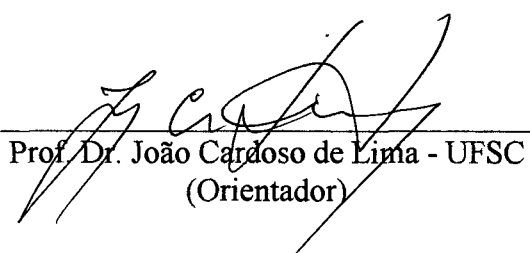
Daniela Menegon Trichês

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

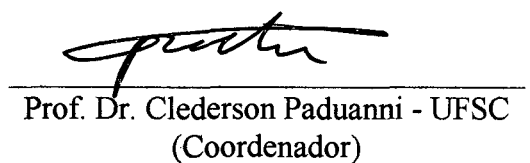
MESTRE EM FÍSICA

especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo

Curso de Pós-Graduação em Física.

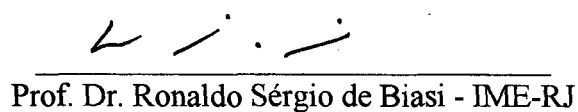


Prof. Dr. João Cardoso de Lima - UFSC
(Orientador)

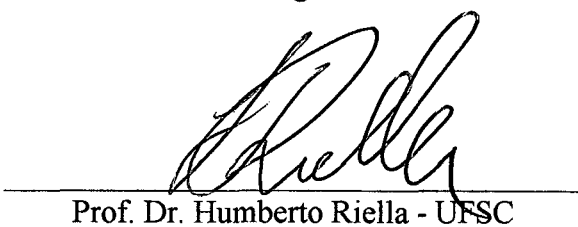


Prof. Dr. Clederson Paduanni - UFSC
(Coordenador)

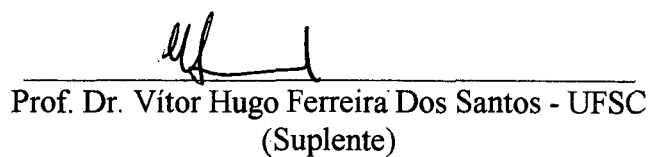
Banca examinadora



Prof. Dr. Ronaldo Sérgio de Biasi - IME-RJ



Prof. Dr. Humberto Riella - UFSC



Prof. Dr. Vítor Hugo Ferreira Dos Santos - UFSC
(Suplente)

Aos meus pais Ranolfo e Paula

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 MECHANICAL ALLOYING	14
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	20
3.1 Equipamentos	21
3.2 Liga $Cu_{67}Al_{33}$	21
3.3 Liga $Ag_{39}Cd_{61}$	22
4 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Cu_{67}Al_{33}$	24
4.1 Resultados e Discussão	25
4.1.1 Amostra como coletada	25
4.1.2 Caracterização Térmica (DSC)	34
4.1.3 Tratamento Térmico	34
4.1.4 Simulação do Padrão de Difração de Raios-X pelo Método de Rietveld	38
5 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Ag_{39}Cd_{61}$	46
5.1 Resultados e Discussão	47
5.1.1 Amostra como coletada	47
5.1.2 Caracterização Térmica (DSC)	53

5.1.3 Tratamento Térmico	54
5.1.4 Simulação do Padrão de Difração de Raios-X pelo Método de Rietveld	61
6 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS	73

AGRADECIMENTOS

Ao meu noivo, por todo carinho e compreensão.

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima, pela orientação e ensinamentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vítor Hugo Ferreira dos Santos e ao Prof. Tarcísio A. Grandi, pelas diversas ajudas durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Édio Müller do Departamento de Física da UFSC e ao técnico Sr. José Otelo Machado do Instituto de Física da URGs, pelas medidas de difração de raios-x.

Ao Departamento de Química da UFSC, pelas medidas de DSC.

Aos professores do curso de Pós-Graduação em Física da UFSC, pelos conhecimentos transmitidos durante as aulas.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

À secretária Sônia, aos amigos Raquel, Sandro, Luíza, Luiz Felipe e aos demais colegas do curso, pelo apoio durante o período de estudo e trabalho.

À Sulesi, pelas lições de vida.

Aos amigos Luizinho, Pedrinho, Jupira, Hermínia, Maria Quitéria, Rei e Meia Noite, que de uma certa forma muito contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

As ligas Cu-Al e Ag-Cd possuem grande importância tecnológica, seja em revestimentos contra corrosão, no caso da liga Cu-Al, seja em dispositivos óptico-eletrônicos, no caso da liga Ag-Cd. A preparação destas ligas por técnicas convencionais apresenta dificuldades devido às grandes diferenças nos pontos de fusão dos elementos. Em trabalhos anteriores, mostramos que esta dificuldade pode ser superada usando a técnica Mechanical Alloying para preparação das ligas. No presente trabalho, as ligas cristalinas $Cu_{67}Al_{33}$ e $Ag_{39}Cd_{61}$ foram produzidas por esta técnica.

Este trabalho é parte de um estudo da fase γ , presente em diversas ligas que podem ser obtidas por Mechanical Alloying, que o nosso grupo vem realizando. Aqui, mostramos que a fase γ presente nas ligas $Cu_{67}Al_{33}$ e $Ag_{39}Cd_{61}$ pode ser produzida à temperatura ambiente através do processo de mecano-síntese. A relaxação estrutural dos compostos como produzidos para compostos estáveis, contendo ainda a fase γ , foi obtida após um tratamento térmico em temperatura adequada. As técnicas experimentais de Difração de Raios-X e Calorimetria Diferencial de Varredura foram usadas para investigar a evolução das propriedades estruturais dessas ligas. Os padrões de difração de raios-x medidos para estas ligas tal como foram produzidas e após serem tratadas termicamente foram indexados a uma rede do tipo cúbica primitiva e cúbica de corpo centrado (fase γ). A liga $Ag_{39}Cd_{61}$ apresentou, após o tratamento térmico, além da fase γ , a fase ζ (hexagonal). Os valores dos parâmetros de rede, calculados através de um ajuste não-linear, antes do tratamento térmico, foram $a = 8.7158\text{\AA}$ para o $Cu_{67}Al_{33}$ e $a = 9.9917\text{\AA}$ para $Ag_{39}Cd_{61}$. Após o tratamento térmico, o valor calculado para a liga $Cu_{67}Al_{33}$ foi $a = 8.7054\text{\AA}$; para liga $Ag_{39}Cd_{61}$ o valor encontrado foi $a = 9.9703\text{\AA}$ para fase γ e $a = 2.9877\text{\AA}$ e $c = 4.8274\text{\AA}$ para fase ζ .

As fases cristalinas γ e ζ presentes nestas ligas foram confirmadas através da simulação dos padrões de difração de raios-x, usando o método de Rietveld e dados da literatura para estas fases, juntamente com os valores de parâmetros de rede calculados por nós neste trabalho.

ABSTRACT

Copper-aluminium and silver-cadmium are two technologically useful alloys; the first is used in corrosion-resistant coatings and the second in optoelectronic devices. Due to a large difference in the melting points of their components, these alloys cannot be easily prepared by conventional techniques. In previous studies, we have shown that this difficulty can be overcome using the Mechanical Alloying technique. In this work, the $Cu_{67}Al_{33}$ and $Ag_{39}Cd_{61}$ crystalline alloys were prepared using this technique.

This work is part of a study our has been conducting of γ -phase, found in several alloys prepared by Mechanical Alloying. Here we show that in case of the $Cu_{67}Al_{33}$ and $Ag_{39}Cd_{61}$ alloys, the γ -phase can be prepared at room temperature using the Mechanical Alloying technique. Structural relaxation of as-milled compounds to stable compounds, still containing the γ -phase, was achieved by annealing. The X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry techniques were used to investigate the structural properties of these alloys in several atages of milling and annealing. The x-ray of these alloys, before and after annealing, were indexed to a primitive cubic and a body centred cubic lattice (γ -phase). The $Ag_{39}Cd_{61}$ alloy showed, after annealing, along with the γ -phase, a ζ -phase (hexagonal). The values of the cell parameters, calculated using a non-linear fitting technique, were $a = 8.7158 \text{ \AA}$ for $Cu_{67}Al_{33}$ and $a = 9.9917 \text{ \AA}$ for $Ag_{39}Cd_{61}$. For the annealed samples, the values were $a = 8.7054 \text{ \AA}$ for $Cu_{67}Al_{33}$ and $a = 9.9703 \text{ \AA}$ (γ -phase) and $a = 2.9877 \text{ \AA}$, $c = 4.8274 \text{ \AA}$ (ζ -phase) for $Ag_{39}Cd_{61}$.

The X-ray diffraction patterns for the γ and ζ phases were simulated using the Rietveld method, data taken from the literature and cell parameters calculated in this work. The simulated patterns are in good agreement with our experimental results.

CAPÍTULO 1

Introdução

O grupo de Física do Estado Sólido do Departamento de Física da UFSC abriu linhas de pesquisa visando implementar a fabricação e caracterização de ligas intermetálicas possuindo a fase γ do latão, de grande importância industrial nas áreas de corrosão e semicondutores. Já foram estudados os sistemas Fe-Zn, Co-Zn, Ni-Zn, os quais possuem aplicações na área de corrosão; e Se-Zn, com aplicações em dispositivos óptico-eletrônicos.

Neste trabalho foram estudadas as ligas $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ e $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$. O maior campo de aplicação das ligas Cu-Al é aquele que requer boas propriedades mecânicas como dureza e resistência à fadiga associada a resistência à corrosão [1]. As ligas Ag-Cd são utilizadas em chaveamentos eletrônicos e memórias óticas. A preparação destas ligas por técnicas convencionais apresenta dificuldades devido às grandes diferenças nos pontos de fusão dos elementos Cu (1083°C), Al (660°C), Cd (321°C) e Ag (961°C). Em trabalhos anteriores, mostramos que esta dificuldade pode ser superada usando a técnica Mechanical Alloying (MA) para preparação das ligas.

MA é um processo de moagem a seco, no qual uma mistura de pós, metálicos ou não, com alto grau de pureza, é ativamente deformada sob a ação de uma carga de esferas altamente energética, visando produzir um pó intermetálico mal cristalizado ou amorfo.

Atualmente, o interesse no uso da técnica MA é cada vez maior, conforme mostra a Tabela 1.1 [2], justamente pelo fato de esta técnica possibilitar a formação de ligas cristalinas ou amorfas possuindo estrutura atômica (local ou de longo alcance) nanométrica, nas composições desejadas, com elementos químicos que possuem grandes diferenças nos pontos de fusão. Além do mais, trata-se de uma técnica de baixo custo.

As ligas $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ e $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ foram obtidas por MA a partir da mistura dos elementos Cu, Al, Ag e Cd, com alto grau de pureza. As razões da escolha destas ligas nestas composições se devem ao fato de que estes sistemas ainda não haviam sido fabricados por MA (veja Tabela 1.1); e que para estas composições as ligas apresentam a fase γ , a qual é o objeto de estudo deste trabalho.

O diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cu-Al [3] (Figura 1.1) mostra uma fase denominada γ_2 a qual é substancialmente isotípica com a fase γ do latão com um grupo espacial $P\bar{4}3m$ e parâmetro de rede $a = 8.704 \text{ \AA}$ na faixa de composições entre 31.3 a 35.3 at. % Al. Estudos das propriedades cristalográficas das ligas γ -CuAl foram realizados por outros

pesquisadores [4-9]. Alguns dos resultados destes estudos serão discutidos no Capítulo 4 deste trabalho.

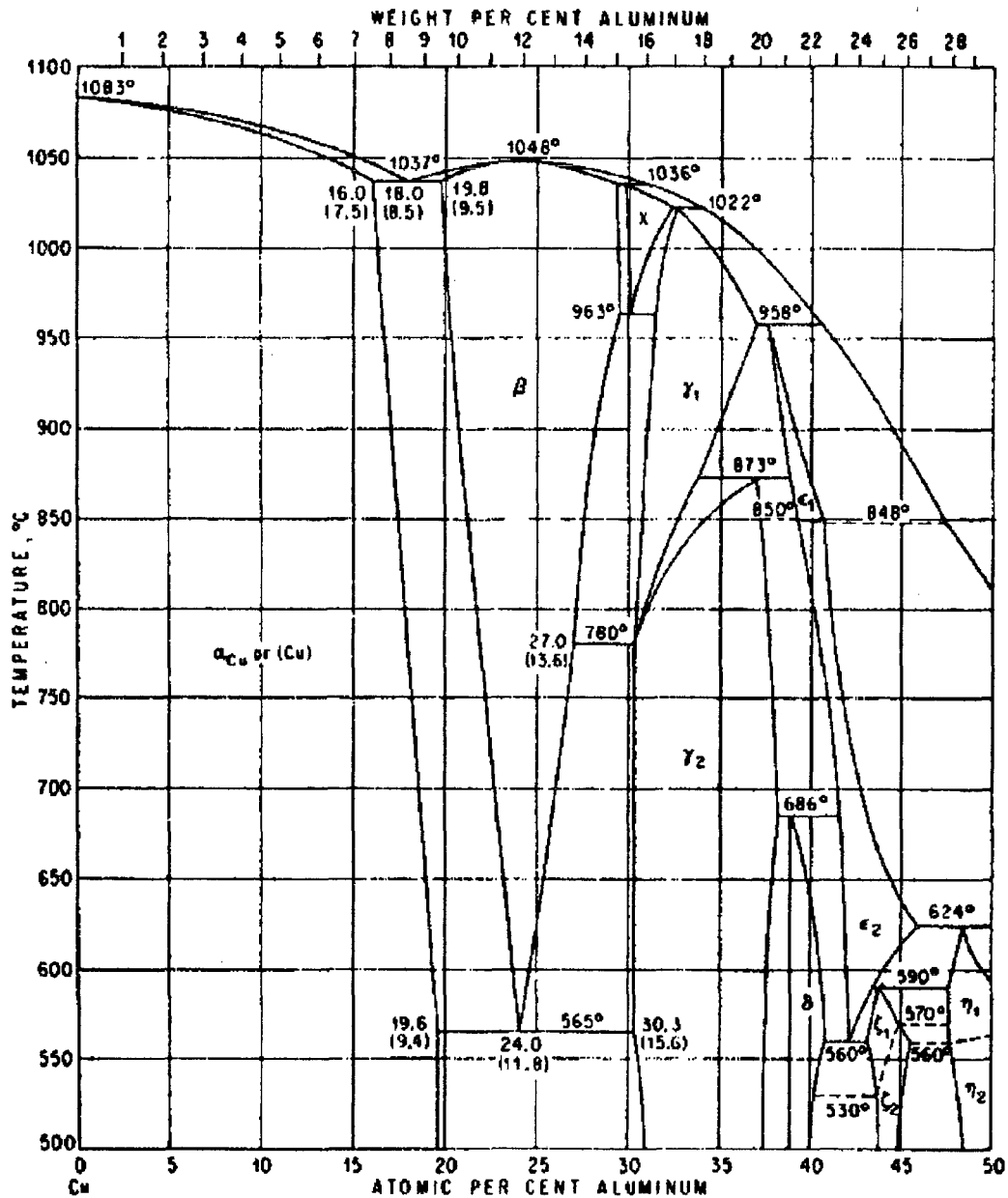


Fig. 1.1 - Diagrama de fases para o sistema Cu-Al

No diagrama de fases da liga Ag-Cd [3] (Figura 1.2), a fase denominada γ é isotípica com a fase γ do latão com grupo espacial $I\bar{4}3m$ e parâmetro de rede $a = 9,955 \text{ \AA}$ e $a = 10,002 \text{ \AA}$ para composições contendo 55,4 e 67 at. % Cd, respectivamente. Vários outros estudos foram realizados por diversos pesquisadores [10-15] sobre as propriedades cristalográficas de

ligas γ -AgCd em função da temperatura, das composições que apresentam a fase γ e das relações existentes entre as fases cúbicas (β e β') e a fase hexagonal (ζ). Alguns resultados desses estudos serão discutidos no Capítulo 5 deste trabalho.

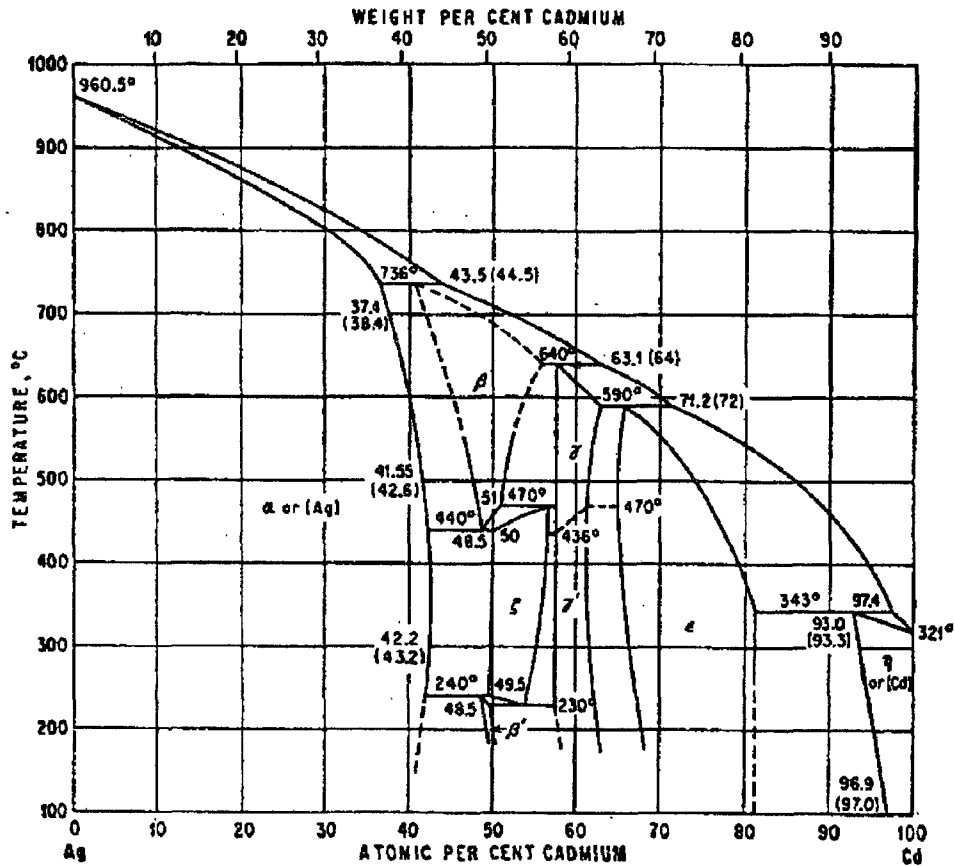


Fig. 1.2 - Diagrama de fases para o sistema Ag-Cd

A célula unitária da fase γ , mostrada na Figura 1.3, contém 52 átomos no seu interior os quais podem ser agrupados em dois aglomerados, cada um contendo 26 átomos. Cada aglomerado é constituído por posições denominadas tetraédrica interna (IT) com 4 átomos, tetraédrica externa (OT) com 4 átomos, octaédrica (OH) com 6 átomos e uma posição ligeiramente distorcida chamada cubo-octaédrica (CO) com 12 átomos.

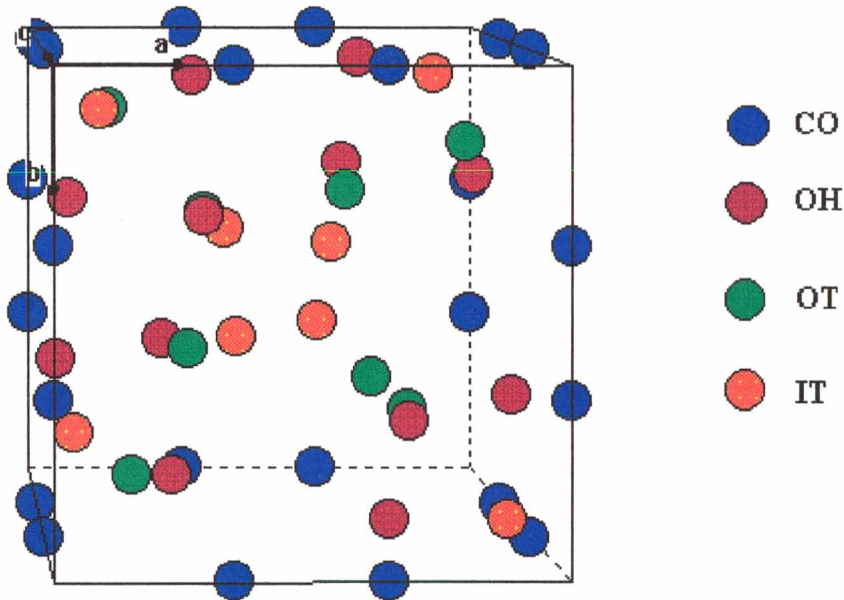


Fig. 1.3 - Célula unitária para fase γ .

Para a apresentação deste trabalho foi seguido o seguinte plano:

No Capítulo 2, uma explanação sobre a técnica MA, um breve histórico e os possíveis mecanismos físicos que governam as reações do estado sólido conduzindo à formação das ligas.

No Capítulo 3, o arranjo experimental MA é descrito em detalhes, bem como os passos referentes à preparação das misturas iniciais dos elementos puros na forma de pós.

Nos Capítulos 4 e 5 são descritas as caracterizações das ligas $Cu_{67}Al_{33}$ e $Ag_{39}Cd_{61}$ pelas técnicas de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura, além das simulações dos padrões de difração de raios-x usando o método de Rietveld.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

TABLE 1. Overview of the alloy systems on which the mechanical processes have been performed

T1, Mechanical solidation: A stirrer, C comminution, CR cold rolling, G grinding, P planetary, SBM special ball milling apparatus, SM Spex mill, V vibrating.

T2, Ball material: St steel, S* steel or CW, S** steel and/or CuBe, Ags Agate, Cer ceramic.

T3, Vial material (see T2).

T4, Protective atmosphere: Ar argon, Ar* argon and/or air, Ar** argon and/or N₂ Vac vacuum.

T5, Ball-to-powder ratio or powder weight (in grams).

T6, Initial state, the subscripts denote nominal atomic percentages of the respective components: EF elemental foil, EP elemental powder, IC intermetallic compound, ICM intermetallic compound mixture, A-B* system exhibiting a positive heat of mixing.

T7, Investigated parameters: Δt milling duration, E shock energy, ν shock frequency, E_p coupled energy and frequency.

T8, Investigated parameters: Δt milling duration, E shock energy, ν shock frequency, E_p coupled energy and frequency.

T9, End-product state: ms metastable, ESS extended solid solution, am amorphous phase, cryst crystalline phase, N-cryst nanocrystalline phase.

T10, Investigation methods: XRD X-ray diffraction, DSC differential scanning calorimetry, SEM scanning electron microscopy, TEM transmission electron microscopy, Mössb, DTA differential thermal analysis, TGA thermogravimetric analysis, EDX energy-dispersive X-ray analysis, EM electron microscopy, Mech, Magn, BSM, ultrason, NeuraEXAFS, EXAFS extended X-ray absorption fine structure, neutron, RBS Rutherford backscattering spectrometry, HREM high resolution electron microscopy, Auger Auger electron spectroscopy, EPMA electron probe microanalysis.

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Ag-Cu	SM	Si(12.5)	St	Ar*	6	EP	Δt	Ag ₅₀ Cu ₅₀	Am (72 h)	XRD, DSC	8
Ag-La	V	15(60)	CW	Ar	-	M	Δt	Ag ₅₀ La ₅₀	β -La + Ag	XRD	9, 10
Ag-Fe*	P	St	St	Ar	90	EP	-	Ag-56.3Fe	F.c.c. Ag(Fe) + b.c.c. Fe(Ag) (600 h)	XRD, SEM, TEM, Mössb	11
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	P	-	Ag ₅₀	Ar	-	-	-	Hydrated alumina	Quasi	XRD, DTA, TGA	12
Al-Cu	P	St	St	Ar	15	EP	Δt	(15-25)Cu + (10-20)Mg	Cu + Al ₂ O ₃	XRD, DSC	13, 14
-Mn	SM	3S(8g)	St	Ar	3	EP	E_p	Al + CuO	N-cryst (180 h)	SEM-EDX	15
Al-CuO	P	6S(20)	St	-	10	EP	-	40 < Al < 50	Am (180 h)	XRD, TEM, Mössb	16
Al-Fe	-	-	-	-	-	EP	-	50 < Al < 80	N-cryst (180 h)	XRD, DSC, TEM, Mössb	17
Al-Fe	CR	St	St	Ar	90	EP	-	80 < Al < 90	Am (454 h)	XRD, DSC, TEM, Mössb	17
Al-Fe	-	-	-	-	-	EP	-	Fe < 10	Am (30 passes)	XRD, DSC, EM, Mössb	11, 18
Al-Fe-Ti	P	St	St	Ar	90	EP	Δt	Al-40Fe-4Ti	Am (180 h)	XRD, TEM, Mössb	11
Al-FeO	-	-	-	-	4	EP	Δt	Al-Fe ₆₅ +0.5% C	Am (50 h)	XRD, SEM, TEM	19
AlMgLi	-	-	-	-	-	-	-	AlLi _{1.1} m + AlMg _{4.2} m	Am (60 h)	Hardness, DSC, TEM	20
Al-Mo	P	-	-	-	-	EP	-	Al ₅₀ Mo ₅₀	Am + Cryst	XRD, DSC, TEM	Zdujic 21
Al-Nb	-	-	-	-	-	-	-	Al ₅₀ Nb ₅₀	Cryst	XRD	22, 23
Al-Nb	P	St	St	Ar	10	ICM	-	> 70 at.% Al	Ms N-cryst b.c.c. (200 h)	XRD	22, 23
Al-Nb	-	-	-	-	-	EP	-	AlNb ₅₀ + AlNb ₅₀	-	-	-

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica Mechanical Alloying.

Only typographical correction will be accepted at this stage.

Al-Ni	SM	-	St	Ar	-	EP	-	Ar	-	Al ₃₀ Ni ₇₀	IC AlNi (30 h)	24
Al-Ni	SM	-	St	Ar	-	IC	-	Ar	-	Ni ₃ Al	Am + cryst (30 h)	25, 26
Al-FeO	P	-	-	Ar	-	OxM	-	Ar	-	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ (+nanos)	12
Al-Pd	SBM	-	-	Ar	-	EP	-	Ar	-	Al ₃ Fe ₃	N-cryst AlPd > 66 h	27
Al-Pt	CW	-	-	He	-	EP	-	Ar	-	Al ₃ Pt ₃	Am (130 Passes)	28
Al-Ru	SM	4S	St	Ar	-	IC	-	Ar	-	AlRu	Cyst (32 HBMs)	29, 30
Al-Ta	RM	Si(1.4-1.9)	St	Ar	108	EP	-	Ar	-	AlTa	Am (300 h)	31, 32
Al-Ti	SM	-	St	Ar	-	EP	-	Ar	-	Al ₃ Ti ₃	Am + cryst Al (300 h)	24, 33, 34
Al-Ti	P	St	St	Ar	8	EP	-	Ar	-	Al ₃ Ti ₃	Am (9 h)	35
Al-Ti	SM	-	-	-	-	EP	-	-	-	Al + Al ₃ Ti	Cyst Al(Ti) (21 h)	36
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	-	-	-	Al	Am	37
Al-Oa	P	5S(15)	St	Ar	-	IC	-	Ar	-	BMC AuGa	Cyst ESS (Zr)	38
Al-La	V	1S(60)	CW	Ar	0.5 g	ICM	-	Ar	-	Au ₃ La ₃	Am (130 h)	9, 10, 39
B-Co	P	-	St	Ar	-	EP	-	Ar	-	Co ₃ B ₃	Low Ev Am + cryst	40
B-CoFeSi	SBM	-	St	He	-	ICM	-	Ar	-	B ₃ Co ₃	High Ev Am + t-Co ₃ B	41
B-CoFeSi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe ₃ Si ₃	Am (90 h)	42
B-Cr	P	-	-	Ar	4	EP	-	Ar	-	B = 30, 66.6	Am(B) + XCr (60 h)	41
B-Fe	V	St(10)	St	-	-	IC	-	Ar	-	BF ₃	Cyst	42
B-Fe	SBM	-	-	-	-	EP	-	Ar	-	B = 30, 34	N-cryst	43
B-Fe	V	-	-	-	-	Am	-	Ar	-	B = 50, 60	Am	44
BFeNd	P	St	St	Ar	-	EP	-	Ar	-	Fe ₃ B ₃	Am (10-60 min)	45
BFeNiP	P	St	St	Ar	9.56	EP	-	Ar	-	B ₃ Fe ₃ Ni ₃	Cyst (30 h)	46
BFeNiSi	P	St	St	Ar	9.56	EP	-	Ar	-	Fe + Ni + FeP77.7 + FeB17.8	Am B ₃ Fe ₃ Ni ₃ P14	47
BFeSi	C	-	St	Ar	-	Am	-	Ar	-	Fe + Ni + FeSi76.2 + FeB17.8	Am B ₃ Fe ₃ Ni ₃ Si ₃	47
B-Nb	P	St	St	Ar	4	EP	-	Ar	-	Fe ₃ B + α-Fe	Fe ₃ B + α-Fe	48
B-Ti	SBM	-	St	He	-	EP	-	Ar	-	B = 30, 66.6	Cyst TiB ₂	42
B-Ti	SBM	-	St	-	-	EP	-	Ar	-	B = 66.6	Cyst TiB	49
BaCuY	SM	2S(13)	St	He	8	EP	-	Ar	-	Ba ₃ Cu ₃ Y ₃	Cyst TiB	44
BiFeZnO	P	Ccr	Ccr	Ar	-	OxM	-	Ar	-	BiFeO ₃ + ZnFe ₂ O ₄	Am + cryst (10 h)	50
Bi-Mn	SM	St(8)	St	-	5	EP	-	Ar	-	Bi ₃ Mn ₃	Am + Cryst (250 h)	51
C-Cu	V	1S(13) (4.8, 1.2)	St	Ar	60-73	EP	-	Ar	-	Cu-Swol.9C (graphite)	Cyst BiMn (8 h)	52
C-Fe	SM	CW	CW	Ar**	5-10	EP	-	Ar	-	Carbides	SEM, Hardness	53
C-V	SBM	CW	CW	Ar**	40	EP	-	Ar	-	N-cryst	Mössb	54
										Am + N-cryst		44

(continued)

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica *Mechanical Alloying* - continuação.

E. Gaffet et al. / Solid state reaction in the Fe-Si system

TABLE 1. (continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
C-W	SBM					EP			N-cryt Am+N-cryt Cryt		44
Cu-Te	P	SS(15)	Si	Ar		IC				XRD, DSC, SEM, TEM	38
Co-Cr	P			Ar		EP		30 < Co Co < 40	ESS Co(40% Cr) ESS Cr(40% Co)	XRD	55
Co-Gd		ICW	CW	Ar		EP	Ar	Co ₉ Gd ₁₀ Co ₉ Gd ₁₀	Am+cryt	XRD	56
Co-Gd						IC		Co ₉ Gd ₁₀ Co ₉ Gd ₁₀	Am+cryt	Magn	57
Co-La	V	S(60)	CW	Ar		ICM	Ar	Co ₉ La ₁₀	Co+β-La ESS Co(40% Mn) ESS Mn(90% Co)	XRD XRD, DSC, Magn	9, 10 45
Co-Mn	P			Ar		EP			Am (> 40 h)		58
Co-Nb	A	Si	St			EP		Co < 85 Co > 85	Am (> 40 h) Cryt (> 40 h)	XRD, DSC, DSM, Magn	58
Co-Nb	P	S(12)	St	Ar	10	EP	Ar	20 < Co < 85 10 < Co < 95	Am 30 < Co < 85 (30 h) Am 35 < Co < 85 (100 h)	XRD, DSC XRD, DSC, DTA XRD, DSC	59 60 61, 62
Co-Nb	P		St	Ar		EP		Co ₁₁ Nb ₁₃ Zr ₃ Co ₁₁ Nb ₁₃ Zr ₃ Co ₁₁ Nb ₁₃ Zr ₃	Am		63
Co-NbZr	P			Ar		ICM	Ar	5 < Zr < 13 13 < Zr < 25	Am Am+cryt	XRD, DSC	62
Co-NbZr + Y ₂ O ₃	A	S	St	Ar				Co ₁₁ Nb ₁₃ Zr ₃ + Y ₂ O ₃		XRD, Magn	62
CoNiZr	A	St	St	Ar		EP			Am (Co ₉ Ni ₁₀ Zr ₁₀) Am (Co ₉ Ni ₁₀ Zr ₁₀) Am+cryt Y ₂ O ₃	XRD, Magn	62
CoNiZr + Y ₂ O ₃	A	St	St	Ar		EP		(Co ₉ Ni ₁₀ Zr ₁₀) (Co ₉ Ni ₁₀ Zr ₁₀) Co ₉ Sh ₉	Am+cryt Y ₂ O ₃ Am+cryt Y ₂ O ₃ Am+cryt Y ₂ O ₃	XRD, Magn XRD, Magn XRD, Magn	62 62 62
Co-Sn	SM	St	St	Ar*	5,6	EP			Am (-70 °C, 12 h) Cryt (RT, 14 h)	XRD, Ultrason	64
Co-Ti	G	St	St	N ₂		EP	Ar	Co ₉ Ti ₁₀	Am (64 h)	XRD	65
Co-Ti	P		St	Ar	13	EP		Co ₉ Ti ₁₀	Am (30 h)	XRD, DSC, Magn	66
Co-Ti	A	St	St	Ar		EP	Ar	Co < 80 Co > 80	Am (> 40 h) Cryt	XRD, DSC	58
Co-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM		CoTi+Co ₂ Ti	Am Co ₂ Ti ₁₀ ESS Y(40%Co)	XRD, DSC XRD	67 55
Co-Y	P			Ar		EP		40 < Co < 67	Am		
Co-Y	P	SS(14-19)	St	Ar		IC	Ar	67 < Co	ESS Co (33 Y) Am (300 h)	EXAFS, Magn XRD, Mdsb	51 1
Co-Y	P	CW	CW			IC		YCo ₉ Y ₂ Co ₇ YCo ₉ Y ₂ Co ₇	Am Am+cryt (30 h)		
Co-Zr	P					EP		Co < 27	Am+ESS Zr(4% Co)	XRD	55
Co-Zr	P					EP		27 < Co < 92	Am Am+ESS Co(5% Zr)		
Co-Zr	P		St	Ar	13	EP		92 < Co	Am (30 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69
Co-Zr	A			Ar		EP	Ar	Co ₁₁ Zr ₁₃ 75 < Co < 90 Co < 95	Am (< 40 h) Cryt	XRD, DSC XRD, DSC	58, 70-72

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica Mechanical Alloying - continuação.

Cu-Zr	G	St	-	St	-	-	-	Cu ₂ Zr ₃	Am	XRD, DSC	73
Cu-Cu	P	-	Ar	4	EP	-	-	Cu + 5vol.%Cr	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-Cu	V	St	Ar**	-	EP	-	-	30 < Cu < 70	N ₂ Grain refinement and amorphization	XRD, TEM	75
Cu-Nb	P	-	Ar	4	EP	-	-	Cu ₄₀ Nb ₆₀	Cu-Nb (15 h) → Am (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
Cu-Nb	P	-	Ar	-	EP	-	-	25 < Cr < 80	Am 35 < Cr < 70 (100 h)	XRD, DSC, DTA	66
Cu-Si	P	-	Ar	4	EP	-	-	Cu ₃₃ Si ₆₇	Cyst CrSi ₂ (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
Cu-Ti	P	-	St	Ar	13	EP	-	Cu ₅₀ Ti ₅₀	Am + cyst (30 h)	XRD, Magn	66
Cu-Ti	SM	St	Ar	10	ICM	-	-	Cu ₅₀ Ti ₅₀	Am + cyst	XRD, DSC, TEM, SEM	67
Cu-Zr	V	15t(60)	CW	Ar	-	M	-	-	F.c.c. Zr + Cr	XRD	10
Cu-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	Cu ₅₀ Zr ₅₀	Am + cyst (30 h)	XRD	69
Cu-Er	CR	4St	St	Ar	-	EP	-	Cu ₇₀ Er ₃₀	Am	XRD, DSC	76
Cu-Er	SM	-	St	Ar	-	EP	-	Cu ₅₀ Er ₅₀	N-cyst (24 h)	XRD, DSC	29
Cu-Hf	P	St	Ar	4	EP	-	-	30 < Cu < 70	Am	XRD, DSC	77
Cu-Mo	P	St	Ar	4	EP	-	-	Cu + 5vol.%Mo	Cyst (12 h)	XRD, SEM, Mech	74
Cu-Nb	P	St	Ar	4	EP	-	-	Cu + 5vol.%Nb	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM	74
Cu-Nb	P	St	Ar	4	EP	-	-	Cu = 5, 50	Cyst (>100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Cu-Nb	P	WC(10)	WC	Ar	50	EP	-	Cu ₄₀ Nb ₆₀ Ge ₁₀	Am (24 h)	XRD, TEM	78
Cu-NbGe	R	WC(10)	WC	Ar	50	EP	-	Cu ₄₀ Nb ₆₀ Si ₁₀	Am (24 h)	XRD, TEM	78
Cu-NbSi	R	WC(10)	WC	Ar	50	EP	-	Cu ₄₀ Nb ₆₀ Si ₁₀	F.c.c. → Am (24 h)	XRD, TEM	78
Cu-NbSn	R	WC(10)	WC	Ar	50	EP	-	Cu ₄₀ Nb ₆₀ Sn ₁₀	Am x = 20	XRD, TEM	79
Cu-NiTi	P	3CW(15)	CW	-	EP	-	-	Cu ₃₀ Ni ₇₀ -Ti ₃₀	Am + cyst	XRD, TEM	79
Cu-Ru	SM	St	Ar	-	EP	-	-	Cu ₅₀ Ru ₅₀	Am + cyst	XRD, DSC	24
Cu-Ta*	P	St(11)**	St**	Ar	4	EP	-	Cu = 20, 30, 40, 50	Cubic + MS(7) (130 h)	XRD, DTA, SEM	80
Cu-Ta*	V	CB(10)	CB	Ar	-	EP	-	Cu ₅₀ Ta ₅₀	Am (Δt > 100 h)	XRD, NeutronEXAFS	43
Cu-Ta*	P	St	St	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%Ta	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-Ta*	P	CB(10)	CB	Ar	7	EP	-	Cu ₅₀ Ta ₅₀	Am (120 h)	XRD, DSC, EXAFS	81
Cu-Ti	SM	-	St	Ar	-	EP	-	Cu ₅₀ Ti ₅₀	Am (29 h)	XRD, DSC	24, 82, 83
Cu-Ti	P	-	St	Ar	13	EP	-	Cu ₅₀ Ti ₅₀	F.c.c. Cu(Ti) (28 h)	PX, DSC, Magn	66
Cu-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	Cu ₅₀ Ti ₅₀	Am (30 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Cu-Ti	P	WC(3-10)	St*	Ar	3-10	EP	-	10 < Cu < 87	Am (9 h)	XRD, SEM, DSC	84
Cu-V*	P	S	St	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%V	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-V*	P	20CB(11)	CB	Ar	20 g	EP	-	Cu ₅₀ V ₅₀	Am (120 h)	XRD, DSC, Neutron	85
Cu-W*	P	5S(13)	St	Ar	10 g	EP	-	0 < Cu < 100	Am + cyst	XRD, SEM-TEM, DTA	86
Cu-W*	P	St	St	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%W	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM	74
Cu-Y	SM	ZS(13)	St	He	8	EP	-	(15 < Y < 67)	Am	XRD, DSC	50
Cu-Zn	SM	St(8)	St	Ar	5	EP	-	Y = 28	Cyst (CuY + Y)	XRD, DSC, TEM	87
								Cu = 50, 52.5**	B ₂ CuZn + Martensite (3 h)		

(continued)

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica Mechanical Alloying - continuação.

TABLE 1. (continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Cu-Zn	P	CB	CB	Ar	-	IC	Δ	Cu ₂ Zn	Cryt (60 h)	XRD, DSC	88
Cu-Zn	CW	-	-	-	-	EP	-	18 < Cu < 75	Cryt	XRD, TEM	89
Cu-Zr	P	-	-	-	-	EP	-	Cu ₂ Zr	Am	XRD, DSC	90
Cu-Zr	P	-	-	-	-	EP	-	Cu ₂ Zr	Am (20 h)	XRD, DSC, Magn	88, 89
Cu-Zr	SM	20St*(8)	St	Ar	13	EP	-	Cu = 40, 50, 60	Am (13 h)	XRD, DSC	91
Cu-Zr	SM	-	St	Ar	10	IC	-	Cu ₂ Zr, Cu ₂ Zr ₂	Am (13-15 h)	XRD, DSC	67
Cu-Zr	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	+ Cu ₂ Zr ₂	Am Cu ₂ Zr ₂	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Cu-O-Fe	SM	3S(8g)	St	Ar	3	-	-	Cu ₂ O+Fe	Fe ₂ O ₃ +Cu	SEM-BDX	15
Cu-O-Ti	SM	3S(8g)	St	Ar	3	-	-	Cu ₂ O+Ti	TiO ₂ +Cu	SEM-BDX	15
Fe-Nb	-	-	-	Ar	-	EP	Δ	5 < Fe < 85	Am 35 < Fe < 75 (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Fe-Si	P	S(9.5)	St	Ar	12	EP	Δ	Fe ₃ Si ₃	Am (7)	XRD, DSC, SEM, Magn	92
Fe-Sm-V	P	-	St	Ar	-	EP	-	Fe ₂ Sm ₂ V ₁₅	Cryt ThMn ₁₂ (64 h)	XRD, Magn	93
Fe-Ti	G	St	St	N ₂	-	EP	Δ	Fe ₂ Ti ₁₀	Am (64 h)	XRD, DSC, SEM	65
Fe-Ti	P	-	St	Ar	13	EP	-	Fe ₂ Ti ₁₀	Am + cryt (30 h)	XRD, Magn	66
Fe-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	FeTi+FeTi	Am Fe ₂ Ti ₁₀	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Fe-V	SM	CW	CW	N ₂	6	EP	Δ	Fe ₂ V ₁₀	Am + cryt (50 h)	TEM	94
Fe-V	SM	CW	CW	Ar	5-10	EP	-	Fe ₂ V ₁₀	Am + N-cryt (48 h)	XRD, TEM, Mössb	94
Fe-Zr	P	S(10)	St	Ar	10	EP	BMC	Fe ₂ Zr ₁₀	Am	Mössb	54
Fe-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	Fe ₂ Zr ₁₀	Am	XRD	95
Fe-Zr	P	S(10)	St	Ar	13	EP	-	Fe ₂ Zr ₁₀	Am + cryt (60 h)	XRD	96
Fe-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	20 < Fe < 80	Am (60 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69, 97
Ge	P	SS(15)	St	Ar	10.8	EP	-	30 < Fe < 95	Am	XRD, Mössb	98
Ge-Nb	SM	-	St	Ar	-	EP	-	BMC cryt Ge	Am + cryt	XRD, SEM, TEM	99
Ge-Nb	-	-	-	-	-	EP	Δ	Ge ₂ Nb ₃	Am + N-cryt (13 h)	XRD, TEM	100
Ge-Pb*	SM	S(8)	St	Ar	6	EP	Δ	0 < Ge < Pb	Am (?) + cryt (32 h)	XRD, DSC, TEM	101
Ge-Si	SM	S*(8)	St	Ar*	5	EP	Δ	0 < Ge < 100	Cryt Ge ₂ Si ₁₀ (8 h)	XRD, DSC, SEM	102
Ge-Si	P	SS(15)	St	Ar	10.8	EP	-	Ge = 25, 50, 75 ^m	Am + N-cryt	XRD, DSC, DTA, EM	52, 103
Ge-Sn*	SM	S(8)	St	Ar	6	EP	Δ	0 < Ge < 100	Am + cryt (32 h)	EM	104
Ge-Sn*	SM	S(8)	St	Ar	6	EP	Δ	Sn = 10, 50, 70	Cryt (60 h)	XRD, DSC, TEM	102
La-Ni	V	LS(60)	CW	Ar	-	M	Δ	La = 34, 43	β-La + Ni	TEM	9, 10
Mg-Ni	CW	SM, A	St	Ar	-	EP	-	0.5 < Mg < 0.8	Am Mg ₂ Ni ₁₀	XRD, DSC, SEM	106
Mg-Ti	SM, A	St	St	Ar	-	EP	Δ	TiMg ^m	Mg face Ti(68 Mg)	XRD, DSC, DTA, TEM	107
Mg-Zn	SBM	-	-	He	-	ICM	Δ	Mg ₂ Zn ₁₀	Am (98 h)	XRD, RBS, DSC, SEM	108
Mn-Nb	P	-	-	Ar	-	EP	-	45 < Mn < 55	Am (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Mn-Si	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	Mn ₂ Si ₁₀ = MnSi + Mn ₂ Si ₁₀	Cryt	XRD	67

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica *Mechanical Alloying* - continuação.

E. Gaffet et al. / Solid state reaction in the Fe-Si system

7

Min-Ti	P	At	EP	Min-Ti	Am+cryst. α-Fe (30 h)	XRD, Magn	66, 68
Mn-Ti	SM	St	EP	Mn ₅₀ Ti ₅₀	Am Mg ₉₀ Ti ₁₀	XRD, DSC, SEM,	67
Mn-Ti		St	ICM	Mn ₅₀ Ti ₅₀		TEM	
Mn-Zr	P	St	EP	Mn ₅₀ Zr ₅₀	Am (30 h)	XRD, DSC	89
Mo-Ni	SM	St	EP	Mo ₅₀ Ni ₅₀	Am+cryst (28 h)	XRD, EXAFS	24, 109
Mo-Ni	SM	CW	EP	Mo ₅₀ Ni ₅₀	ESS Ni(13% Mo) (20 h)	XRD, SEM	110
Nb-Ni	CW		EF	Mo ₅₀ Ni ₅₀	ESS Ni(23% Mo) (40 h)		
Nb-Ni	SM	St	EP	Nb ₅₀ Ni ₅₀	Am+Ni+Nb+Ni ₂ Nb	XRD, DSC	111
Nb-Ni	SM	St	EP	Nb ₅₀ Ni ₅₀	Am (14 h)	XRD, DSC, TEM	2
Nb-Ni	SM	St	EP	10 < Ni < 20	Am+cryst		112
Nb-Ni	SM	St	EP	20 < Ni < 83	Am (6-20 h)		
Nb-Ni	SM	St	EP	83 < Ni < 90	Am+cryst		
Nb-Ni	SM	St	EP	91 < Ni < 99	Am (280 h)		
Nb-Ni	SM	St	EP	0.1 < Ni < 0.9	Am 0.2 < Ni < 0.8 (64 h)		
Nb-Ni	P	St	EP	10 < Nb < 90	Am 20 < Nb < 80 (100 h)		113
Nb-Ni	P	St	EP	Nb ₅₀ Si ₅₀	NbSi ₃ -Am	XRD, EXAFS	114, 115
Nb-Ni	P	St	EP	Nb ₅₀ Si ₅₀	Nb ₅₀ Si ₅₀ -Am (100 h)	XRD, DSC, SEM,	60
Nb-Ni	SM	St	EP	Nb ₅₀ Si ₅₀	Am (24 h)	XRD, SEM, TEM	42
Nb-Ni	R	WC	EP	Nb ₅₀ Si ₅₀		XRD	101
Ni-Er	CR		EF	Ni ₅₀ Er ₅₀		XRD	78
Ni-Hf	SBM		EP	Ni ₅₀ Hf ₅₀		XRD, DSC	76
Ni-Si	V		EP	15 < Ni < 65	Am (28 h)	XRD, DSC	77
Ni-Sn	V	CW	IC	Ni ₅₀ Si ₅₀	Ni+Si	XRD, DSC, EDX	44
Ni-Sn	V	CW	IC	Ni ₅₀ Sn	Am (114 h)		116
Ni-Sn	V	CW	IC	Ni ₅₀ Sn	Am+Ni(Sn) (144 h)		
Ni-Sn	V	CW	IC	Ni ₅₀ Sn	Am+Ni(Sn)		
Ni-Sn	SM		EP	60 < Ni < 80	Am+μ-cryst	XRD, SEM, TEM	117
Ni-Ti	SM		EP	Ni ₅₀ Sn	Am (12-17 h)	XRD, DSC	118, 119
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am (> 11 h)	XRD, Neutron	120
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am (16 h)	XRD	31
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am (24 h)	XRD, DSC, SEM	63
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am (64 h)	XRD, EXAFS	121, 122
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am (30 h)	XRD, DSC, Magn	66
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	N-cryst	XRD, DSC, TEM	29
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am	TEM, HREM	61
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am+μ-cryst	XRD, DSC, SEM,	123
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am Ni ₅₀ Ti ₅₀	TEM	67
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am	XRD, DSC, SEM	124-126
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am	DSC, TEM	127
Ni-Ti	SM	St	EP	Ni ₅₀ Sn	Am (800 h)	XRD, DSC, Neutron	128
Ni-Zr	CW	CW	EP	Ni ₅₀ Zr ₅₀	Am+cryst	XRD, DSC	90
Ni-Zr	V	CW	EP	Ni ₅₀ Zr ₅₀	Am (70 h)	XRD, DSC,	10
Ni-Zr	V	CW	ICM	Ni ₅₀ Zr ₅₀	Am Ni ₅₀ Zr ₅₀ (21 h)	SEM-EDX	

(continued)

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica Mechanical Alloying - continuação.

TABLE 1. (continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Ni-Zr	CW					BF	-	Ni=61 Ni=64	Am + cryst (?) Am	XRD, DSC, TEM	111, 129
Ni-Zr	-	Si	Si	Ar	4	EP	-	Ni=71 20 < Ni < 70	Am + cryst (?) + Ni Am	XRD	130
Ni-Zr	V	Si(63)	Si	Vac	5 g	IC	-	Ni=80 Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am + cryst (?) Am	XRD, SEM XRD, SEM, DSC	131
Ni-Zr	SM	Si	Si	Ar*	5 g	ICM	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀ + Ni ₁₀ Zr ₁₀	AM Ni ₁₀ Zr ₁₀ AM Ni ₁₀ Zr ₁₀	XRD, DSC	132
Ni-Zr	P	Si	Si	Ar	15	EP	Δr	0 < Ni < 100	Am, or am + cryst	XRD, DSC, SEM, TEM	133
Ni-Zr	P	Si	Si	Ar	10 g	EP	Δr	0 < Ni < 100	Am, or am + cryst	XRD, DSC, SEM, TEM	134
Ni-Zr	P	Si(15)	Si	Ar	10 g	IC	Δr		Am, or am + cryst	XRD, DSC, SEM, TEM	135
Ni-Zr	SBM	Si(15)	Si	Ar	10 g	ICM	E, v Δr, E, v, T	Ni ₁₀ Zr ₁₀ , Ni ₁₁ Zr ₉	Am F* (E, v, T)	XRD	136
Ni-Zr	P	-	Si	Ar	-	EP	-	35 < Ni < 83	Am (60 h)	XRD, H ₂ probe	68, 69
Ni-Zr	SM	Si	Si	Ar	13	EP	-	27 < Ni < 78	Am (20 h)	XRD, DTA	137
Ni-Zr	SM	Si	Si	Ar	7 g	EP	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am (16 h)	XRD	62
Ni-Zr	A	Si	Si	Ar	-	EP	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am	XRD, DSC	67, 138, 139
Ni-Zr	SM	Si	Si	Ar	10	EP	ΔFr	24 < Ni < 85	Am + Zr (Ni)	XRD, DSC	
Ni-Zr	SM	Si	Si	Ar	10	EP	EP	10 < Ni < 22	Am + Zr (Ni)	XRD, DSC	
Ni-Zr	V	Si(10)	Si	Ar	20 g	EP	Ni=90	Am + Ni (Zr) Ni ₁₀ Zr ₁₀ + NiZr ₁₀	Am Ni ₁₀ Zr ₁₀ (8 h) Am Ni ₁₀ Zr ₁₀ (18 h)	XRD, DSC	43, 87, 140
Ni-Zr	P	Si(15)	Si	Ar	10 g	IC	T	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am + cryst -120 °C < T < 200 °C	XRD, DSC	141
Ni-Zr	P	Si	Si	Ar	4	EP	Δr	NiZr ₁₀	Am (60 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	142-144
Ni-Zr	P	Si	Si	Ar	15	ICM	Δr	40 < Ni < 60	Am (120 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	145, 146
Ni-Zr	SM	Si	Si	Ar	7 g	EP	Δr	30 < Ni < 70 Reversibility (?) Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am → Am + cryst Am (Ni ₁₀ Zr ₁₀) → am + cryst	XRD, DSC, Auger	51
Ni-Zr	-	ZSi	Si	Ar	-	EP, IC	Δr	Ni ₁₀ Zr ₁₀ , Ni ₁₁ Zr ₉	Am (8 h)	XRD, EXAFS	147-149
Ni-Zr	P	Si(10)	Si	Ar	-	ICM	Δr	Ni=50, NiZr	Am Ni ₁₀ Zr ₁₀ (400 h) Am + cryst	XRD, DSC, EPMA, Magn	149, 150
Ni-Zr	V	Si(60)	Si	-	0.5 g	ICM	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀ + Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am (20 h) Am Ni ₁₀ Zr ₁₀ (21 h)	XRD, DSC	151
Ni-Zr	V	Si	Si	Ar	1-2 g	EP	BMC	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am	XRD, DSC	127
Ni-Zr	CR	Si	Si	Ar	-	EP	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am + cryst (?)	XRD, DSC, TEM	61, 62
Ni-Zr	A	Si	Si	Ar	-	Am	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀ + Y ₂ O ₃	Am + cryst Y ₂ O ₃ (21 h)	XRD	

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica Mechanical Alloying - continuação.

E. Gaffet et al. / Solid state reaction in the Fe-Si system

9

Pd-Si	P	Si(10)	St	Ar	10	EP	-	Pd ₃ Si ₄	Am+cryst	XRD, SEM-EDX	152
Pd-Ti	V	CW	CW	Ar	5	ICM	Δ	49 < Ti < 85 Ti = 35	Am (17 h)	XRD, DTA	153
Pd-Zr	V	-	-	-	-	ICM	-	43 < Pd 45 > Pd	Am+cryst	XRD, EDX	154
Pt-Sb	SM	St	St	Ar	-	EP	Δ	Pt ₁₀ Sb ₁₀	Am+PdZr; Am+cryst	XRD, DSC, SEM	111
Ru-Si	SM	4St	St	Ar	13	IC	-	RuSi (C=O)	Cryst (32 h)	XRD, TEM, DSC	30
Si	P	St	St	Ar	10 g	IC	-	-	N-cryst (24 h)	XRD, TEM, DSC	97
Si-Ti	P	St	St	Ar	10 g	EP	Δ	-	Am+N-cryst (70 h)	XRD, DSC, SEM-TEM	155
Si-Ti	SBM	-	-	-	10	EP	Δ	Si ₁₇ Ti ₁₃	N-cryst Si(Ti) (200 h)	XRD	23
Si-Ti	P	St	St	Ar	15	EP	Δ	Si ₁₇ Ti ₁₃	Ms N-cryst b.c.c.	XRD	44
Si-Sn*	P	55(15)Si	St	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 80	Am25 < Si < 60 (25 h)	XRD, DSC, SEM	156
Si-Zn*	P	55(15)	St	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am + Si(Sn) + Sn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Si-Zr	-	-	-	-	-	EP	-	70 < Si < 100	Am + Si(Zn) + Zn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Ti-V	P	St	St	Ar	13	EP	-	Ti ₁₆ V ₁₀	Cryst (163 h)	XRD	73
V-Zr	P	St	St	Ar	13	EP	-	V ₁₆ Zr ₁₀	ESS cryst (30 h)	XRD	66
V-Zr	V	St	St	Ar	13	EP	-	V ₁₆ Zr ₁₀	Cryst (30 h)	XRD, DTA	69
						EP	-	V ₁₆ Zr ₁₀	Am+cryst	XRD, DSC	73, 148
						EP	-	V ₁₆ Zr ₁₀	Am (140 h)	XRD, DSC	73, 148

Tab. 1.1 - Sistemas investigados através da técnica *Mechanical Alloying* - continuação.

CAPÍTULO 2

Mechanical Alloying

Como já mencionado, MA é um processo de moagem a seco no qual uma mistura de pós metálicos ou não metálicos, com alto grau de pureza, é ativamente deformada sob a ação de uma carga de esferas altamente energética, produzindo um pó intermetálico mal cristalizado ou amorfo com microestrutura única [16]. Durante o processo, a mistura, na forma de pó, é submetida a forças de impacto compressivas de grande intensidade num moinho de esferas que pode ser do tipo planetário, de agitação ou de vibração. Estas forças de impacto causam uma diminuição do tamanho de grão e deformações na rede cristalina dos elementos participantes da mistura [17,18].

MA inicia-se com a mistura dos elementos puros, na forma de pós, ou de uma pré-liga também na forma de pó. O processo de formação da liga se desenvolve em duas etapas:

- as repetidas operações de fratura dos grãos dos elementos da mistura causam reduções sucessivas em seus tamanhos até que estes atinjam valores estáveis, conduzindo desta forma a um refinamento microestrutural [19];
- este refinamento associado aos defeitos estruturais introduzidos causam um aumento da energia livre de Gibbs desses elementos. A fim de minimizar o valor desta energia livre, novas ligações químicas vão sendo formadas resultando na formação de um composto metaestável ou amorfo. Este processo deixa vários tipos de defeitos e tensões na rede do produto final, tornando necessário um tratamento térmico para promover a relaxação estrutural e o crescimento do tamanho de grão.

Da descrição sucinta do processo MA, conclui-se que a quantidade de energia mecânica fornecida é um dos parâmetros críticos na determinação do produto final [17].

Diversos outros parâmetros que influenciam na determinação do produto final foram e continuam sendo investigados por diversos pesquisadores. É apresentado a seguir um apanhado geral sobre alguns destes parâmetros:

- **Moinho:**

Devido aos diferentes tipos de equipamentos usados em mecano-síntese e às diferentes condições experimentais, surgem diferentes caminhos para as reações do estado sólido para a formação de ligas. O uso do moinho vibratório resulta na formação direta de uma liga na fase amorfa a partir da mistura inicial dos pós elementares. Agora, para uma mistura inicial de mesma

composição, mas usando um moinho planetário, surge um composto cristalino intermediário na reação de amorfização [21].

O que diferencia o processo MA dos demais processos convencionais de moagem, usados em metalurgia, é a energia cinética das esferas no interior do moinho. Em um moinho giratório, a energia das esferas é pequena e as partículas do pó, presas entre as esferas que colidem, podem fraturar, mas a pressão máxima durante as colisões é insuficiente para produzir uma grande quantidade de deformação plástica nas partículas. Desta maneira, o resultado é somente uma redução no tamanho médio dos grãos. Por outro lado, no processo MA, as partículas do pó não são somente fraturadas como também altamente deformadas plasticamente e soldadas a frio. Assim, o resultado é um produto final metaestável ou amorfo com estrutura nanométrica.

O processo MA exige que a velocidade das esferas seja da ordem de metros por segundo. Durante a colisão frontal elástica de duas esferas com velocidade relativa v , as forças (ou cargas) compressivas no ponto de contato são aproximadamente igual a $\sigma_c = Z_B v$, onde $Z_B = (\rho_B E_B)^{1/2}$ é a impedância característica do material de que é feita a esfera, que depende da densidade ρ_B e do módulo de Young E_B . Então, para se obter uma deformação plástica durante MA, v deve exceder o valor $v > \tau/Z_B$ onde τ é a compressibilidade do material [16].

Historicamente, MA teve sua origem na empresa americana *International Nickel Company* (INCO), onde Benjamin e colaboradores usaram o processo MA para produzir a dispersão de partículas de óxidos em ligas à base de níquel, com o objetivo de aumentar a dureza destas ligas [22]. Entre os produtos que têm parte de seus processos de fabricação baseados na técnica MA estão as ligas à base de ferro MA956, ligas à base de alumínio MA952 e as ligas à base de níquel Inconel MA 754 e MA6000.

- Temperatura:

Os aspectos termodinâmicos ligados com o armazenamento de energia, na forma de defeitos na rede, são de importância fundamental no processo MA. Assim, a temperatura é considerada um dos parâmetros mais críticos na amorfização de elementos cristalinos.

A influência da temperatura no processo de mecano-síntese foi estudado por Lee e colaboradores [23] no sistema Ni-Zr. Esses pesquisadores concluíram que o tempo necessário para

a formação da liga, na fase amorfa, foi menor para temperaturas superiores à temperatura ambiente, mostrando que a temperatura é realmente um parâmetro importante no processo MA.

- Atmosfera:

A influência da atmosfera no interior do recipiente sobre o produto final foi estudada por Koch e colaboradores [24] na preparação da liga binária $Ni_{60}Nb_{40}$ amorfa por MA, partindo da mistura dos elementos níquel e nióbio cristalinos puros, na forma de pó, usando um moinho do tipo Spex 8000. A liga foi produzida usando dois tipos de atmosferas: ar e hélio. Os pesquisadores verificaram que:

- para a liga fabricada em atmosfera de hélio, a posição angular do pico principal era a mesma do pico correspondente para uma liga preparada por técnicas convencionais, enquanto que para a liga preparada em atmosfera de ar, a posição deste pico estava ligeiramente deslocada para valores maiores de 2θ .
- para ambas atmosferas foi observado que o tamanho médio dos cristalitos decrescia com o tempo de moagem.
- Medidas de calorimetria diferencial de varredura indicaram que o início do primeiro pico exotérmico correspondente à cristalização estava em torno de 920 K para a liga fabricada usando hélio como atmosfera e em torno de 850 K para a liga fabricada usando ar como atmosfera. Esta diferença pode ser explicada pelas diferentes concentrações de oxigênio nas ligas, sendo muito maior para a liga preparada em atmosfera de ar. Logo, a presença do oxigênio na liga amorfa diminui a temperatura de cristalização.

Considerando o sucesso da técnica MA para a produção de ligas, algumas delas impossíveis de serem obtidas por outras técnicas, é interessante o estudo de um modelo do processo MA capaz de prever alguns resultados.

As partículas do pó, presas entre as esferas durante a colisão das mesmas, estão sujeitas à deformação, à soldagem a frio e à fraturas. Estes eventos são funções da frequência das colisões efetivas entre as esferas e o pó e da deformação que as partículas do pó sofrem em cada colisão. Então, o conhecimento destes parâmetros oferece a possibilidade de desenvolver modelos com boa capacidade de previsão [25].

É importante avaliar o que pode ser esperado de um modelo baseado nestes parâmetros, uma vez que previsões absolutas são improváveis, principalmente no caso de MA por sua natureza inerentemente estocástica. Além disso, modelos exigem dados de entrada, neste caso: propriedades do material (não conhecidas com precisão, especialmente em altos níveis de tensão aos quais o pó é submetido durante MA) e processos característicos (frequência de colisão e velocidade, também raramente conhecidos a princípio). Em suma, o desenvolvimento de um modelo de um processo complexo tal como MA é uma tarefa árdua, de modo que é razoável esperar, pelo menos, que este modelo seja capaz de identificar as tendências gerais dadas pelas mudanças no material e pelas variáveis do processo, e estimar a ordem de magnitude da cinética da moagem, tamanho dos grãos, morfologia, propriedades microestruturais, reduzindo desta forma a quantidade de testes necessários para a otimização do processo MA.

Pesquisadores dividiram o modelo de MA em duas categorias: modelo local e modelo global. O modelo local considera uma colisão típica tendo lugar em um meio específico com processos característicos estipulados: velocidade e frequência de impacto, tamanho médio e BPR (razão entre a massa das esferas e da mistura). Este modelo procura, em uma colisão singular, determinar o grau de deformação das partículas que formam o pó e a frequência com a qual elas se soldam a frio e se fraturam. Estes eventos dependem das características do moinho e das propriedades do material (pó), tais como dureza, resistência à fratura, etc. Durante uma colisão singular, a qual resulta em deformações, fraturas e soldagem a frio, a dureza do pó, o tamanho e a forma dos grãos são alterados. Então uma descrição temporal do processo MA exige a incorporação do modelo local em um esquema computacional.

Os aspectos do modelo global são importantes para tornar o modelo local tecnologicamente útil. Tais aspectos incluem frequência média de impacto, ângulo de colisão e velocidade de impacto. Muitos impactos são ineficazes em obter deformações, fraturas ou soldagem a frio significantes. O modelo global procura especificar a frequência média dos impactos eficazes (em número muito menor do que a frequência de impacto real) e as correspondentes velocidades, as quais são usadas no esquema computacional do modelo local para determinar os parâmetros a que este se propõe. Logo, o sucesso do acoplamento dos modelos local e global é essencial para a obtenção de bons resultados [25].

CAPÍTULO 3

Procedimento Experimental

3.1 - Equipamentos

Para a obtenção de ligas metálicas por MA foram os seguintes equipamentos:

- I. Um recipiente cilíndrico de aço com 3,5 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura interna. O cilindro possui uma tampa rosqueada com um anel de borracha com o objetivo de reter a atmosfera inerte no interior do recipiente.
- II. Conjunto de esferas maciças de aço que têm por função reduzir o tamanho de partícula dos elementos da mistura, através de sucessivos impactos mecânicos. O número de esferas, seus diâmetros e massas são definidos para cada experiência de acordo com o valor da razão entre a massa das esferas e da mistura. Esta razão é denominada BPR. Neste trabalho, a BPR foi de 3:1, o que nos levou a escolher 4 esferas com 9,55 mm de diâmetro e massa 3,5g e 1 esfera com 15,19 mm de diâmetro e 13,76 g de massa.
- III. Glove box conectada a um cilindro contendo argônio para criação de atmosfera inerte no interior do recipiente e manipulação das amostras.
- IV. Moinho de bolas do tipo planetário ou vibratório. O Laboratório de Física do Estado Sólido possui ambos os moinhos, mas o utilizado neste trabalho foi o moinho vibratório modelo Spex 8000.

No recipiente foram colocados, na forma de pó, a mistura dos elementos a serem moídos juntamente com as esferas maciças de aço. O conjunto foi selado no interior da caixa de luvas (glove box) sob atmosfera de argônio.

3.2 - Liga $Cu_{67}Al_{33}$

A Tabela 3.1 mostra os dados referentes à preparação do material usado para a fabricação da liga $Cu_{67}Al_{33}$.

Tab. 3.1 - Dados para preparação da moagem dos pós dos elementos Cu e Al.

Diâmetro das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de cobre (g)	Massa de alumínio (g)	Massa de material (g)	BPR
9,55	3,49	4	7,67	1,60	9,27	3:1
15,19	13,76	1				
Σ	27,83	5				

Em geral, nos diversos estudos encontrados na literatura sobre a técnica Mechanical Alloying, a evolução estrutural dos pós é descrita em função do tempo de moagem. Neste trabalho, estávamos interessados em saber se as ligas aqui estudadas poderiam ser produzidas pelo uso desta técnica. Assim, escolhemos os tempos de moagem de maneira um pouco arbitrária, visando somente formação da liga e não o acompanhamento de sua formação. Então, pequenas quantidades da amostra foram separadas após 100 horas de moagem para realização de medidas de difração de raios-x e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

A técnica DSC foi utilizada para determinar a temperatura em que ocorre a relaxação estrutural (remoção de defeitos e tensões). Com base no resultado da medida de DSC, a amostra foi selada em um tubo de quartzo, evacuado a cerca de 10^{-5} Torr e, em seguida, levada ao forno a 400°C durante 70 horas. Após o tratamento térmico, a amostra foi novamente analisada por difração de raios-x.

3.3 - Liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$

A Tabela 3.1 refere-se à preparação da mistura dos pós puros para moagem e fabricação da liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$.

Tab. 3.2 - Dados para preparação da moagem dos pós dos elementos Ag e Cd.

Diâmetro das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de prata (g)	Massa de cádmio (g)	Massa de material (g)	BPR
9,55	3,49	4	3,53	5,76	9,29	3:1
15,19	13,76	1				
Σ	27,83	5				

Após 100 horas de moagem foram realizadas medidas de difração de raios-x e DSC.

Com base no resultado da medida de DSC, foram realizados dois tratamentos térmicos. As duas amostras foram seladas em tubos de quartzo, evacuados a cerca de 10^{-5} Torr e, em seguida, levadas ao forno. Uma amostra foi tratada a 380°C durante 24 horas e a outra a 480°C durante 27 horas. Após o tratamento térmico, as amostras foram analisadas por difração de raios-x.

Para todas as amostras deste trabalho, os padrões de difração de raios-x foram medidos usando a radiação K_{α} do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Para a realização das medidas de DSC a varredura

foi feita de 30°C a 550°C, à razão de 10°C/min, em um calorímetro do tipo Shimadzu, modelo BS-50.

CAPÍTULO 4

Fabricação e Caracterização da Liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$

4.1 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga $Cu_{67}Al_{33}$. Os dados sobre o meio de moagem, massa do material, BPR e atmosfera estão descritos na Tabela 3.1(Cap. 3).

Uma ampla pesquisa bibliográfica foi realizada e encontrou-se que a composição da liga $Cu_{67}Al_{33}$ ($\approx 17,3$ wt.% Al) estudada neste trabalho situa-se no intervalo de composições já estudado por diversos pesquisadores [4-9]. E. R. Jette e colaboradores [8] estudaram a fase γ' (16 a 25 wt.% Al); A. J. Bradley [9] estudou a fase Cu_9Al_4 e outras ligas com composições de 16 a 29 wt.% Al e, posteriormente, A. J. Bradley e colaboradores [7] estudaram ligas Cu-Al com composições de 16 a 30 wt.% Al. Mais recentemente, Olov Heidenstam e colabores [6] redeterminaram a estrutura da fase Cu_9Al_4 . Estes pesquisadores confirmaram os resultados já encontrados por [7,9]. Em todos os estudos acima, as ligas Cu-Al foram preparadas usando técnicas convencionais.

A preparação de ligas, como por exemplo $Cu_{67}Al_{33}$, por MA é de grande importância, uma vez que esta nova técnica produz materiais com uma estrutura nanométrica. Desta forma, é importante a comparação das diversas propriedades desta liga preparada por MA com as propriedades já medidas para a mesma liga, ou com composições em torno desta, porém obtidas usando métodos já bem estabelecidos. Neste trabalho, nos limitamos a mostrar que é possível a obtenção da liga $Cu_{67}Al_{33}$ por MA e, também um amplo estudo da caracterização estrutural é descrito. Deste ponto de vista, este estudo é uma contribuição original.

Com base em experiências anteriores [18] adquiridas na preparação de outras ligas contendo os elementos Cu e Al e no conhecimento do padrão de difração de raios-x da fase γ presente no sistema Cu-Al, o processo de moagem foi interrompido após 100 horas e uma amostra foi retirada para realização de medidas de difração de raios-x e DSC visando a seguir a evolução estrutural da formação da liga.

4.1.1 - Amostra como coletada

A amostra retirada era composta por um pó muito fino de cor cinza opaca. A figura 4.1 mostra o padrão de difração de raios-x (daqui em diante será denominado somente por padrão de difração) medido para a amostra descrita acima. A fim de melhor visualizar a evolução estrutural sofrida pela mistura inicial devido aos efeitos da moagem, são mostrados nas figuras

4.2 e 4.3 os padrões de difração dos elementos cristalinos Cu e Al juntamente com o padrão da amostra. As propriedades cristalinas dos elementos Cu e Al são mostrados nas tabelas 4.1 e 4.2.

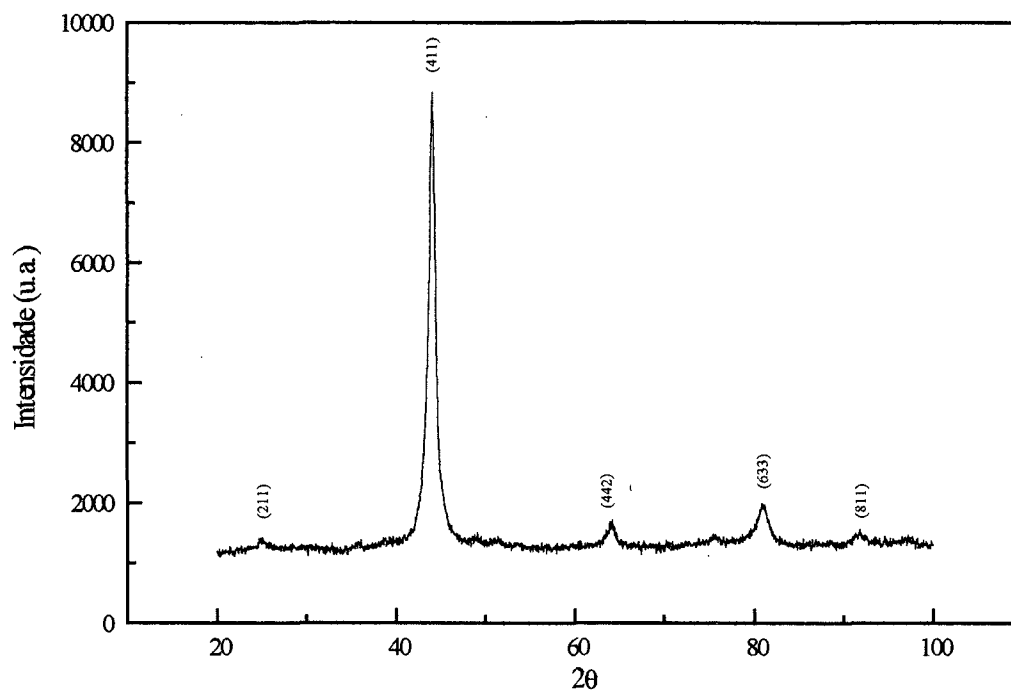


Fig. 4.1 - Padrão de difração de raios-x para a amostra coletada após 100 horas de moagem

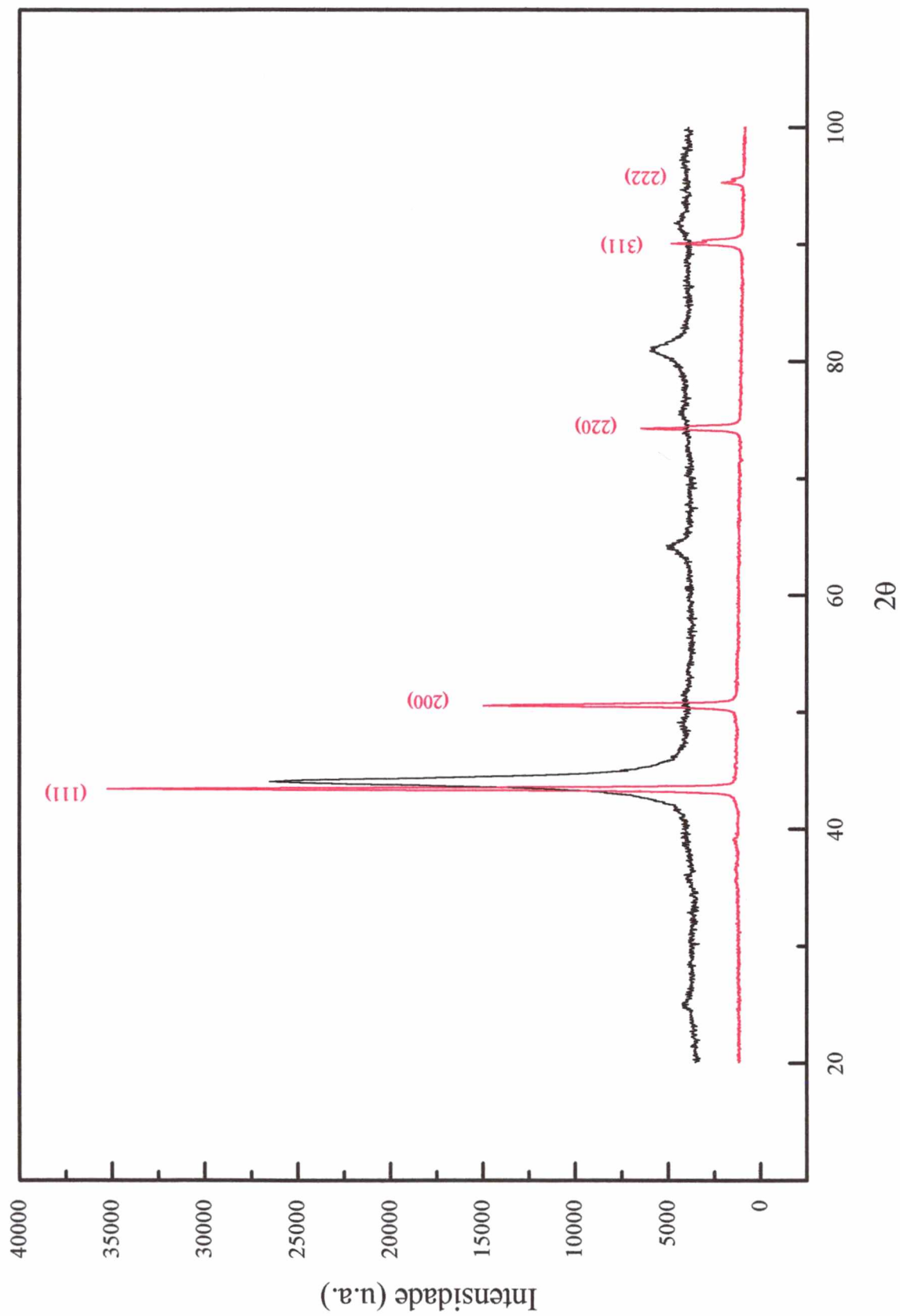


Fig. 4.2 - Padrões de difração de raios-x para:

— Amostra como coletada

— Cobre puro

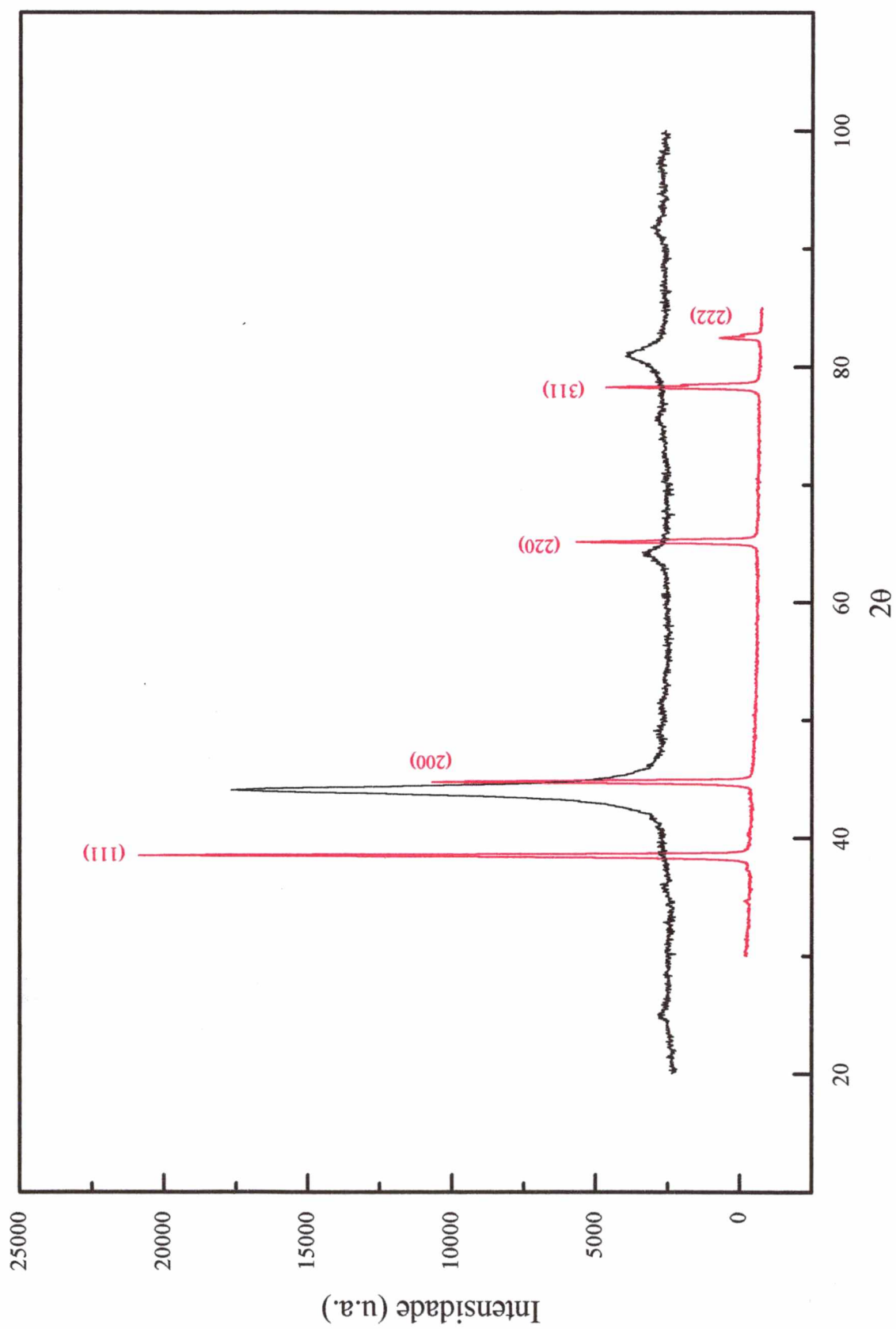


Fig. 4.3 - Padrão de difração de raios-x para:

— Amostra como coletada

— Alumínio puro

Cobre

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

Parâmetros de rede:

 $a = b = c = 3,61 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hkl	d (Å)	θ
1 1 1	2,0842	21,708
2 0 0	1,8050	25,283
2 2 0	1,2763	37,157
3 1 1	1,0885	45,093
2 2 2	1,0421	47,710

Tab. 4.1 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para o cobre.**Alumínio**

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

Parâmetros de rede:

 $a = b = c = 4,05 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hkl	d (Å)	θ
1 1 1	2,3383	19,250
2 0 0	2,0250	22,377
2 2 0	1,4319	32,573
3 1 1	1,2211	39,146
2 2 2	1,1691	41,252
4 0 0	1,0125	49,586

Tab. 4.2 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para o alumínio.

Das figuras 4.2 e 4.3 observa-se o desaparecimento total dos picos do alumínio associados aos planos atômicos (111), (311) e (222) após 100 horas de moagem, enquanto que o pico mais intenso da amostra está ligeiramente deslocado para valores menores de 2θ em relação ao pico proveniente do plano atômico (200) do alumínio. O mesmo pode ser dito para o (220). Com relação ao cobre, observa-se o desaparecimento total dos picos associados aos planos atômicos (200), (220), (311) e (322). O pico mais intenso da amostra está ligeiramente deslocado para valores maiores de 2θ em relação ao pico associado ao plano atômico (111). No padrão de difração da amostra, observa-se picos nas posições angulares $2\theta = 25^\circ, 44^\circ, 65^\circ, 81^\circ$ e 91° , posições nas quais nenhum dos componentes possuem picos. Diante destas observações marcantes, deduz-se a obtenção de uma liga com estrutura cristalográfica diferente daquelas

dos elementos Cu e Al, após 100 horas de moagem. Esta fase será analisada posteriormente. Os planos atômicos indicados na Figura 4.1 serão explicados mais adiante.

As temperaturas alcançadas em MA são muito baixas, o que reduz a energia cinética do processo. Este fato permite a obtenção de materiais amorfos e mal-cristalizados [26]. Portanto, a interpretação de um padrão de difração de raios-x medido para uma amostra colhida após um dado tempo de moagem deve ser feita com muito cuidado. Assim, a análise do padrão de difração de raios-x mostrado na Figura 4.1 não é uma tarefa fácil por duas razões:

- I. O produto final é mal cristalizado e contém defeitos de rede e tensões
- II. O tamanho médio dos cristalitos é muito pequeno (ordem de nanômetros), fato este que dificulta a interpretação dos padrões de difração devido ao alargamento produzido nos picos.

Daí a necessidade de um tratamento térmico para promover a relaxação estrutural e o crescimento do tamanho médio dos cristalitos, a fim de se obter uma fase estável.

Através do padrão de difração mostrado na Figura 4.1, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado considerando os picos mais intensos e a fórmula de Scherrer [27]:

$$L = \frac{0.91\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-x (em Angstrom), β é a largura a meia altura do pico mais intenso (em radianos) e θ é a posição angular deste pico. O valor encontrado foi $L = 76\text{Å}$ para a amostra como coletada. Assim, tem-se uma estrutura nanométrica presente no produto final obtido por MA.

A composição nominal da mistura inicial é 67 at. % de Cu e 33 at. % de Al. Portanto, de acordo com o diagrama de fases no equilíbrio mostrado na Figura 1.1, espera-se obter um composto possuindo a fase γ_2 , a qual é substancialmente isotípica com a fase γ do latão. De acordo com dados publicados [3-9], a fase γ_2 do sistema Cu-Al é do tipo cúbica primitiva e possui parâmetro de rede variando em torno de $a = 8,704\text{Å}$ dependendo da composição. Esta fase γ_2 possui uma faixa composicional entre 31.1 e 37.5 at.% Al. Atualmente o Depto. de Física da UFSC não dispõe de uma microsonda eletrônica ou equipamento similar para medirmos a composição final da amostra obtida por MA. Assim, neste trabalho, assumimos que a composição da liga obtida é $Cu_{67}Al_{33}$.

Para determinação estrutural de materiais policristalinos são usados os programas computacionais INDEX e CELREF que permitem indexar um padrão de difração a uma rede cristalina e refinar os parâmetros de rede, respectivamente. O programa INDEX permite

calcular os índices de Müller (hkl), as distâncias interplanares (d) e as posições angulares dos picos em um padrão de difração para todas as 14 redes espaciais de Bravais. O programa CELREF, baseado em um ajuste através do método dos mínimos quadrados não-lineares, permite o refinamento dos parâmetros de rede das 14 redes espaciais de Bravais, partindo das posições angulares (2θ) dos picos medidos no padrão de difração experimental e dos seus respectivos índices de Müller.

Partindo dos valores iniciais para os parâmetros de rede $a = b = c = 8,704 \text{ \AA}$ [7] e das posições angulares (2θ) dos picos observados no padrão de difração experimental, mostrado na Figura 4.1, o programa INDEX foi usado para identificar os planos atômicos, através dos índices hkl, referentes a cada pico observado neste padrão de difração. De posse desta indexação inicial, o conjunto dos índices hkl, as posições angulares observadas no padrão de difração e os valores iniciais dos parâmetros de rede foram usados no programa CELREF para fazer o refinamento dos parâmetros de rede. Os valores finais refinados para o padrão de difração mostrado na Figura 4.1 foram $a = b = c = 8,7158 \text{ \AA}$. De posse destes valores refinados, novamente o programa INDEX foi usado para obtenção da indexação definitiva. A Tabela 4.3 mostra as propriedades cristalográficas para a amostra colhida após 100 horas de moagem. Esta Tabela exhibe todos os planos atômicos de possíveis reflexões permitidas para uma célula unitária primitiva, com parâmetros de rede $a = b = c = 8.7158 \text{ \AA}$. As reflexões permitidas são aquelas onde $h + k + l = \text{par}$ e $h + k + l = \text{ímpar}$. Os valores em negrito correspondem às reflexões observadas no padrão de difração mostrado na Figura 4.1.

Comprimento de onda usado: $1,5418 \text{ \AA}$

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: cúbica primitiva

Parâmetros de rede refinados:

$a = b = c = 8,7158 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hkl	d(Å)	θ	hkl	d(Å)	θ
1 1 0	6,1630	7,186	5 4 1	1,3449	34,975
2 0 0	4,3579	10,189	6 2 2	1,3140	35,923
2 1 0	3,8978	11,407	5 4 2	1,2993	36,394
2 1 1	3,5582	12,513	6 3 1	1,2851	36,862
2 2 0	3,0815	14,488	4 4 4	1,2580	37,791
2 2 1	2,9053	15,287	6 3 2	1,2451	38,253
3 1 0	2,7562	16,242	5 4 3	1,2326	38,713
2 2 2	2,5160	17,842	5 5 0	1,2326	38,713
3 2 1	2,3294	19,326	7 1 0	1,2326	38,713
4 0 0	2,1790	20,720	6 4 0	1,2087	39,629

4 1 1	2,0543	22,040	6 3 3	1,1861	40,539
3 3 0	2,0543	22,040	7 2 1	1,1861	40,539
4 2 0	1,9489	23,301	5 5 2	1,1861	40,539
3 3 2	1,8582	24,511	6 4 2	1,1647	41,444
4 2 2	1,7791	25,678	7 3 0	1,1444	42,346
5 1 0	1,7093	26,808	7 3 2	1,1069	44,142
4 3 1	1,7093	26,808	6 5 1	1,1069	44,142
5 2 1	1,5913	28,977	8 0 0	1,0895	45,039
4 4 0	1,5408	30,023	8 1 1	1,0728	45,936
5 3 0	1,4947	31,047	7 4 1	1,0728	45,936
4 3 3	1,4947	31,047	5 5 4	1,0728	45,936
4 4 2	1,4526	32,052	8 2 0	1,0569	46,833
6 0 0	1,4526	32,052	6 4 4	1,0569	46,833
6 1 1	1,4139	33,041	8 2 2	1,0272	48,635
5 3 2	1,4139	33,041	6 6 0	1,0272	48,635
6 2 0	1,3781	34,014	8 3 1	1,0132	49,540

Tab. 4.3 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para a liga $Cu_{67}Al_{33}$ como coletada.

Uma comparação entre os valores das posições angulares calculadas e os valores observados no padrão de difração mostrado na Figura 4.1, mostra uma excelente concordância, indicando que a fase obtida após 100 horas de moagem da mistura inicial é realmente a fase γ_2 , como esperado.

A variação observada entre os valores dos parâmetros de rede fornecido pela literatura [6] e aqueles calculados no presente trabalho, é atribuída à diferença na composição e possíveis distorções na rede cristalina devido à presença de defeitos de rede e tensões.

O cartão JCPDS-ICDD 2-1254 para o composto Cu_9Al_4 (69,23 at. % Cu) é mostrado na Figura 4.4. A manipulação deste cartão foi feita visando superpô-lo diretamente ao padrão de difração medido para amostra retirada após 100 horas de moagem. O resultado é mostrado na Figura 4.5.

Observamos uma excelente concordância entre estes dois padrões de difração. Como já mencionado neste capítulo, os alargamentos de todos os picos observados no padrão de difração medido são devidos ao tamanho médio dos cristalitos (76 Å) alcançados no processo MA. Considerando as características deste processo, é evidente a presença de defeitos e tensões na rede cristalina do material obtido. As intensidades não serão comparadas tendo em vista que o padrão de difração do cartão foi obtido usando um monocristal da fase γ - Cu_9Al_4 .

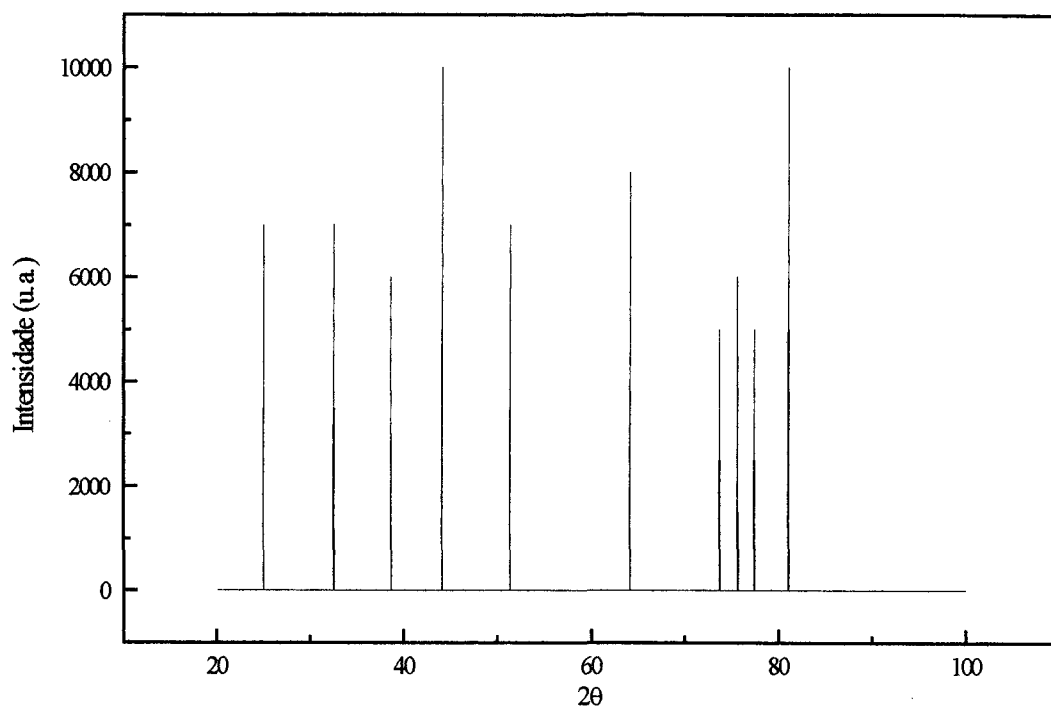


Fig. 4.4 - Cartão JCPDS-ICDD 2-1254 para o Cu_9Al_4 .

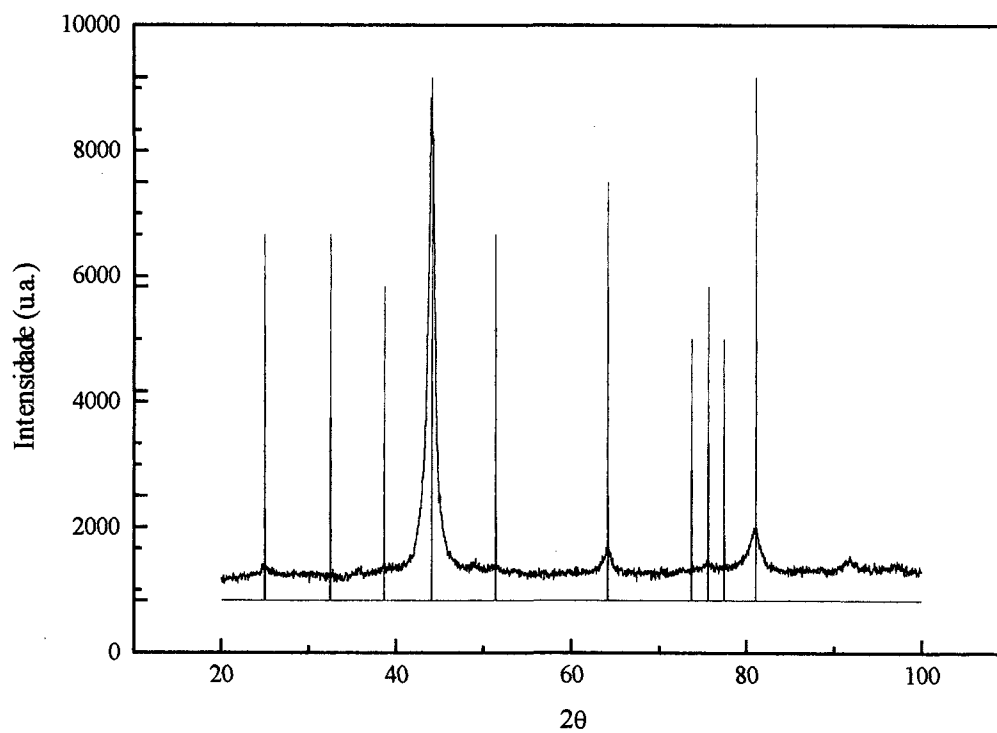


Fig. 4.5 - Liga como coletada e Cu_9Al_4 (JCPDS)

Esta análise suporta as nossas conclusões de que o produto final obtido por MA contém a fase γ_2 .

4.1.2 - Caracterização térmica (DSC)

Como já foi comentado neste capítulo, o processo MA introduz vários tipos de defeitos e tensões na rede cristalina do produto final. Assim, é necessário um tratamento térmico a fim de remover estes defeitos e tensões. Para a determinação da temperatura apropriada para este tratamento, uma pequena quantidade (cerca de 8 mg) da amostra coletada após 100 horas de moagem foi analisada pela técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), no intervalo de 30°C a 550°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/minuto. A Figura 4.6 mostra o espectro DSC medido.

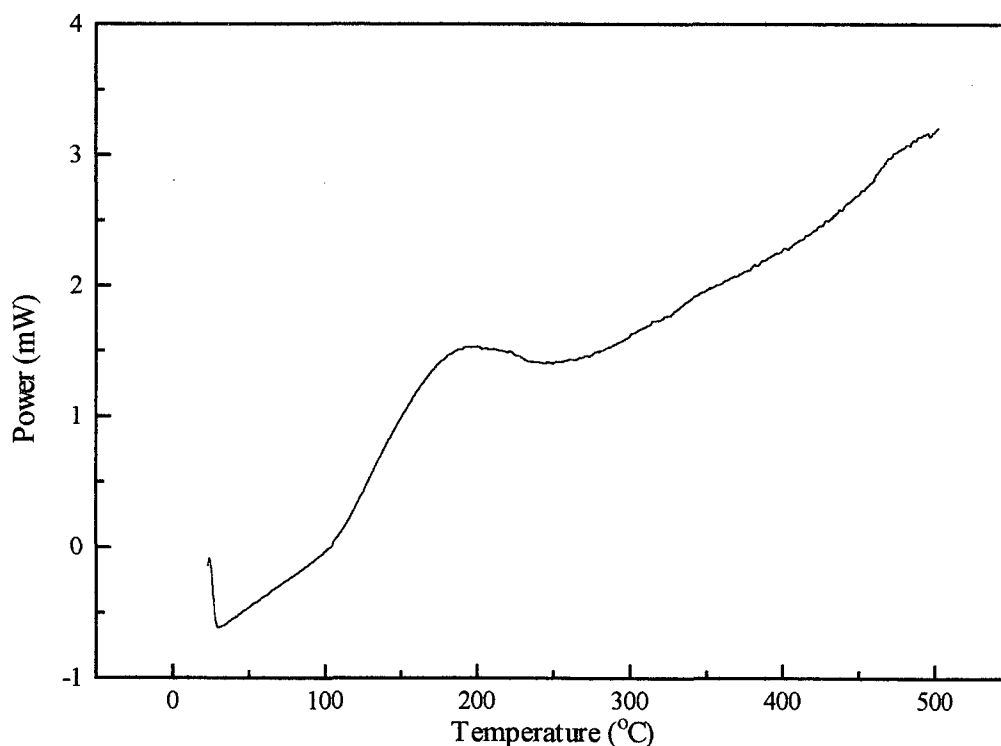


Fig. 4.6 - DSC para a liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ como coletada.

Nesta figura, pode-se observar um grande pico exotérmico localizado entre 103°C e 181°C. A energia correspondente a este pico é 14,14 cal/g. Esta energia está associada com a entalpia necessária para promover ou uma relaxação estrutural, a qual removerá os defeitos e tensões presentes na rede cristalina, ou uma possível mudança de fase.

4.1.3 - Tratamento Térmico

Baseado no espectro de DSC, o tratamento térmico da liga $Cu_{67}Al_{33}$ foi realizado à temperatura de 400°C durante 70 horas. Após este tempo, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada lentamente. A seguir, o padrão de difração para esta amostra tratada foi medido e está apresentado na Figura 4.7. A fim de uma melhor avaliação dos efeitos do tratamento térmico, o padrão de difração medido para esta amostra antes do tratamento térmico e o padrão de difração medido após o tratamento térmico são mostrados em uma mesma Figura 4.8.

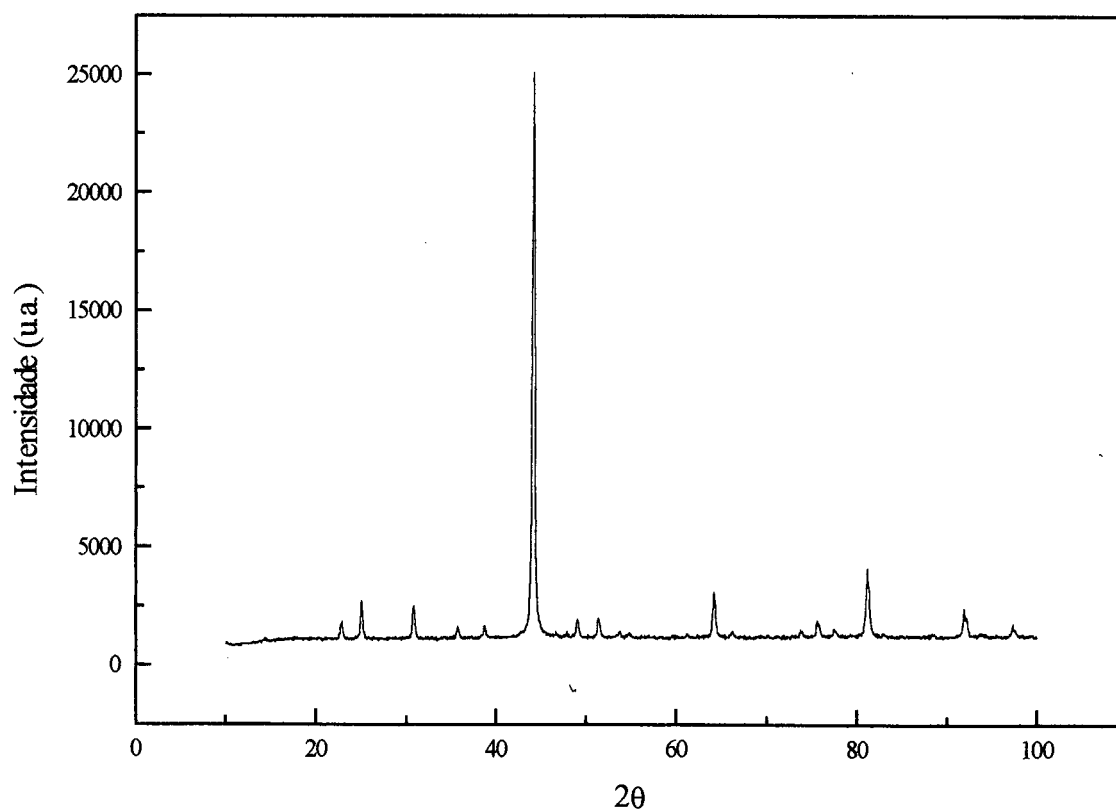


Fig 4.7 - Padrão de difração de raios-x para liga $Cu_{67}Al_{33}$ tratada termicamente.

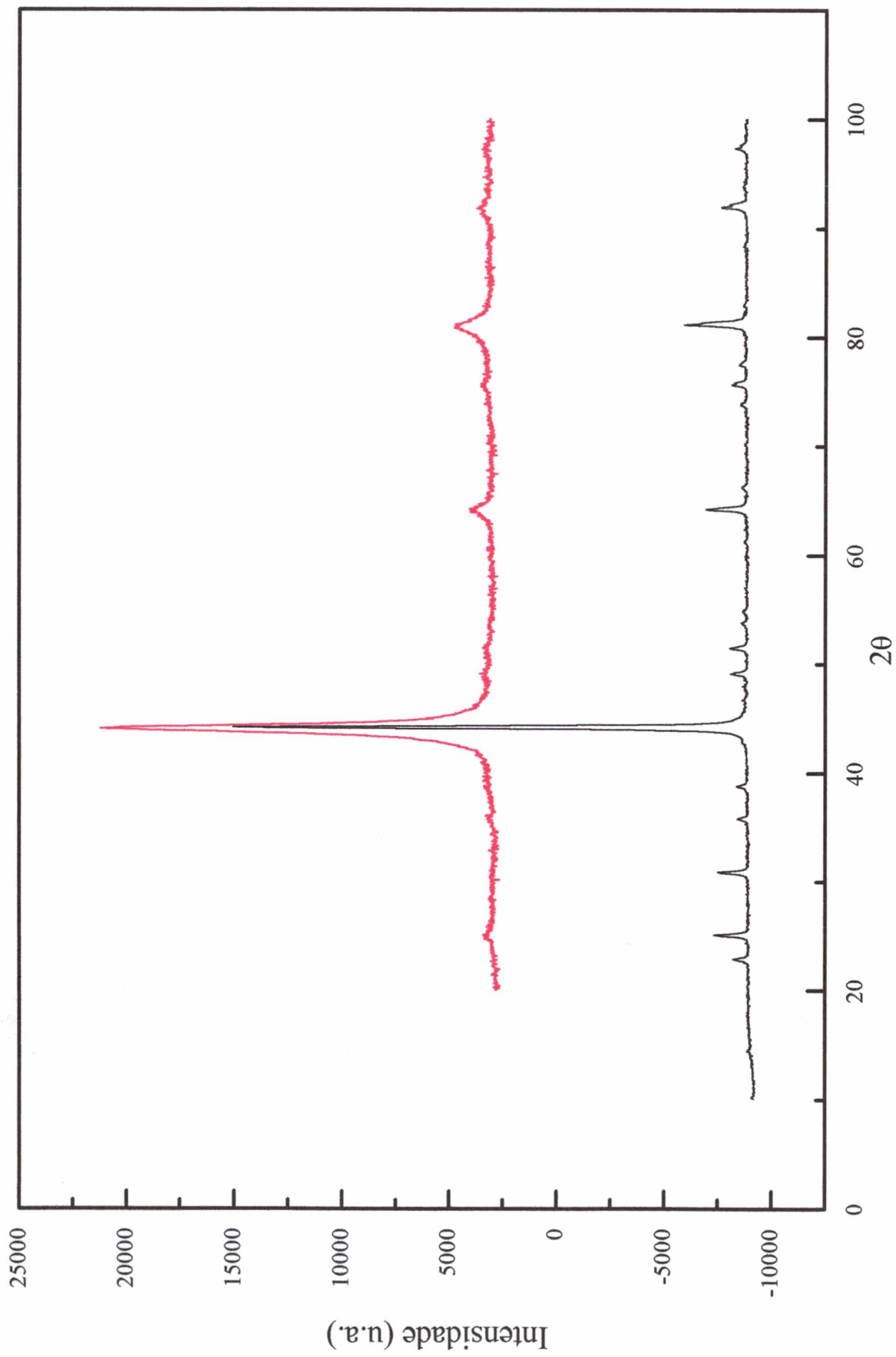


Fig. 4.8 - Padrões de difração para:
— Liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ tratada termicamente
— Liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ como coletada

Por questões didáticas, a partir deste ponto usaremos as seguintes abreviações:

- amostra tratada termicamente = amostra TT
- amostra antes do tratamento = amostra AT

Uma comparação destes dois padrões de difração mostra que o padrão medido para a amostra TT tem a mesma forma geral daquele medido para a amostra AT. Isto indica que o tratamento térmico não promoveu nenhuma mudança de fase, somente uma relaxação estrutural. Assim, o largo pico exotérmico mostrado na Figura 4.6 está somente associado à eliminação de defeitos e tensões introduzidas na rede cristalina pelo processo MA. Desta forma, esperamos encontrar novamente a fase γ_2 na amostra TT. Por outro lado, os picos no padrão de difração da amostra AT são vistos mais estreitos, mais intensos e mais bem definidos no padrão de difração da amostra TT (ver Figura 4.8).

Também é observado na Figura 4.8, o surgimento de vários outros picos bem resolvidos, estreitos e de baixa intensidade. Estes picos, aparentemente, estão presentes no padrão de difração da amostra AT, porém são pouco visíveis e mal resolvidos devido ao alargamento do padrão por consequência do tamanho médio dos cristalitos (76 Å) e, possivelmente devido também a um desordenamento dos átomos na presença de defeitos e tensões na rede cristalina. Esta melhor resolução do padrão de difração medido para a amostra TT se deve ao crescimento do tamanho médio dos cristalitos que formam as partículas, à eliminação de defeitos e tensões presentes na rede cristalina e a um ordenamento dos átomos no interior da célula primitiva. Este efeito de ordenamento dos átomos é traduzido no padrão de difração através das variações de intensidade dos picos com menores intensidades. Este ordenamento também pode causar uma ligeira mudança na densidade da liga. A técnica MA produz um produto final com uma estrutura nanométrica e com defeitos de rede e tensões. O tratamento térmico remove estes defeitos e tensões como também promove um crescimento dos cristalitos, causando uma melhor resolução no padrão de difração, como visto na Figura 4.8. Assim, o efeito de ordenamento dos átomos é mascarado. Neste trabalho, não foi realizada medidas de densidade devido a dificuldades técnicas, uma vez que o produto final obtido está na forma de pó. Usando a fórmula de Scherrer (equação 4.1) e o pico mais intenso, calculamos o tamanho médio dos cristalitos. O valor encontrado foi igual a 246 Å.

Tendo em vista que o padrão de difração medido para a amostra TT apresenta a mesma forma geral que aquele para a amostra AT, é natural que ao se tentar uma indexação para este novo padrão de difração seja primeiramente verificado uma rede cristalina do tipo cúbica

primitiva. Deste modo, o mesmo procedimento para refinamento e indexação, já descrito anteriormente, quando da análise da amostra AT, foi aqui repetido. Os parâmetros de rede calculados foram $a = b = c = 8,7054 \text{ \AA}$. A Tabela 4.4 mostra as propriedades cristalográficas para uma rede cúbica primitiva com parâmetro de rede $a = b = c = 8.7054 \text{ \AA}$. Aqui novamente os valores em negrito são aqueles referentes aos picos vistos no padrão de difração mostrado na Figura 4.7, enquanto os demais pertencem às reflexões permitidas para a rede cúbica primitiva. É importante observar nesta Tabela que picos com $h + k + l = \text{ímpar}$ são observados no padrão de difração medido para a amostra TT.

Comprimento de onda usado: 1.5418 \AA

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: cúbica primitiva

Parâmetros de rede refinados:

$a = b = c = 8.7054 \text{ \AA}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

h k l	(\AA)	θ	h k l	d (\AA)	θ
1 1 0	6,1556	7,194	5 4 1	1,3433	35,022
2 0 0	4,3527	10,201	6 2 2	1,3124	35,973
2 1 0	3,8932	11,421	5 4 2	1,2977	36,444
2 1 1	3,5540	12,528	6 3 1	1,2835	36,913
2 2 0	3,0778	14,505	4 4 4	1,2565	37,845
2 2 1	2,9018	15,406	6 3 2	1,2436	38,307
3 1 0	2,7529	16,262	5 4 3	1,2311	38,768
2 2 2	2,5130	17,864	5 5 0	1,2311	38,768
3 2 1	2,3266	19,350	7 1 0	1,2311	38,768
4 0 0	2,1764	20,745	6 4 0	1,2072	39,686
4 1 1	2,0519	22,068	6 3 3	1,1847	40,597
3 3 0	2,0519	22,068	7 2 1	1,1847	40,597
4 2 0	1,9466	23,330	5 5 2	1,1847	40,597
3 3 2	1,8560	24,542	6 4 2	1,1633	41,505
4 2 2	1,7770	25,711	7 3 0	1,1431	42,408
5 1 0	1,7073	26,843	7 3 2	1,1056	44,209
4 3 1	1,7073	26,843	6 5 1	1,1056	44,209
5 2 1	1,5894	29,015	8 0 0	1,0882	45,108
4 4 0	1,5389	30,062	8 1 1	1,0716	45,006
5 3 0	1,4930	31,088	7 4 1	1,0716	45,006
4 3 3	1,4930	31,088	5 5 4	1,0716	45,006
4 4 2	1,4509	32,095	8 2 0	1,0557	46,906
6 0 0	1,4509	32,095	6 4 4	1,0557	46,906
6 1 1	1,4122	33,085	8 2 2	1,0259	48,712
5 3 2	1,4122	33,085	6 6 0	1,0259	48,712

6 2 0	1,3764	34,060	8 3 1	1,0120	49,621
-------	--------	--------	-------	--------	--------

Tab. 4.4 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para a liga $Cu_{67}Al_{33}$ tratada termicamente.

De acordo com a referência [7], os valores do parâmetro de rede para a fase γ , aqui chamada de γ_2 , diminuem com o aumento do conteúdo de alumínio na liga. Para as ligas contendo 34,9 at.% Al e 35,2 at.% Al os valores dados por [7] são $a = 8,704 \text{ \AA}$ e $8,703 \text{ \AA}$, respectivamente. A liga contendo 31,3 at.% Al apresenta um campo bifásico, $\alpha + \gamma$. Supondo existir uma relação linear entre os valores do parâmetro de rede e a concentração de alumínio na fase γ_2 , uma extrapolação para o valor $a = 8,7054 \text{ \AA}$ encontrado neste trabalho conduz a uma liga de composição contendo 34,48 at.% Al, o que está bem próximo da composição inicial da mistura, a qual era de 33 at.% Al.

4.1.4 - Simulação dos Padrões de Difração de Raios-X pelo Método de Rietveld

Recentemente, foi instalado em nosso laboratório o programa computacional que permite simular um padrão de difração usando o método desenvolvido por H. Rietveld [28,29]. Este método baseia-se no refinamento de estruturas cristalinas e não de perfis, como é o caso dos programas CELREF e INDEX, descritos anteriormente. No método de Rietveld, são refinados os parâmetros nos modelos para a estrutura do cristal e outros efeitos do espécime e dos instrumentos sobre o padrão de difração. Neste método, existe a possibilidade de extrair informações detalhadas da estrutura do cristal a partir de um padrão de difração de um material policristalino, como por exemplo o refinamento sistemático da estrutura do cristal, como será visto mais adiante. Assim, vê-se que o método de Rietveld neste trabalho é de grande importância, pois ele foi desenvolvido para analisar e refinar estruturas cristalinas de materiais policristalinos a partir de seus padrões de difração. No processo MA, os produtos finais obtidos são sempre materiais policristalinos, isto é, na forma de pó. Por outro lado, a análise de estruturas cristalinas são realizadas, em sua maioria, para fases em equilíbrio.

As propriedades cristalográficas de ligas Cu-Al, na fase γ , foram estudadas por [4-9]. Os dados para as coordenadas atômicas descritas em [4-6], o grupo espacial ($\overline{P43m}$) e o parâmetro de rede aqui calculado ($8,7054 \text{ \AA}$) foram usados na análise estrutural desenvolvida por Rietveld [28].

As propriedades cristalográficas, incluindo as coordenadas atômicas, para a fase γ determinadas por [4-6] foram obtidas para ligas apresentando esta fase em equilíbrio estável. Já mencionamos que o processo MA produz um produto final em equilíbrio metaestável, devido a presença de defeitos e tensões na rede cristalina. Assim, em princípio, a análise do padrão de difração da amostra AT não permite tirar conclusões corretas sobre detalhes estruturais da fase γ presente nesta amostra, razão pela qual iniciaremos as simulações pela amostra TT que apresenta uma fase em equilíbrio estável. A análise através de simulação do padrão de difração da amostra AT (Figura 4.1) será feita posteriormente.

Bradley e colaboradores [4,5,7,9] descrevem a estrutura cristalográfica da fase γ_2 nas ligas Cu-Al como sendo do tipo cúbica primitiva, possuindo 52 átomos por célula unitária divididos entre quatro grupos de átomos estruturalmente equivalentes, os quais são chamados átomos A, B, C e D. As coordenadas dos átomos estão mostradas na Tabela 4.5. Os átomos de cobre estão assim distribuídos: $4A_2$, $4B_1$, $4B_2$, $6C_1$, $6C_2$ e $12D_1$, totalizando 36 átomos de cobre. Os átomos de alumínio consistem de 4 átomos em A_1 e 12 em D_2 , totalizando 16 átomos.

Tab. 4.5 - Ocupação dos clusters e coordenadas atômicas de γ_2 Cu-Al, onde $a = 0,10$, $b = 0,16$, $c = 0,35$, $d = 0,30$ e $e = 0,04$

		Subgrupo 1	Subgrupo 2
Átomos A	Ocupação	Al	Cu
	Coordenadas	$(a a a)$, $(a -a -a)$, $(-a a -a)$, $(-a -a a)$	$(\frac{1}{2}+a \frac{1}{2}+a \frac{1}{2}+a)$, $(\frac{1}{2}+a \frac{1}{2}-a \frac{1}{2}-a)$, $(\frac{1}{2}-a \frac{1}{2}+a \frac{1}{2}-a)$, $(\frac{1}{2}-a \frac{1}{2}-a \frac{1}{2}+a)$
Átomos B	Ocupação	Cu	Cu
	Coordenadas	$(-b -b -b)$, $(-b b b)$, $(b -b b)$, $(b b -b)$	$(\frac{1}{2}-b \frac{1}{2}-b \frac{1}{2}-b)$, $(\frac{1}{2}-b \frac{1}{2}+b \frac{1}{2}+b)$, $(\frac{1}{2}+b \frac{1}{2}-b \frac{1}{2}+b)$, $(\frac{1}{2}+b \frac{1}{2}+b \frac{1}{2}-b)$
Átomos C	Ocupação	Cu	Cu
	Coordenadas	$(c 0 0)$, $(-c 0 0)$, $(0 c 0)$, $(0 -c 0)$, $(0 0 c)$, $(0 0 -c)$	$(\frac{1}{2}+c 0 0)$, $(\frac{1}{2}-c 0 0)$, $(0 \frac{1}{2}+c 0)$, $(0 \frac{1}{2}-c 0)$, $(0 0 \frac{1}{2}+c)$, $(0 0 \frac{1}{2}-c)$
Átomos D	Ocupação	Cu	Al
	Coordenadas	$(d d e)$, $(d -d -e)$, $(-d d -e)$, $(-d -d -e)$, $(d e d)$, $(d -e -d)$, $(-d e -d)$, $(-d -e -d)$, $(e d d)$, $(e -d -d)$, $(-e d -d)$, $(-e -d -d)$	$(\frac{1}{2}+d \frac{1}{2}+d \frac{1}{2}+e)$, $(\frac{1}{2}+d \frac{1}{2}-d \frac{1}{2}-e)$, $(\frac{1}{2}-d \frac{1}{2}+d \frac{1}{2}-e)$, $(\frac{1}{2}-d \frac{1}{2}-d \frac{1}{2}+e)$, $(\frac{1}{2}+d \frac{1}{2}+e \frac{1}{2}+d)$, $(\frac{1}{2}+d \frac{1}{2}-e \frac{1}{2}-d)$, $(\frac{1}{2}-d \frac{1}{2}+e \frac{1}{2}-d)$, $(\frac{1}{2}-d \frac{1}{2}-e \frac{1}{2}+d)$, $(\frac{1}{2}+e \frac{1}{2}+d \frac{1}{2}+d)$, $(\frac{1}{2}+e \frac{1}{2}-d \frac{1}{2}-d)$, $(\frac{1}{2}-e \frac{1}{2}+d \frac{1}{2}-d)$, $(\frac{1}{2}-e \frac{1}{2}-d \frac{1}{2}+d)$

A estrutura pode ser melhor compreendida se considerarmos os dois subgrupos de átomos separadamente, subgrupo 1 e subgrupo 2. Cada subgrupo forma um cluster (aglomerado) de 26 átomos. Um cluster A, formado pelo subgrupo 1, tem seu centro na origem

da célula unitária $(0,0,0)$ e o outro cluster B, formado pelo subgrupo 2, tem seu centro em $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Heidenstam e colaboradores [6] descrevem a estrutura da fase γ_2 nas ligas Cu-Al da mesma forma apresentada por Bradley: dois clusters, com 26 átomos cada, centrados em $(0,0,0)$ (cluster A) e $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (cluster B). Os clusters A e B são formados de uma posição tetraédrica mais interna (IT) ocupados pelos átomos A_1 e A_2 , uma posição tetraédrica mais externa (OT) ocupada pelos átomos B_1 e B_2 , uma posição octaédrica (OH) ocupada pelos átomos C_1 e C_2 e uma posição cubo-octaédrica (CO) ligeiramente distorcida ocupada pelos átomos D_1 e D_2 . A figura 4.9 mostra o cluster A centrado em $(0,0,0)$, enquanto a Fig. 1.3 mostra os 52 átomos na célula unitária.

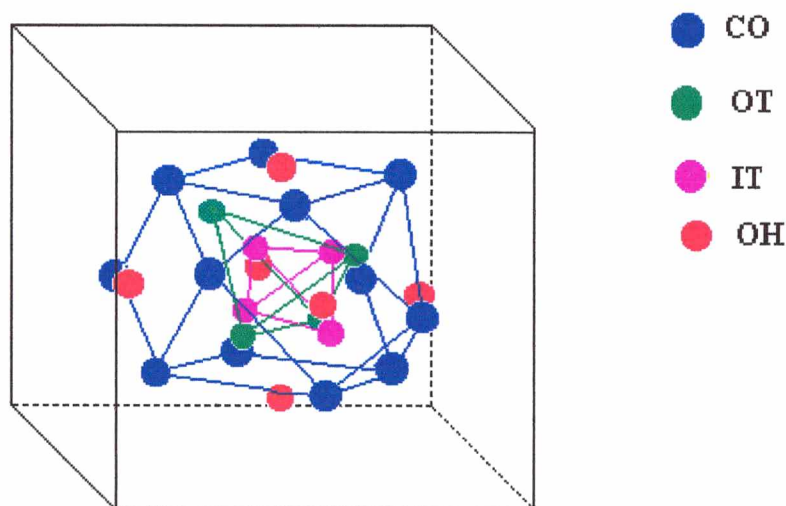


Fig. 4.9 - Posições atômicas no cluster A (centrado em $(0,0,0)$) da célula unitária da fase γ .

Nos trabalhos realizados por Bradley para ligas γ -CuAl [4], as posições dos átomos no cluster B variam com um fator $1/2$ em relação ao cluster A (ver tabela 4.5). Mais recentemente, Heidenstam [6] mostrou que este fator não é exatamente $1/2$. Os resultados encontrados por Heidenstam estão reproduzidos na tabela 4.6.

Tab. 4.6 - Coordenadas atômicas e ocupação dos clusters de acordo com Heidenstam.

		Cluster A	Cluster B
IT	Ocupação	Al	Cu
	<i>a</i>	0,1144	0,6046
OT	Ocupação	Cu	Cu
	<i>b</i>	-0,1690	0,3248
OH	Ocupação	Cu	Cu
	<i>c</i>	0,3565	0,8554
CO	Ocupação	Cu	Al
	<i>d</i>	0,3142	0,8108
	<i>e</i>	0,0337	0,5367

Na referência [4], há uma divergência na distribuição de átomos de alumínio suposta pelo autor com aquela apresentada nas conclusões do mesmo. De acordo com este pesquisador dentre as possíveis maneiras de colocar os átomos de Al na fase δ -CuAl (a fase δ é usada em [4] para representar o composto Cu_9Al_4 e outras ligas Cu-Al com concentração de alumínio entre 31 at.% Al e 35 at.% Al) a única possível é aquela em que os átomos de alumínio ocupam as posições A_2 e D_1 . Uma comparação desta solução única com as Tabelas 4.5 e 4.6, mostra uma inversão dos espécimes atômicos nestas posições.

Em nossas simulações usamos esta solução única dada por [4] e aquelas mostradas nas Tabelas 4.5 e 4.6. O modelo em que as posições A_2 e D_1 são ocupados por alumínio (solução única dada por [4]), simulou melhor o nosso padrão de raios-x para a amostra TT (Figura 4.10) do que o modelo apresentado por Heidenstam e colaboradores (Figura 4.11) uma vez que este não simulou o primeiro pico ($2\theta = 22,842$) do padrão de difração medido e além disso simulou um pico não existente no mesmo (estes picos estão assinalados na Figura 4.11). Para os demais picos, todos modelos dão aproximadamente os mesmos resultados. Assim, neste trabalho, guardamos o modelo dado por Bradley [4], onde as posições A_2 e D_1 são ocupadas por átomos de alumínio.

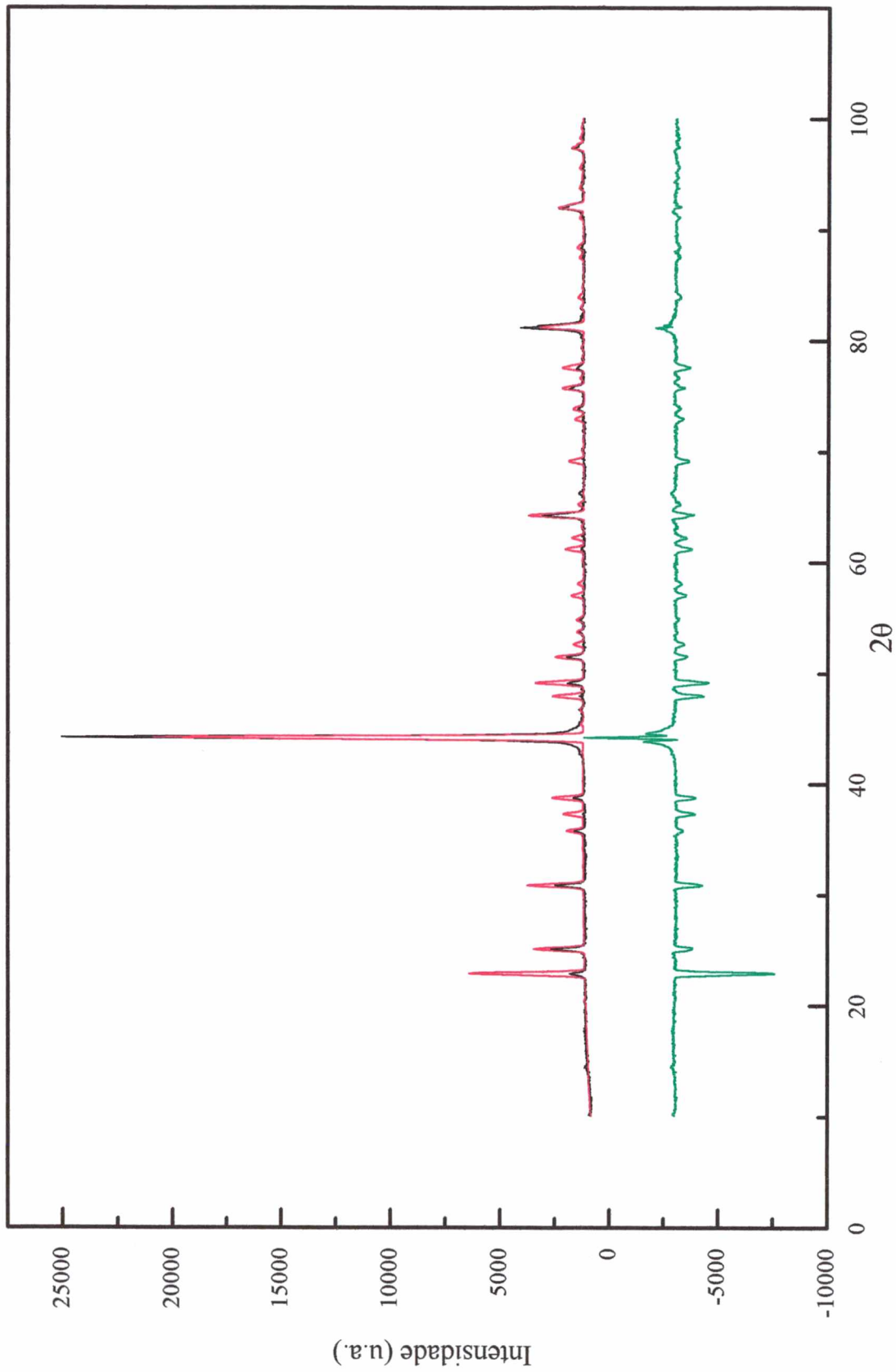


Fig. 4.10 - Simulação do padrão de difração de raios-x da liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ usando as coordenadas atômicas publicadas por Bradley e colaboradores, onde as posições A_2 e D_1 são ocupados por átomos de Al.
 — Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre o medido e o simulado

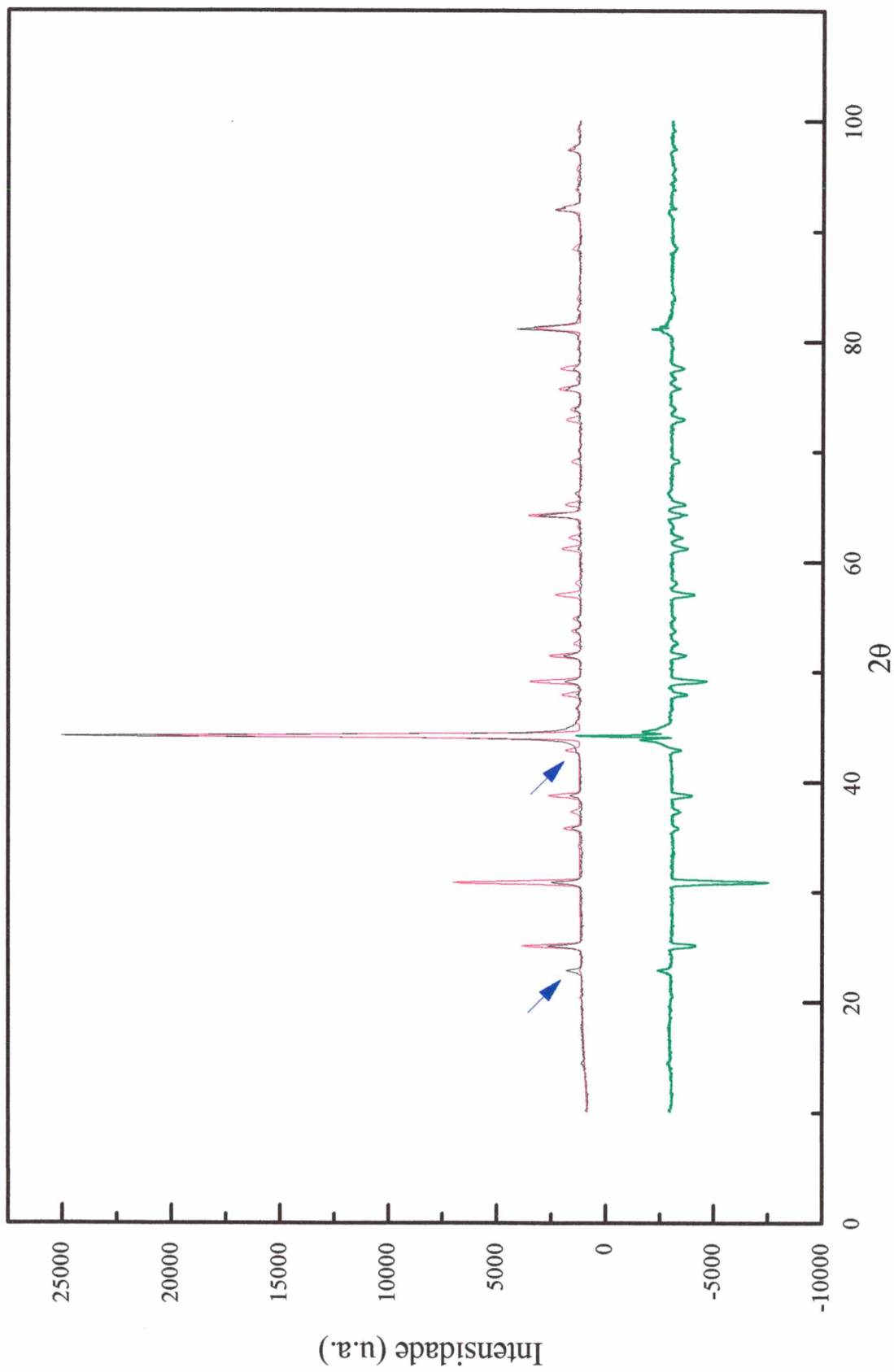


Fig. 4.11 - Simulação do padrão de difração de raios-x da liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ usando as coordenadas atômicas publicadas por Heidenstam e colaboradores.

— Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e simulado

A análise do padrão de difração da amostra AT mostrou que apesar da existência de defeitos e tensões na rede, inerentes ao processo MA, bem como o efeito do tamanho dos cristalitos, a fase γ_2 foi obtida. Assim, o modelo de estrutura guardado neste trabalho (solução única de Bradley) foi usado, juntamente com o valor do parâmetro de rede calculado ($a = 8,7158$), na tentativa de simular o padrão de difração medido para a amostra AT mostrado na Figura 4.1. Os padrões simulado e medido são apresentados na Figura 4.12, bem como a diferença entre eles.

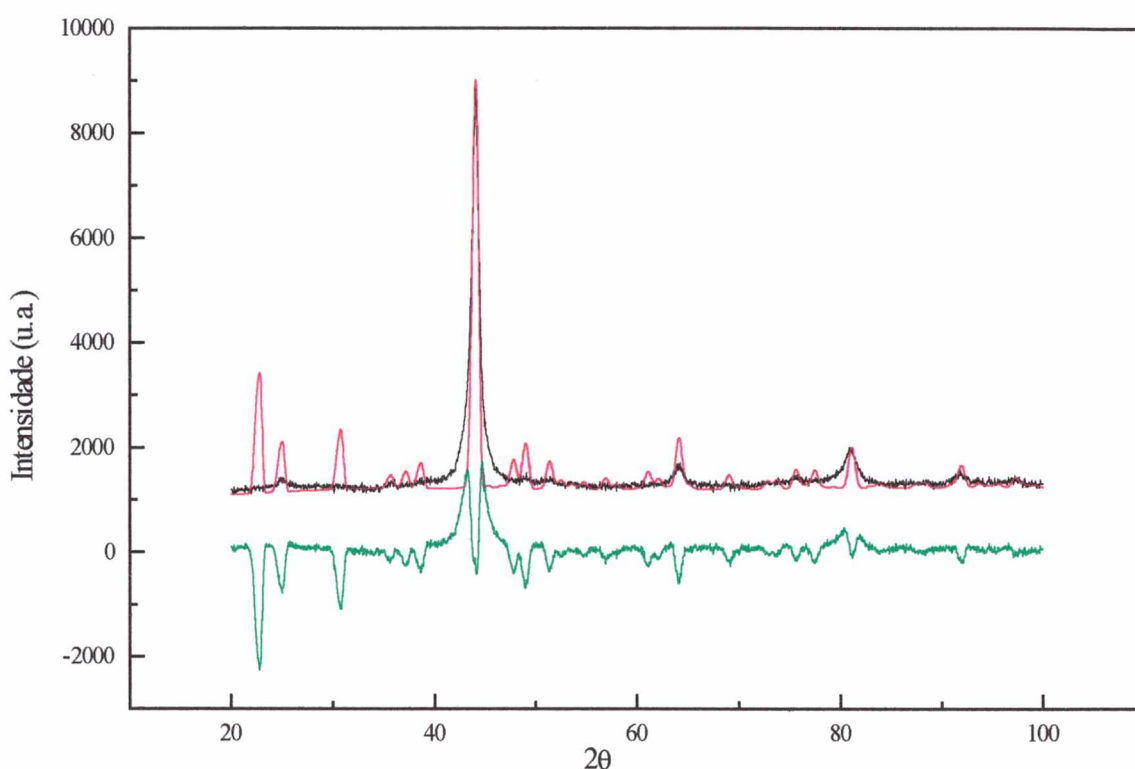


Fig. 4.12 - Simulação do padrão de difração de raios-x para a liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ com o coletada.

— Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e simulado

Desta figura, pode-se observar que o padrão simulado apresenta diversos picos em posições onde no padrão medido aparecem picos largos, devido ao tamanho médio de cristalito alcançado, defeitos e tensões na rede, e picos de baixa intensidade. Mas todos os picos de alta intensidade no padrão de difração são reproduzidos. Estes resultados ratificam as conclusões anteriores da presença da fase γ_2 na amostra coletada após 100 horas de moagem.

CAPÍTULO 5

Fabricação e Caracterização da Liga $Ag_{39}Cd_{61}$

5.1 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga $Ag_{39}Cd_{61}$. Os dados sobre o meio de moagem, massas dos componentes, BPR e atmosfera de moagem, estão descritos na Tabela 3.2 (Cap. 3).

Uma ampla pesquisa bibliográfica foi realizada e não foi encontrado nenhum resultado para ligas do sistema Ag-Cd fabricadas por MA. Assim, os resultados apresentados a seguir são contribuições originais deste trabalho.

O processo MA para a obtenção da liga $Ag_{39}Cd_{61}$ foi interrompido após 100 horas de moagem e uma pequena quantidade de pó foi colhida para realização de medidas de difração de raios-x e DSC. Ressaltamos que a escolha do tempo de interrupção do processo MA foi, de certo modo, arbitrária, pois os únicos parâmetros empíricos que nos guiaram foram a experiência já adquirida na preparação de ligas de vários outros sistemas e o conhecimento do padrão de difração de raios-x da fase γ presente em ligas já estudadas.

5.1.1 - Amostra como coletada

A amostra colhida era formada por um pó muito fino de cor escura com minúsculos pontos brilhantes. A Figura 5.1 mostra o padrão de difração de raios-x medido para esta amostra. A fim de melhor visualizar a evolução estrutural sofrida pela mistura inicial após 100 horas de moagem, são mostrados nas Figuras 5.2 e 5.3, os padrões de difração dos elementos cristalinos prata e cádmio juntamente com o padrão medido para a amostra. As propriedades cristalográficas destes elementos estão descritas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

O cádmio cristalino, usado neste trabalho, apresenta partículas com diâmetro em torno de 2 mm. Assim, para a obtenção do padrão de difração deste elemento, foi necessário moer-lo e peneirar uma certa quantidade do mesmo, até ser atingido um tamanho de partícula compatível com o experimento de difração de raios-x.

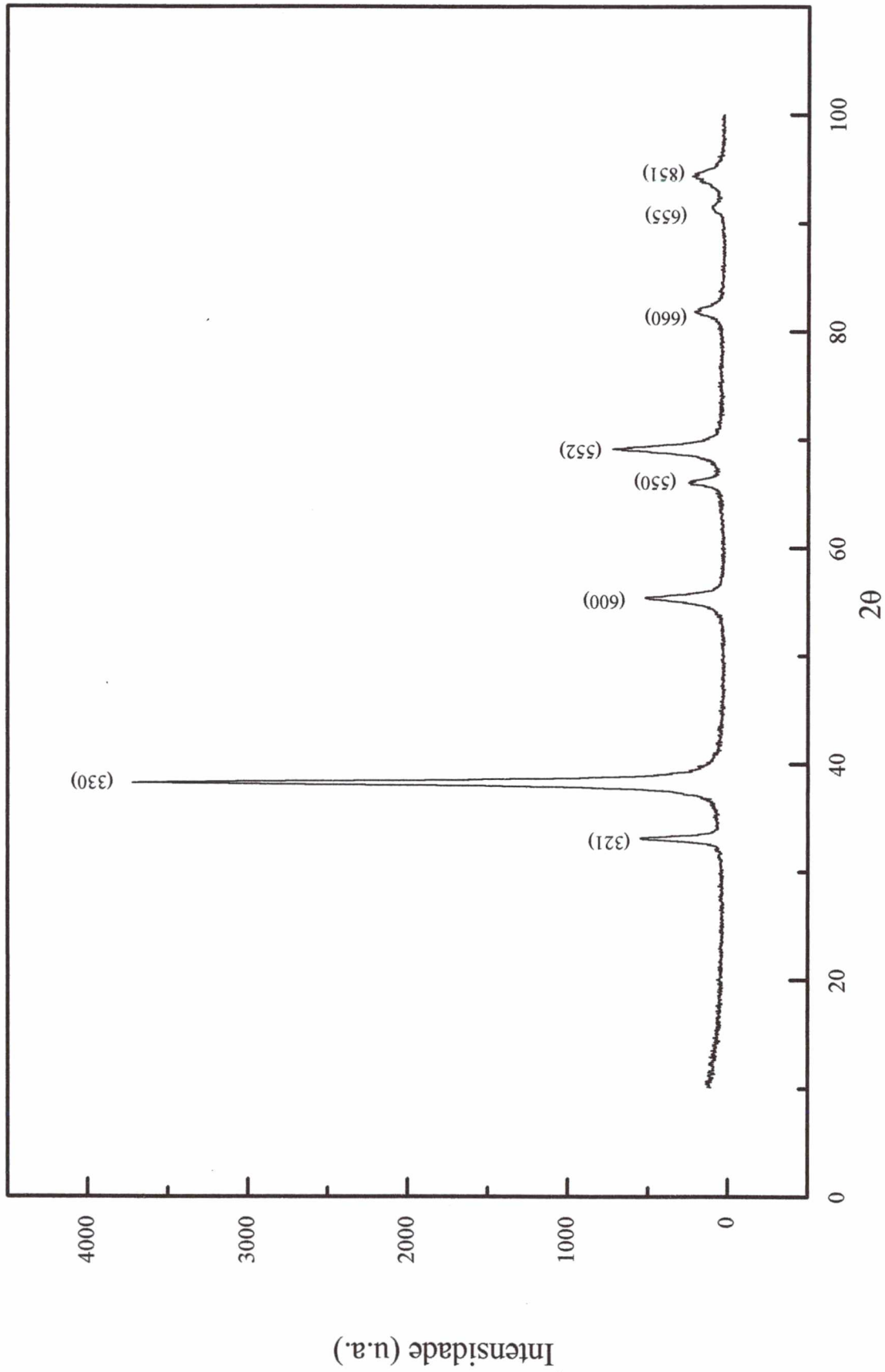


Fig. 5.1. - Padrão de difração de raios-x para a amostra coletada após 100 horas de moagem.

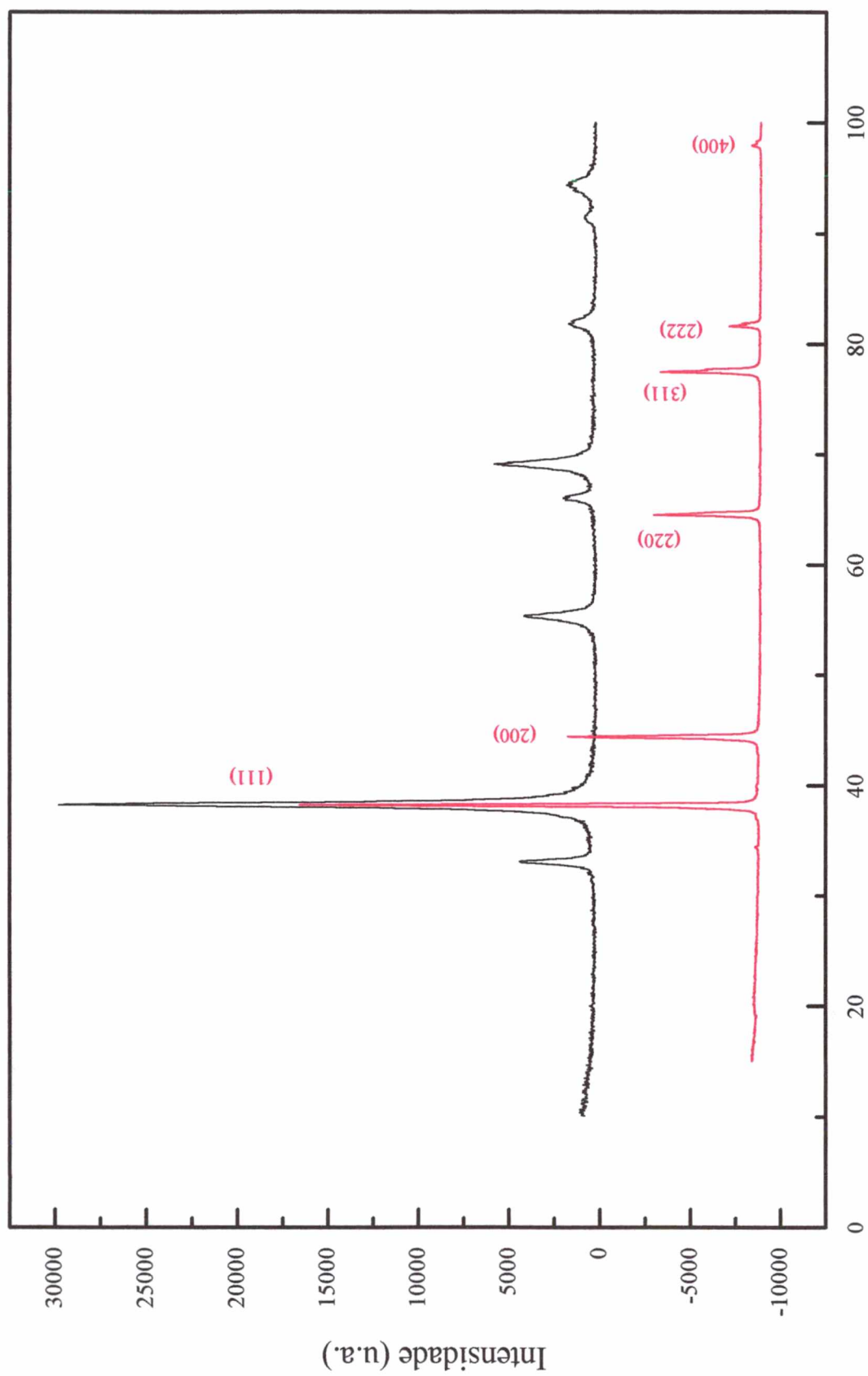


Fig. 5.2 - Padrão de difração de raios-x para:

— Amostra como coletada

— Prata pura

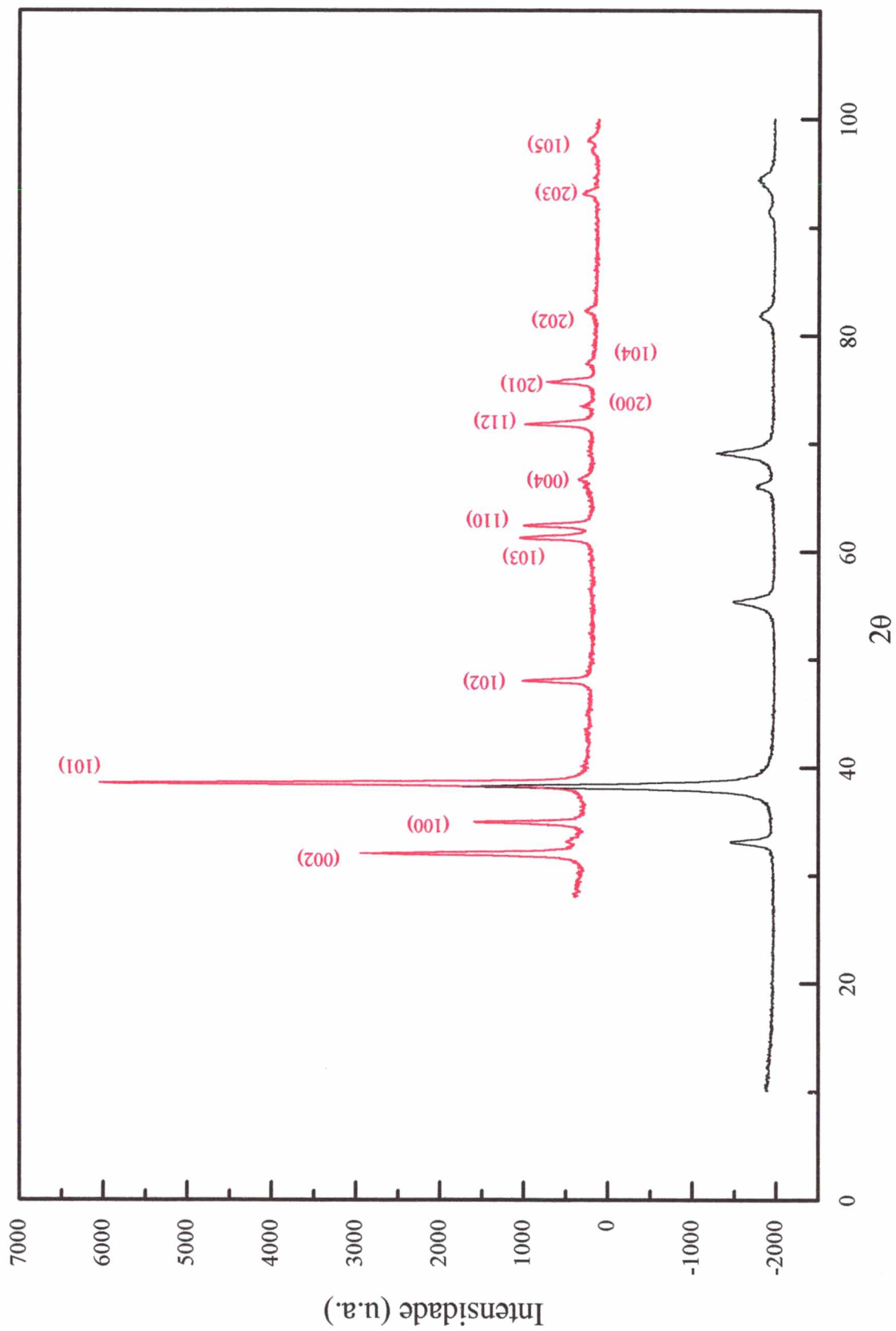


Fig. 5.3 - Padrões de difração de raios-x para:

— Amostra como coletada

— Cádmio puro moído

Prata

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

Parâmetros de rede:

 $a = b = c = 4,09 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hkl	d (Å)	θ
1 1 1	2,3614	19,054
2 0 0	2,0450	22,146
2 2 0	1,4460	32,216
3 1 1	1,2332	38,692
2 2 2	1,1807	40,763
4 0 0	1,0225	48,933

Tab. 5.1 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para a prata.**Cádmio**

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: h.c.p.

Parâmetros de rede:

 $a = b = 2,98 \text{ Å}$ $c = 5,62 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$

hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ
0 0 2	2,8100	15,923	1 1 2	1,3164	35,847
1 0 0	2,5808	17,380	2 0 0	1,2904	36,685
1 0 1	2,3453	19,190	2 0 1	1,2577	37,804
1 0 2	1,9008	23,927	1 0 4	1,2340	38,662
1 0 3	1,5160	30,564	2 0 2	1,1726	41,102
1 1 0	1,4900	31,157	1 1 3	1,1661	41,382
1 1 1	1,4402	32,361	2 0 3	1,0627	46,505
0 0 4	1,4050	33,277	1 0 5	1,0305	48,424

Tab. 5.2 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para o cádmio.

Uma análise das Figuras 5.2 e 5.3 mostra que o padrão de difração medido para a amostra é bastante diferente daqueles medidos para os elementos cristalinos prata e cádmio. Pode-se observar facilmente que, após 100 horas de moagem, os picos associados aos planos atômicos (200), (220), (311) e (400) da prata desapareceram completamente, enquanto o pico mais intenso da liga está ligeiramente deslocado para a esquerda em relação ao pico (111) da prata. É observado também o desaparecimento total de todos os picos do cádmio com exceção do pico referente ao plano atômico (101). Com relação ao padrão de difração medido para a amostra (Figura 5.1), é visto o surgimento de picos em torno das posições $2\theta = 33^\circ, 55^\circ, 70^\circ$ e

95°, os quais não existem nos elementos cristalinos. Assim, conclui-se que o produto obtido após 100 horas de moagem apresenta uma fase cristalina diferente daquelas presentes nos elementos cristalinos prata (f.c.c.) e cádmio (h.c.p.). Esta nova fase será descrita posteriormente.

A fim de se avaliar o alargamento dos picos no padrão de difração para a amostra policristalina, o tamanho médio dos cristalitos que formam o pó foi calculado usando a fórmula de Scherrer (eq. 4.1) e o pico mais intenso da Figura 5.1. O valor calculado foi 152 Å. Assim, tem-se uma estrutura nanométrica presente no produto final obtido por MA.

O diagrama de fases em equilíbrio para o sistema Ag-Cd (Figura 1.2) [3], na região compositiva compreendida entre 55,4 e 67,1 at.% Cd, mostra a existência de uma fase γ , a qual é isotípica com a fase γ do latão (b.c.c.). De acordo com [3], os valores dos parâmetros de rede para estas duas composições limites são $a = 9,955$ Å e $a = 10,002$ Å, respectivamente.

A mistura inicial era composta de 39 at.% Ag e 61 at.% Cd. Assim, espera-se obter uma liga $Ag_{39}Cd_{61}$ contendo a fase γ e com parâmetros de rede compreendidos entre os valores limites dados acima. Assumindo que o padrão de difração dado na Figura 5.1 pertence à fase γ do sistema Ag-Cd, usou-se o mesmo procedimento para refinamento e indexação dos parâmetros de rede descrito no Cap. 4. O padrão mostrado na Figura 5.1 foi indexado a uma rede cúbica de corpo centrado (b.c.c.), com parâmetro de rede $a = 9,9917$ Å. Como pode-se observar, o valor calculado para o parâmetro de rede está compreendido entre os valores limites citados acima. A Tabela 5.3 mostra as propriedades cristalográficas obtidas para a amostra colhida após 100 horas de moagem. Nesta tabela estão apresentados todos os planos atômicos permitidos para uma rede b.c.c. com parâmetro de rede igual a $a = 9,9917$ Å. Os valores em negrito correspondem aos planos atômicos responsáveis pelos picos observados no padrão de difração mostrado na Figura 5.1. Aqui novamente não foi possível medir a composição final da amostra devido à falta de equipamentos apropriados. Assim, neste trabalho assumiu-se que a composição da liga obtida é $Ag_{39}Cd_{61}$. Esta suposição é suportada pelo fato de o valor do parâmetro de rede $a = 9,9917$ Å estar compreendido entre os valores limites dados anteriormente e mais próximo do valor limite superior ($a = 10,002$ Å). A referência [3] não fornece uma relação analítica entre valores dos parâmetros de rede versus composição.

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 5° a 50°

Tipo de rede cristalina: b.c.c.

Parâmetros de rede refinados:

$a = b = c = 9,9917 \text{ Å}$

$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hkl	d(Å)	θ	hkl	d(Å)	θ	hkl	d(Å)	θ
1 1 0	7,0652	6,264	6 2 0	1,5798	29,207	8 2 2	1,1775	40,895
2 0 0	4,9959	8,877	5 4 1	1,5418	30,001	6 6 0	1,1775	40,895
2 1 1	4,0791	10,894	6 2 2	1,5063	30,783	7 4 3	1,1615	41,583
2 2 0	3,5326	12,605	6 3 1	1,4732	31,553	7 5 0	1,1615	41,583
3 1 0	3,1597	14,122	4 4 4	1,4422	32,313	8 3 1	1,1615	41,583
2 2 2	2,8844	15,502	5 5 0	1,4130	33,063	6 6 2	1,1461	42,269
3 2 1	2,6704	16,779	5 4 3	1,4130	33,063	7 5 2	1,1313	42,954
4 0 0	2,4979	17,976	7 1 0	1,4130	33,063	8 4 0	1,1171	43,637
3 3 0	2,3551	19,107	6 4 0	1,3856	33,805	9 1 0	1,1034	44,320
4 1 1	2,3551	19,107	5 5 2	1,3597	34,539	8 3 3	1,1034	44,320
4 2 0	2,2342	20,184	6 3 3	1,3597	34,539	8 4 2	1,0902	45,002
3 3 2	2,1302	21,216	7 2 1	1,3597	34,539	9 2 1	1,0774	45,684
4 2 2	2,0395	22,208	6 4 2	1,3352	35,266	6 5 5	1,0774	45,684
4 3 1	1,9595	23,167	7 3 0	1,3120	35,986	7 6 1	1,0774	45,684
5 1 0	1,9595	23,167	6 5 1	1,2689	37,410	6 6 4	1,0651	46,367
5 2 1	1,8242	24,998	7 3 2	1,2689	37,410	7 5 4	1,0532	47,050
4 4 0	1,7663	25,878	8 0 0	1,2490	38,114	8 5 1	1,0532	47,050
4 3 3	1,7136	26,736	8 1 1	1,2299	38,815	9 3 0	1,0532	47,050
5 3 0	1,7136	26,736	5 5 4	1,2299	38,815	7 6 3	1,0306	48,421
6 0 0	1,6653	27,576	7 4 1	1,2299	38,815	9 3 2	1,0306	48,421
4 4 2	1,6653	27,576	6 4 4	1,2117	39,511	8 4 4	1,0198	49,109
5 3 2	1,6209	28,399	8 2 0	1,2117	39,511	9 4 1	1,0093	49,799
6 1 1	1,6209	28,399	6 5 3	1,1942	40,204	8 5 3	1,0093	49,799

Tab. 5.3 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para o $Ag_{61}Cd_{39}$ como coletado.

5.1.2 - Caracterização térmica (DSC)

Como já mencionado neste trabalho, é inerente ao processo MA a presença de defeitos e tensões na rede cristalina do produto final. Assim, um tratamento térmico torna-se necessário. A fim de determinar a temperatura adequada na qual será realizado este tratamento térmico, a amostra como coletada foi analisada por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) na faixa de temperatura compreendida entre 30°C e 550°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O espectro medido é mostrado na Figura 5.4.

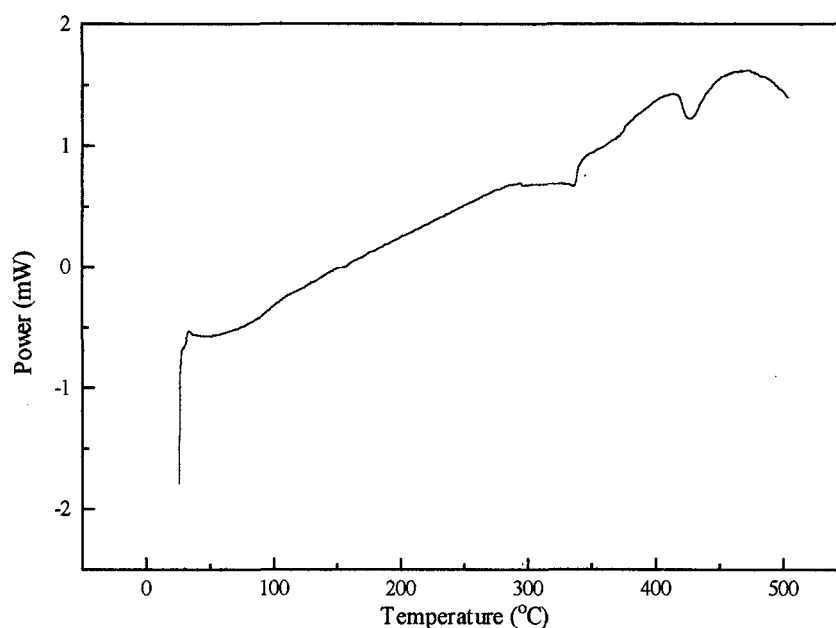


Fig. 5.4 - DSC para Ag₃₉Cd₆₁ como coletado.

Na figura, são observados dois picos endotérmicos. O primeiro localizado entre 290°C e 343°C e o segundo entre 417°C e 442°C. As energias associadas a estes picos são -1,07 cal/g e -0,88 cal/g, respectivamente. Como já foi dito, estas energias estão relacionadas com as entalpias associadas às relaxações estruturais responsáveis pela remoção dos defeitos e tensões introduzidos na rede cristalina pelo processo MA e possíveis transformações de fase.

5.1.3 - Tratamento térmico

Devido à presença dos dois picos endotérmicos, dois tratamentos térmicos foram realizados na liga Ag₃₉Cd₆₁: um a 380°C durante 24 horas e outro a 480°C durante 27 horas. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente. Ao término dos tratamentos, as amostras foram submetidas à análise de difração de raios-x. Os padrões de difração medidos para as amostras tratadas a 380°C e a 480°C estão apresentados nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente.

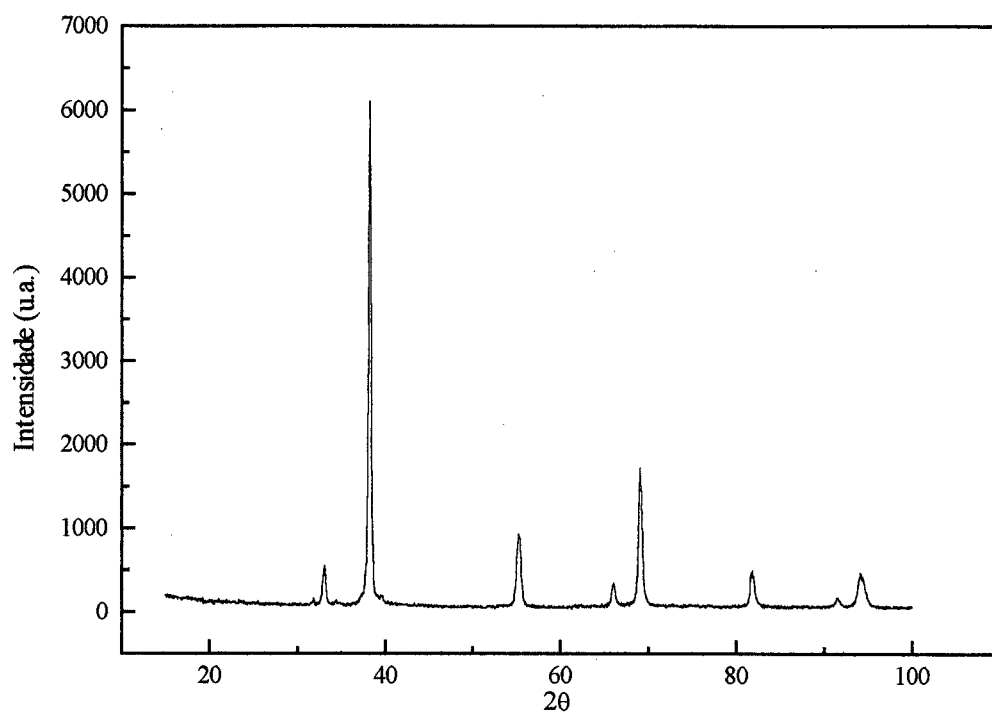


Fig 5.5 - $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ tratado termicamente a 380°C .

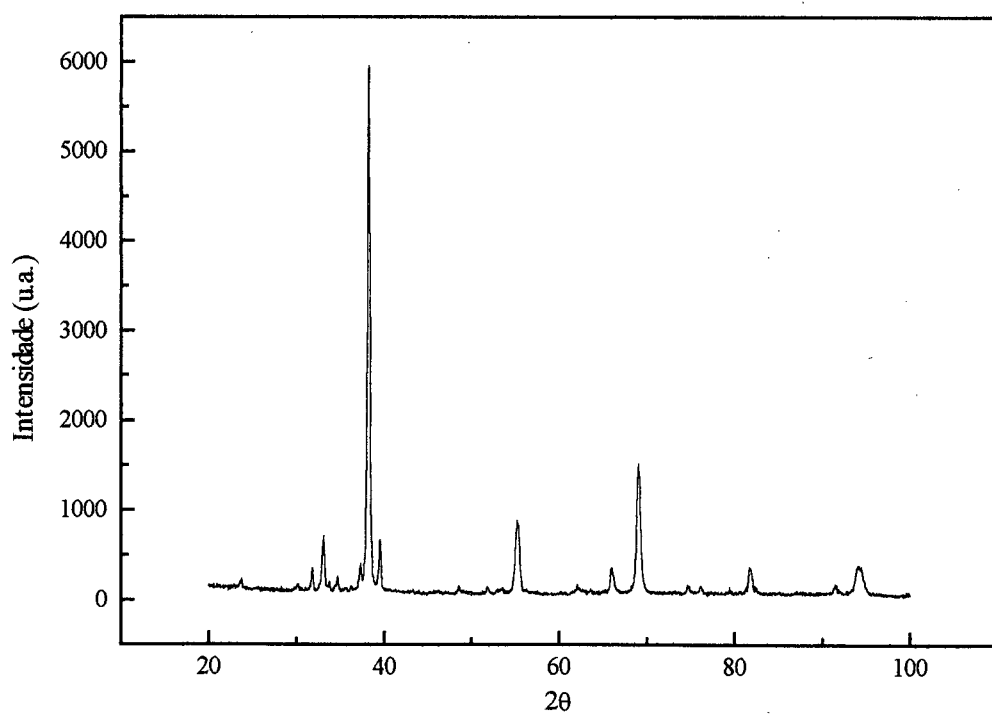


Fig 5.6 - $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ tratado termicamente a 480°C .

Observa-se, na Figura 5.5, uma melhor resolução dos picos em relação ao padrão de difração da amostra não tratada (Figura 5.1). Pode-se notar também, ainda nesta figura, o surgimento de pequenos picos ao lado do primeiro pico ($2\theta = 33,44^\circ$) e do segundo pico ($2\theta = 38,20^\circ$), os quais indicam o surgimento de uma segunda fase minoritária. Pode-se confirmar este fato através da observação da Figura 5.6, onde os picos satélites agora são bem visíveis juntamente com outros vários picos, todos de baixa intensidade. A Figura 5.6 mostra que a quantidade desta segunda fase cresceu com o segundo tratamento térmico. Assim, o primeiro pico endotérmico visto na Figura 5.4 pode ser associado, essencialmente, com uma relaxação estrutural, enquanto o segundo pico é associado a uma transformação de fase. Isto é confirmado através do cálculo do tamanho médio dos cristalitos para ambas as amostras, usando a fórmula de Scherrer (eq. 4.1). Os valores calculados foram 253 Å para a amostra tratada a 380°C e 267 Å para a amostra tratada a 480°C.

A comparação entre os padrões de difração mostrados nas Figuras 5.1, 5.5 e 5.6, mostra que a amostra tratada a 480°C apresenta duas fases cristalinas coexistindo: a fase γ (majoritária) e uma segunda fase hexagonal identificada como ζ (posteriormente será explicado como esta conclusão foi obtida). Apesar de indícios da presença desta segunda fase na amostra tratada a 380°C, vê-se que este padrão é dominado pela fase γ .

Usando os procedimentos descritos anteriormente para refinamento e indexação de padrões de difração de raios-x, calculou-se os valores dos parâmetros de rede da fase γ , presentes nas Figuras 5.5 e 5.6. Os valores calculados foram 9,9831 Å e 9,9703 Å para as amostras tratadas termicamente a 380°C e 480°C, respectivamente. A diferença entre estes valores está associada a ocorrência de uma reação do estado sólido durante o resfriamento lento das amostras, causando uma variação nas composições das mesmas. Isto é confirmado pelo crescimento da quantidade da segunda fase, ζ , na amostra tratada a 480°C. As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram as propriedades cristalográficas calculadas para estas duas amostras tratadas termicamente.

***Ag₃₉Cd₆₁* tratado a 480°C**

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: b.c.c.

Parâmetros de rede refinados:

$$a = b = c = 9,9703 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ
1 1 0	7,0501	6,278	6 2 0	1,5764	29,276	8 2 2	1,1750	41,002
2 0 0	4,9851	8,896	5 4 1	1,5385	30,072	6 6 0	1,1750	41,002
2 1 1	4,0704	10,917	6 2 2	1,5031	30,856	7 5 0	1,1590	41,692
2 2 0	3,5250	12,632	6 3 1	1,4700	31,628	7 4 3	1,1590	41,692
3 1 0	3,1529	14,153	4 4 4	1,4391	32,390	8 3 1	1,1590	41,692
2 2 2	2,8782	15,536	7 1 0	1,4100	33,143	6 6 2	1,1437	42,381
3 2 1	2,6647	16,816	5 5 0	1,4100	33,143	7 5 2	1,1289	43,068
4 0 0	2,4926	18,016	5 4 3	1,4100	33,143	8 4 0	1,1147	43,754
3 3 0	2,3500	19,150	6 4 0	1,3826	33,887	9 1 0	1,1010	44,440
4 1 1	2,3500	19,150	6 3 3	1,3568	34,623	8 3 3	1,1010	44,440
4 2 0	2,2294	20,230	5 5 2	1,3568	34,623	8 4 2	1,0878	45,125
3 3 2	2,1257	21,264	7 2 1	1,3568	34,623	6 5 5	1,0751	45,810
4 2 2	2,0352	22,259	6 4 2	1,3323	35,353	9 2 1	1,0751	45,810
4 3 1	1,9553	23,219	7 3 0	1,3092	36,075	6 6 4	1,0628	46,496
5 1 0	1,9553	23,219	7 3 2	1,2662	37,504	7 5 4	1,0510	47,182
5 2 1	1,8203	25,056	6 5 1	1,2662	37,504	8 5 1	1,0510	47,182
4 4 0	1,7625	25,937	8 0 0	1,2463	38,211	9 3 0	1,0510	47,182
4 3 3	1,7099	26,798	5 5 4	1,2273	38,914	7 6 3	1,0284	48,559
5 3 0	1,7099	26,798	7 4 1	1,2273	38,914	9 3 2	1,0284	48,559
6 0 0	1,6617	27,640	8 1 1	1,2273	38,914	8 4 4	1,0176	49,251
4 4 2	1,6617	27,640	6 4 4	1,2091	39,613	9 4 1	1,0072	49,945
5 3 2	1,6174	28,466	8 2 0	1,2091	39,613	8 5 3	1,0072	49,945
6 1 1	1,6174	28,466	6 5 3	1,1917	40,308	7 7 0	1,0072	49,945

Tab. 5.4 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para liga *Ag₃₉Cd₆₁* tratada a 480°C referentes à fase γ .***Ag₃₉Cd₆₁* tratado a 380°C**

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: b.c.c.

Parâmetros de rede refinados:

$$a = b = c = 9,9831 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ
1 1 0	7,0591	6,270	6 2 0	1,5785	29,235	8 2 2	1,1765	40,938
2 0 0	4,9915	8,884	5 4 1	1,5404	30,030	6 6 0	1,1765	40,938
2 1 1	4,0756	10,903	6 2 2	1,5050	30,812	7 5 0	1,1605	41,627
2 2 0	3,5296	12,616	6 3 1	1,4719	31,583	7 4 3	1,1605	41,627

3 1 0	3,1569	14,134	4 4 4	1,4409	32,344	8 3 1	1,1605	41,627
2 2 2	2,8819	15,516	7 1 0	1,4118	33,095	6 6 2	1,1451	42,314
3 2 1	2,6681	16,794	5 5 0	1,4118	33,095	7 5 2	1,1304	43,000
4 0 0	2,4958	17,992	5 4 3	1,4118	33,095	8 4 0	1,1161	43,684
3 3 0	2,3530	19,124	6 4 0	1,3844	33,838	9 1 0	1,1024	44,368
4 1 1	2,3530	19,124	6 3 3	1,3585	34,573	8 3 3	1,1024	44,368
4 2 0	2,2323	20,203	5 5 2	1,3585	34,573	8 4 2	1,0892	45,051
3 3 2	2,1284	21,235	7 2 1	1,3585	34,573	6 5 5	1,0765	45,735
4 2 2	2,0378	22,229	6 4 2	1,3340	35,301	9 2 1	1,0765	45,735
4 3 1	1,9578	23,188	7 3 0	1,3108	36,022	6 6 4	1,0642	46,418
5 1 0	1,9578	23,188	7 3 2	1,2679	37,448	7 5 4	1,0523	47,103
5 2 1	1,8227	25,021	6 5 1	1,2679	37,448	8 5 1	1,0523	47,103
4 4 0	1,7648	25,901	8 0 0	1,2479	38,153	9 3 0	1,0523	47,103
4 3 3	1,7121	26,761	5 5 4	1,2288	38,854	7 6 3	1,0297	48,476
5 3 0	1,7121	26,761	7 4 1	1,2288	38,854	9 3 2	1,0297	48,476
6 0 0	1,6639	27,602	8 1 1	1,2288	38,854	8 4 4	1,0189	49,166
4 4 2	1,6639	27,602	6 4 4	1,2106	39,552	9 4 1	1,0084	49,858
5 3 2	1,6195	28,426	8 2 0	1,2106	39,552	8 5 3	1,0084	49,858
6 1 1	1,6195	28,426	6 5 3	1,1932	40,246	7 7 0	1,0084	49,858

Tab. 5.5 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para liga $Ag_{39}Cd_{61}$ tratada a 380°C referentes à fase γ .

Md. Abdul Quader [10] estudou o sistema Ag-Cd em diversas temperaturas. O diagrama de fases em equilíbrio apresentado por [10] está mostrado na Figura 5.7 e podemos observar que entre 200°C e 450°C, na faixa composicional compreendida entre 53 wt.% e 60 wt.% Cd, coexistem as fases γ e ζ . O parâmetro de rede dado para a fase γ nesta faixa de temperaturas e no intervalo de composições compreendido entre 56,4 wt.% Cd e 58 wt.% Cd é $a = 9,9704 \text{ \AA}$ [10]. Este valor está em ótima concordância com o valor calculado neste trabalho ($a = 9,9703 \text{ \AA}$). Isto confirma a variação de composição na amostra tratada a 480°C. Infelizmente, não dispomos de equipamentos apropriados para medir a composição nominal desta amostra, porém acreditamos estar compreendida na faixa composicional dada por [10].

A fim de identificarmos a segunda fase que surgiu na amostra tratada a 480°C, é necessária uma análise do diagrama de fases do sistema Ag-Cd, mostrado na Figura 1.2. Desta figura podemos observar, do lado esquerdo da fase γ , que a dissolução do cádmio na prata aumenta com a temperatura na faixa composicional compreendida entre 50 e 58 at.% Cd e para as temperaturas compreendidas entre 230° e 470°C. Por outro lado, de acordo com o diagrama de fases apresentado por Md. Abdul Quader [10] e mostrado na Figura 5.7, do lado direito da fase

γ , no intervalo composicional entre 63 wt.% e 70 wt.% Cd, coexistem as fases γ e δ ou ϵ na faixa de temperatura entre 150° e 580°C aproximadamente.

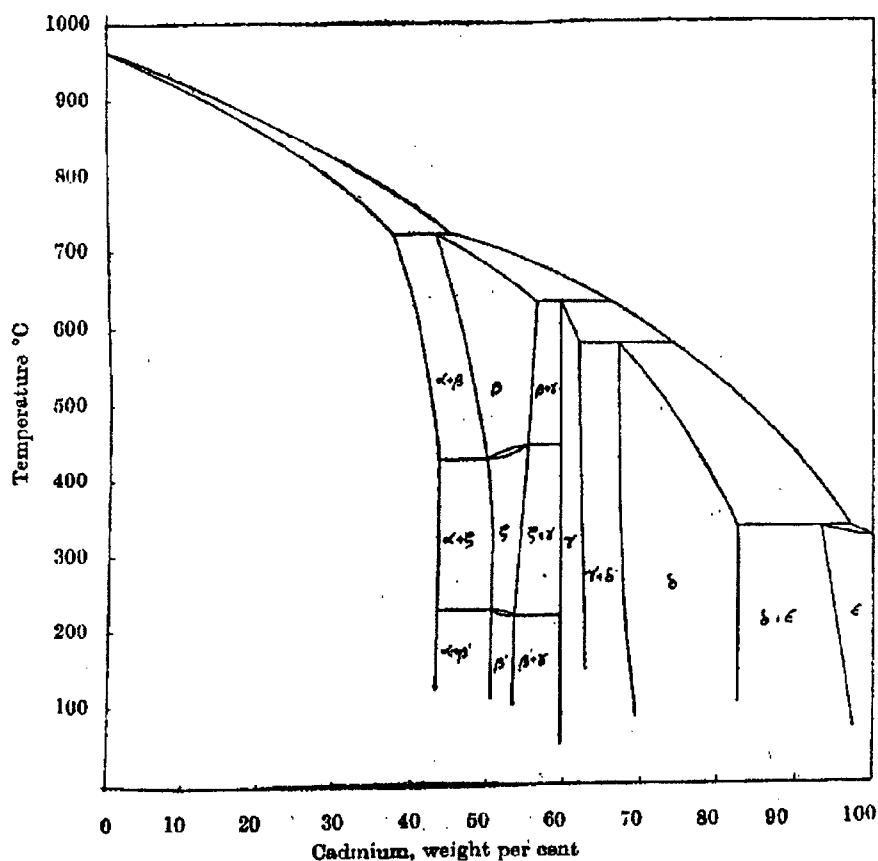


Fig. 5.7 - Diagrama de fases da liga Ag-Cd baseado no trabalho de Md. Abdul Quader

Nesta figura, vemos que na faixa de coexistência das fases γ e δ (ou ϵ para [14]), a dissolução do cádmio na prata diminui com o aumento da temperatura. As fases ζ e δ ou ϵ possuem uma célula cristalina do tipo hexagonal (h.c.p.).

Valores dos parâmetros de rede para estas duas fases cristalográficas em função da composição, são dados nas referências [10,11,14]. Nas Tabelas 5.6 e 5.7 estão reproduzidos os valores dos parâmetros de rede para as fases ζ e ϵ ou δ dados por [11,14].

Tab. 5.6 - Composição e espaçamento de rede para fase ζ na liga $Ag_{39}Cd_{61}$.

At. % Ag	a (Å)	c (Å)	c/a
49,28	2,9867	4,8253	1,6156
48,18	2,9904	4,8244	1,6133
46,11	2,9976	4,8237	1,6092
44,87	2,9983	4,8234	1,6087

Tab. 5.7 - Composição e espaçamento de rede para fase ε (ou δ) na liga $Ag_{39}Cd_{61}$.

At. % Ag	a (Å)	c (Å)	c/a
34,21	3,0389	4,8179	1,5854
31,22	3,0485	4,8178	1,5805
28,23	3,0604	4,8177	1,5742
25,15	3,0718	4,8175	1,5683

Na análise do refinamento e indexação do padrão de difração referente à segunda fase presente na Figura 5.6, os valores dos parâmetros de rede para a fase ε ou δ , dados por [14], não reproduziram os dados observados, sendo então descartada a presença desta fase. Por outro lado, partindo dos valores dos parâmetros de rede, dado por [11], para a fase ζ e usando o mesmo procedimento para refinamento e indexação já descrito, este padrão foi indexado à fase ζ (h.c.p.), com parâmetros de rede $a = b = 2,9877$ Å e $c = 4,8274$ Å. As propriedades cristalográficas para a fase ζ presente nesta liga são dadas na Tabela 5.8

Fase ζ

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo θ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: h.c.p.

Parâmetros de rede refinados:

$a = b = 2,9877$ Å

$c = 4,8274$ Å

$\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$

hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ	hkl	d (Å)	θ
1 0 0	2,5874	17,334	1 1 1	1,4271	32,697	0 0 4	1,2069	39,700
0 0 2	2,4137	18,626	1 0 3	1,3664	34,344	2 0 2	1,1403	42,538
1 0 1	2,2805	19,757	2 0 0	1,2937	36,576	1 1 3	1,0948	44,761
1 0 2	1,7650	25,899	1 1 2	1,2702	37,365	1 0 4	1,0937	44,816
1 1 0	1,4939	31,068	2 0 1	1,2496	38,091	2 0 3	1,0083	49,870

Tab. 5.8 - Distâncias reticulares e ângulos θ para as reflexões permitidas para liga $Ag_{39}Cd_{61}$ referentes à fase ζ .

A tabela acima mostra todos os picos permitidos para uma célula h.c.p. com os parâmetros dados acima. Os valores em negrito são os picos referentes à fase ζ observados na Figura 5.6. Comparando os valores dados nesta tabela com o padrão de difração medido para esta fase, observamos uma boa concordância. Assim, concluímos que para esta amostra, a fase ζ cresceu durante o tratamento térmico na temperatura de 480°C, apesar de poucos indícios desta fase no padrão de difração medido para a amostra tratada a 380°C. A comparação da razão $c/a \cong 1,6158$ obtida neste trabalho com aquelas dadas na Tabela 5.6 [11], mostra indícios de que a composição da fase ζ presente na amostra está provavelmente em torno de 50,72 at.% Cd (ou 49,28 at.% Ag), enquanto que a comparação deste valor com aqueles dados por [10], mostra que a composição da amostra para esta fase pode estar em torno de 51,3 at.% e 51,57 at.% Cd. De qualquer modo, a determinação da composição de uma fase presente em uma região bifásica é extremamente difícil.

5.1.4 - Simulação do Padrão de Difração de Raios-X pelo Método de Rietveld

Como para a liga $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$, descrita no capítulo 4, foi usado o método de Rietveld [28,29] para simular os padrões de difração de raios-x medidos para as fases γ e ζ , partindo dos modelos existentes na literatura para descrever os arranjos atômicos nos interiores das células cristalinas presentes nestas duas fases. Estes modelos de estruturas cristalinas são, obviamente, válidos para fases em equilíbrio e são, em geral, desenvolvidos partindo de dados medidos usando monocristais. Portanto, o uso desses modelos em ligas policristalinas, tem como requisito básico a necessidade dessas ligas possuírem a menor energia livre de Gibbs (equilíbrio estável). Baseado neste requisito, não podem ser usadas para simular o padrão de difração medido para a amostra não tratada termicamente (Figura 5.1), uma vez que sua estrutura cristalina contém vários tipos de defeitos e tensões, necessitando de uma relaxação estrutural. Assim, iniciaremos aplicando esses modelos para as duas ligas Ag-Cd tratadas termicamente.

As coordenadas atômicas no interior da célula unitária do tipo b.c.c. presente na fase γ da liga $\gamma\text{-Ag}_5\text{Cd}_8$ (37,8 at.% Ag) bem como seu grupo espacial ($I\bar{4}3m$) são encontrados em [12] e são reproduzidos na Tabela 5.9.

IT	Ocupação	8 Ag
	posição xxx	0,825
OT	Ocupação	8 Cd
	posição xxx	0,105
OH	Ocupação	12 Ag
	posição x00	0,358
CO	Ocupação	24 Cd
	posição xx	0,310
	z	0,038

Tab. 5.9 - Coordenadas atômicas e ocupação no interior da célula unitária da fase γ na liga γ -Ag₅Cd₈

Uma ampla pesquisa bibliográfica, porém sem sucesso, foi realizada, visando encontrar as posições atômicas dos átomos de prata e cádmio no interior da célula hexagonal convencional presente na fase ζ do sistema Ag-Cd. Por outro lado, Edmunds e Qurashi [13] mostraram que a fase ζ presente no sistema Ag-Zn pode também ser descrita por uma estrutura β , do tipo b.c.c. desordenada contendo o mesmo número de átomos que a fase ζ (9 átomos) deste sistema. Também foi mostrado por Walker e Marezio [15] que a fase β' , do tipo b.c.c. ordenada, do sistema Ag-Cd é muito similar á fase β' presente nos sistemas Cu-Zn e Ag-Zn. De acordo com [3], a fase β' é descrita pela fase β com pequenas distorções na célula unitária. Assim, devido a estas semelhanças, considerou-se, as posições atômicas dos átomos de prata e zinco nas ligas ζ -AgZn, dados por [13], como sendo iguais às posições atômicas dos átomos prata e cádmio nas ligas ζ -AgCd, cujo grupo espacial é $P6_3/mmc$ [12]. No procedimento de Rietveld, o refinamento das posições atômicas têm somente influência nas intensidades dos picos do padrão de difração. As posições atômicas para as ligas ζ -AgZn, forneceram uma excelente relação de intensidades para a liga ζ -AgCd, ratificando assim, a consideração feita acima. A Tabela 5.10 mostra estas posições atômicas [13].

Ocupação	Posição (x y z)
Cd	(0 0 0)
Cd	(0,666 0,333 0,250)
Cd	(0,333 0,666 0,750)
Ag	(0,350 0,032 0,750)
Ag	(-0,032 0,318 0,750)
Ag	(-0,318 -0,350 0,750)
Ag	(-0,032 -0,350 0,750)
Cd	(0,350 0,318 0,750)
Cd	(-0,318 0,032 0,750)

Tab. 5.10 - Coordenadas atômicas para a fase ζ -AgCd.

Os padrões de difração para as fases γ e ζ presentes na amostra tratada a 480°C (Figura 5.6) foram simulados separadamente usando os valores dos parâmetros de rede calculados neste trabalho para estas fases (fase γ , $a = 9,9703 \text{ \AA}$; fase ζ , $a = b = 2,9852 \text{ \AA}$ e $c = 4,8164 \text{ \AA}$). Os parâmetros de rede iniciais calculados através do programa CELREF ($a = b = 2,9877 \text{ \AA}$ e $c = 4,8274 \text{ \AA}$) para a fase ζ mostravam um ligeiro deslocamento dos picos no padrão simulado em relação ao padrão de difração medido para esta fase. Assim, foi feito um refinamento dos mesmos usando o método de Rietveld, partindo dos valores calculados pelo CELREF. Este refinamento conduziu a valores mais confiáveis, tendo em vista que o procedimento de Rietveld considera a análise de modelos para a estrutura da fase ζ , enquanto o procedimento CELREF analisa somente perfis. Assim, detalhes que não são possíveis de serem analisados usando o programa CELREF tornam-se palpáveis no procedimento de Rietveld.

As Figuras 5.8 e 5.9 mostram os padrões simulados para as fase γ e ζ , respectivamente, juntamente com o padrão de difração experimental, enquanto a Fig. 5.10 mostra a simulação do padrão de difração contendo as duas fases juntamente com o padrão de difração experimental.

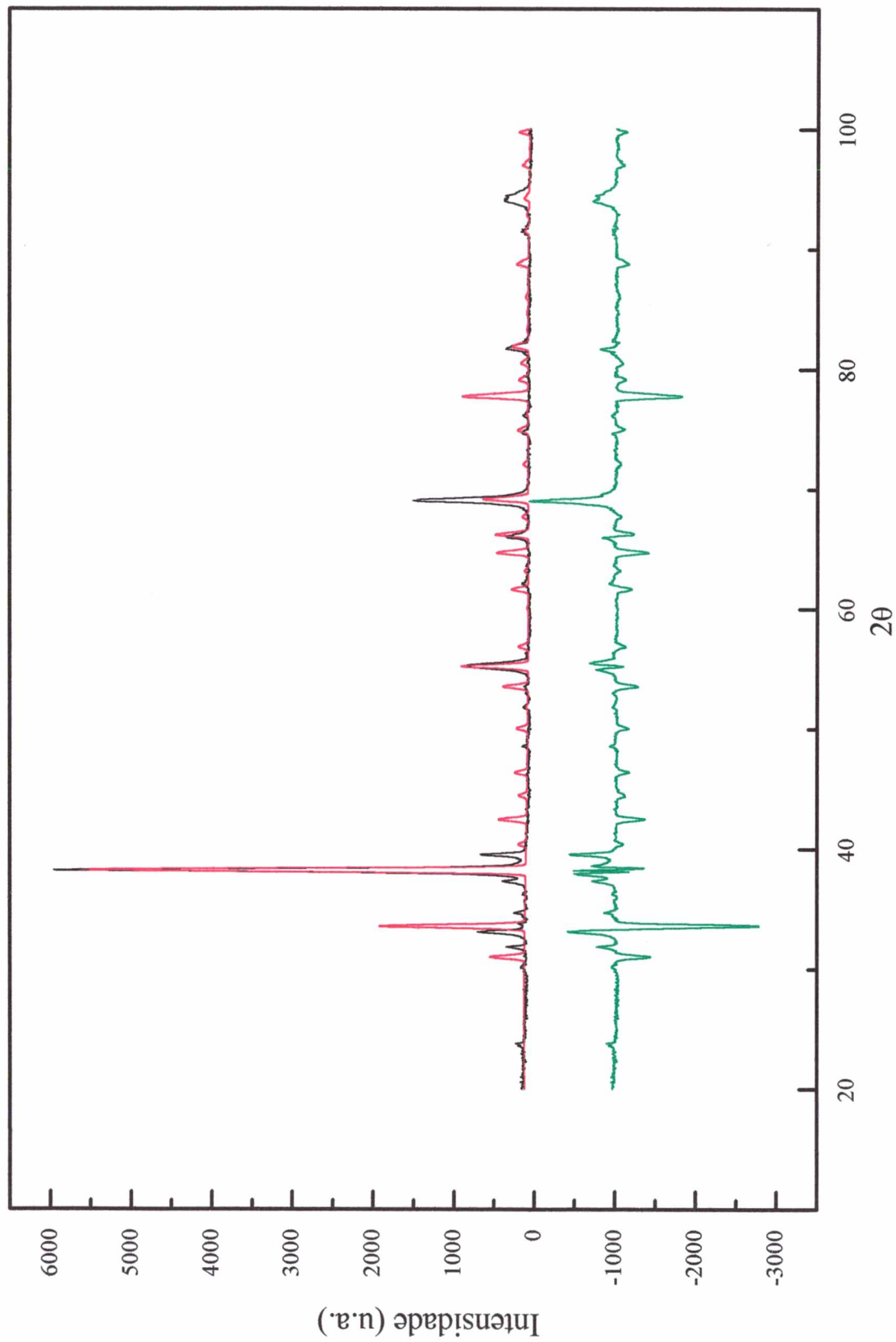


Fig. 5.8 - Simulação do padrão de difração de raios-x da fase γ na liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ tratada a 480°C .
 — Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e simulado

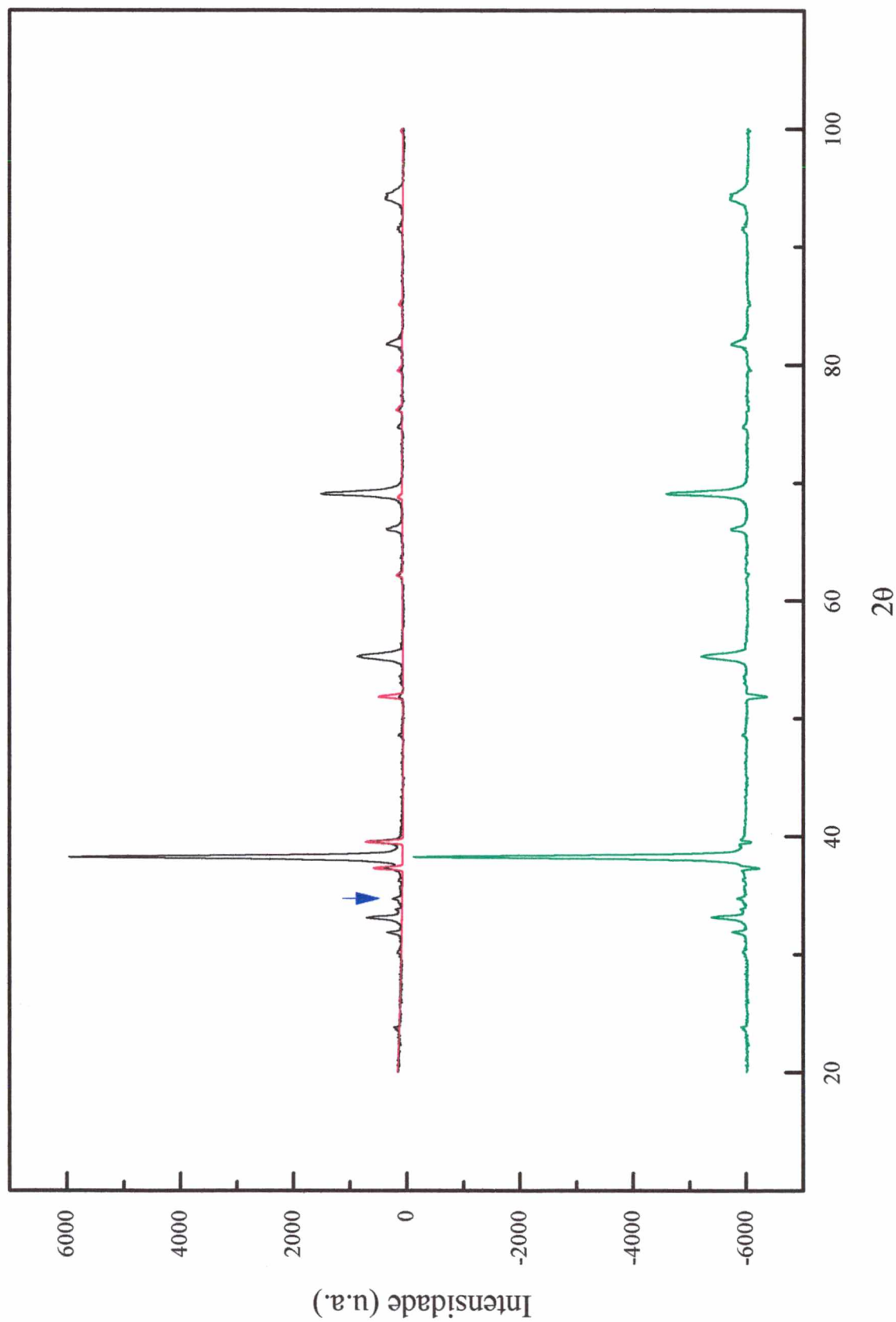


Fig. 5.9 - Simulação do padrão de difração de raios-x da fase ζ na liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ tratada a 480°C .

— Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e simulado

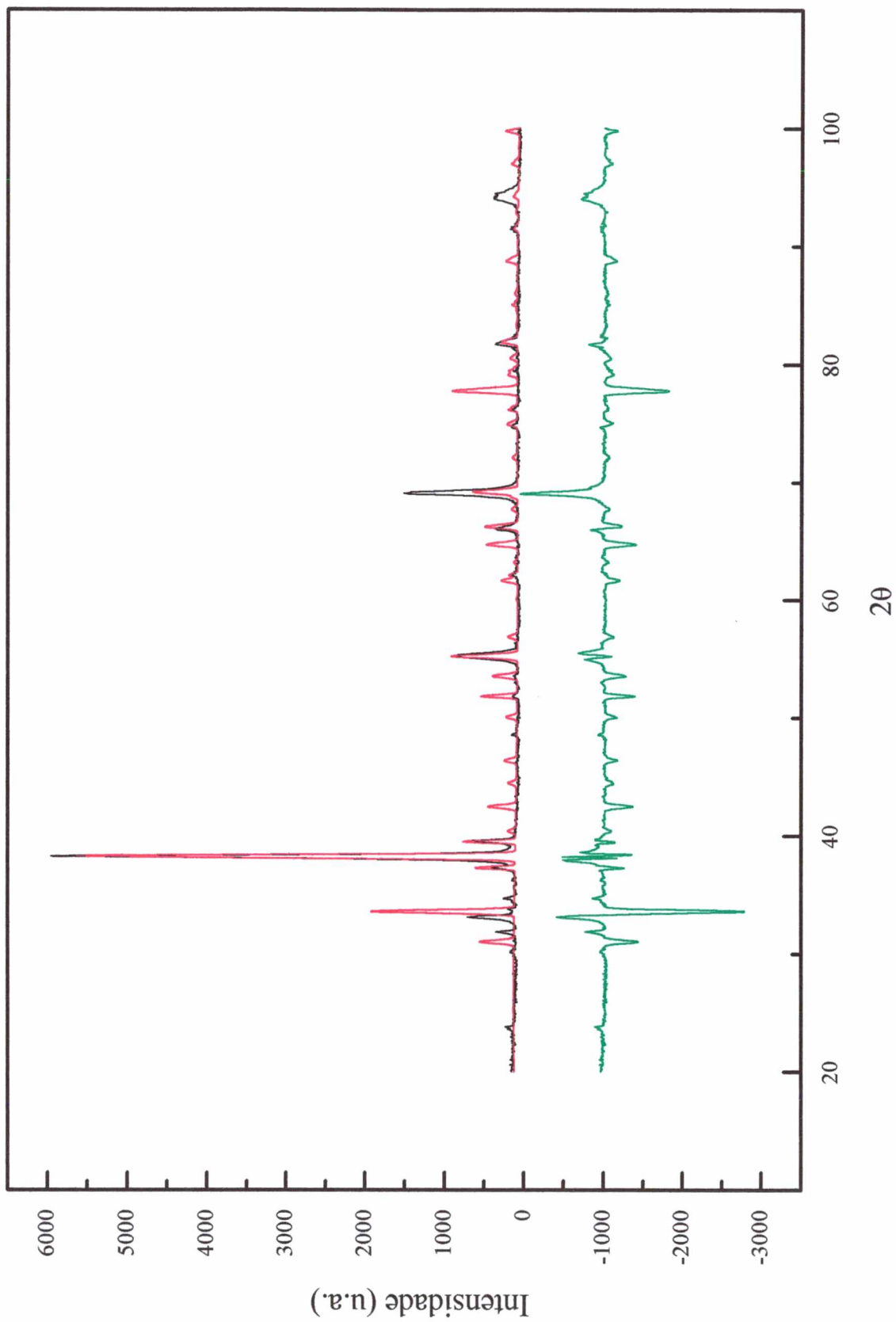


Fig. 5.10 - Simulação do padrão de difração de raios-x da liga Ag₃₉Cd₆₁ tratada a 480°C.

— Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e simulado

Na Figura 5.8, vemos que os picos presentes no padrão de difração experimental da fase γ estão todos presentes no padrão simulado, inclusive com intensidades similares. Por outro lado, é visto no padrão de difração simulado a presença de vários outros picos de baixa intensidade localizados em posições angulares nas quais não existem picos no padrão de difração experimental. Estes picos foram observados em outros sistemas contendo a fase γ já estudados [17,18]. No estudo atual, não temos ainda explicações para essas ausências no padrão de difração experimental. A Figura 5.9 mostra que todos os picos da fase ζ , com exceção somente daquele localizado em $2\theta \cong 34,7^\circ$, são reproduzidos no padrão de difração simulado, inclusive suas intensidades. Estas boas concordâncias são vistas globalmente na Figura 5.10. O pico localizado em $2\theta = 34,7^\circ$ (ou $\theta = 17,35^\circ$) não foi simulado, mas observando a Tabela 5.8 onde são mostrados os dados de saída da indexação da fase ζ , pode-se notar que este pico foi indexado a esta fase. Na simulação, o pico provavelmente não apareceu por que não foram usadas as posições atômicas da liga Ag-Cd e sim as posições atômicas da liga Ag-Zn.

O padrão de difração para a fase γ presente na amostra tratada a 380°C (Figura 5.5) foi simulado usando o valor do parâmetro de rede calculado neste trabalho ($a = 9,9831 \text{ \AA}$). A Figura 5.11 mostra o padrão simulado juntamente com o padrão de difração experimental.

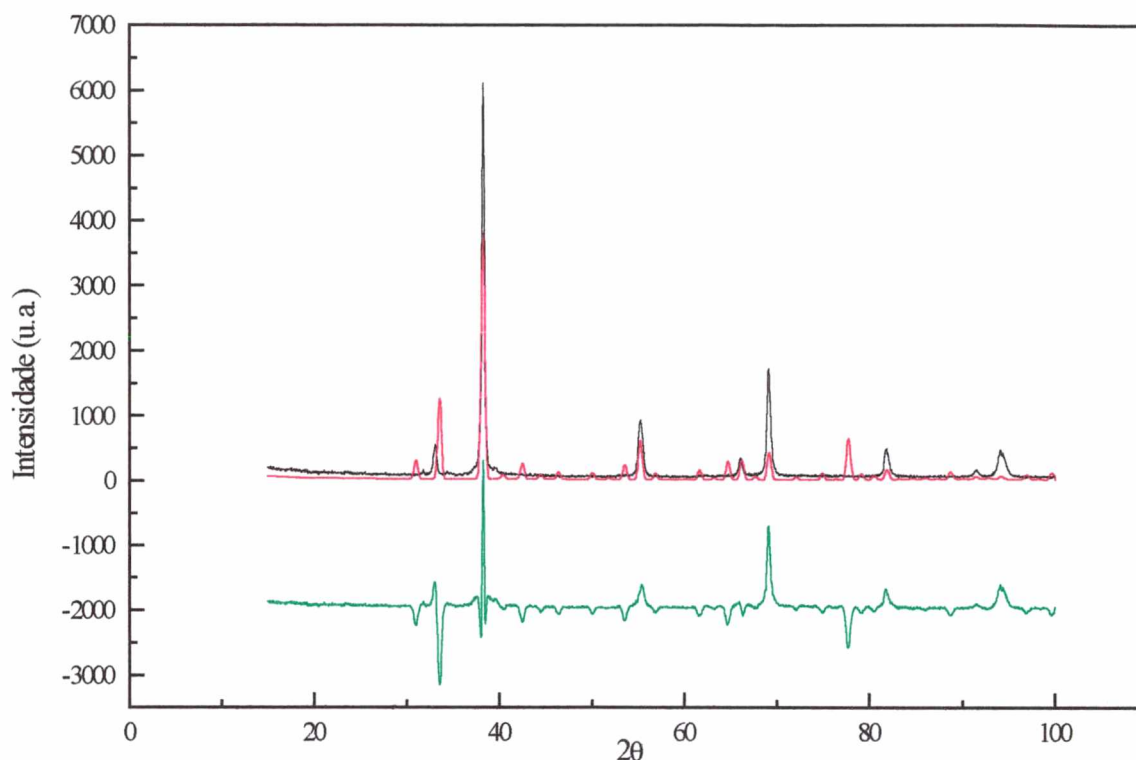


Fig. 5.11 - Simulação do padrão de difração de raios-x para liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ tratada a 380°C
 — Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e simulado

Relembrando a dificuldade em se tentar uma simulação do padrão de difração medido para a amostra como colhida (Figura 5.1) devido à presença de defeitos e tensões na rede cristalina, as posições atômicas refinadas para os átomos de prata e cádmio na fase γ , juntamente com os valores dos parâmetros de rede calculados para aquela amostra ($a = 9,9917$ Å), foram usados na tentativa de uma simulação daquele padrão de difração usando o método de Rietveld.

A Figura 5.12 mostra o padrão de difração simulado juntamente com o padrão de difração medido experimentalmente. Com exceção dos vários picos de baixa intensidade, já mencionados, todos os picos presentes no padrão de difração experimental são reproduzidos no padrão de difração simulado, inclusive suas intensidades.

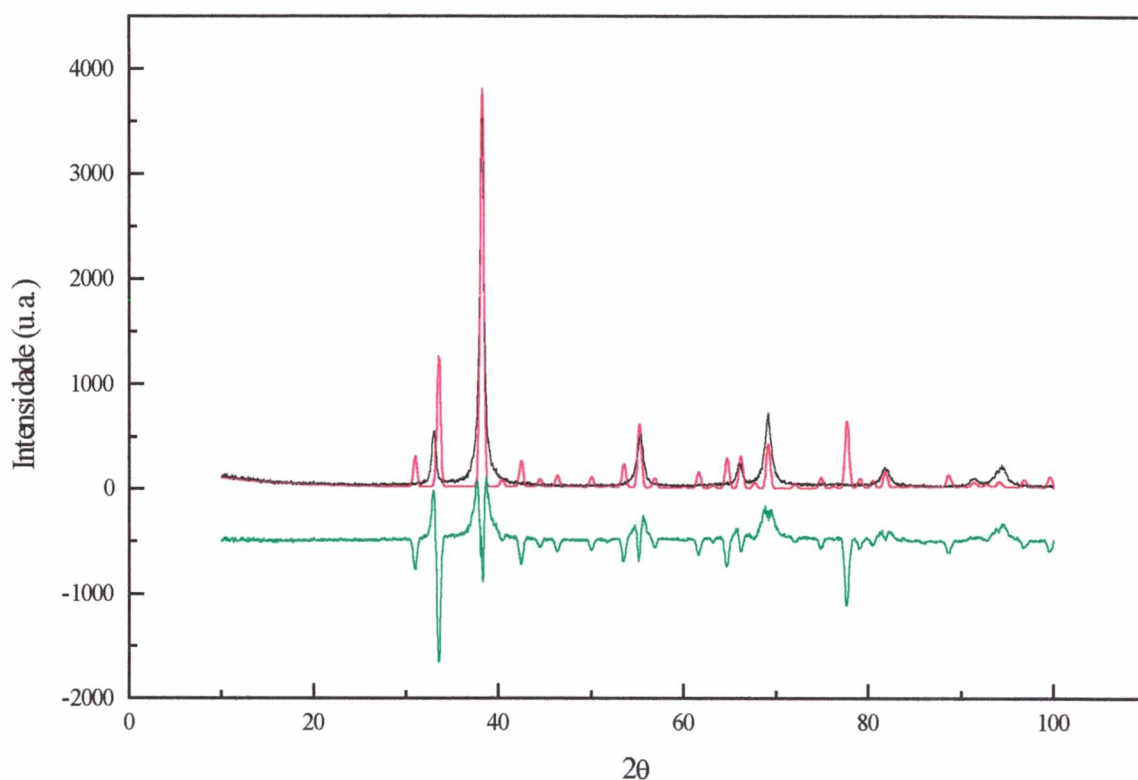


Fig. 5.12 - Simulação do padrão de difração de raios-x para a liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ com o coletada.

— Padrão medido; — Padrão simulado; — Diferença entre os padrões medido e calculado

Assim, deste estudo podemos concluir que a fase γ presente na liga $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ foi obtida por MA. Esta fase permanece ainda após uma relaxação estrutural a 380°C . Por outro lado, ela se decompõe parcialmente em uma fase ζ hexagonal quando tratada a 480°C , confirmando previsões do diagrama de fases mostrado na figura 1.2.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Neste trabalho foram estudadas as ligas metálicas $Cu_{67}Al_{33}$ e $Ag_{39}Cd_{61}$ fabricadas por MA, tendo-se chegado às seguintes conclusões:

- ↪ Com o uso da técnica MA tornou-se possível trabalhar com elementos químicos com pontos de fusão muito diferentes, como no caso dos elementos Cu (1083°C), Al (660°C), Cd (321°C) e Ag (961°C).
- ↪ Os padrões de difração de raios-x medidos para as ligas $Cu_{67}Al_{33}$ e $Ag_{39}Cd_{61}$ tal como foram produzidas, foram indexados a uma rede cúbica primitiva e a outra cúbica de corpo centrado (b.c.c.), a qual é isotípica com a fase γ do latão, com parâmetros de rede $a = b = c = 8,7158 \text{ \AA}$ e $a = b = c = 9,9917 \text{ \AA}$, respectivamente.
- ↪ As medidas de DSC para a liga $Cu_{67}Al_{33}$ revelaram a presença de um pico exotérmico localizado entre 103°C e 181°C. No espectro DSC da a liga $Ag_{39}Cd_{61}$ são observados dois picos endotérmicos. O primeiro localizado entre 290°C e 343°C e o segundo entre 417°C e 442°C. Os resultados das medidas de DSC permitiu-nos determinar as temperaturas de relaxação estrutural e de transformação de fase presentes nestas ligas.
- ↪ Após o tratamento térmico, realizado 480°C durante 70 horas, a liga $Cu_{67}Al_{33}$ foi novamente submetida à análise de difração de raios-x e seu padrão de difração foi refinado e indexado a uma rede cúbica primitiva, com parâmetros de rede $a = b = c = 8,7054 \text{ \AA}$, confirmando a presença da fase γ na liga tratada.
- ↪ Para o $Ag_{39}Cd_{61}$ foram feitos dois tratamentos térmicos: a 380°C, durante 24 horas, e a 480°C, durante 27 horas. O padrão de difração de raios-x para a amostra tratada a 380°C, mostrou a ocorrência de uma relaxação estrutural. O padrão de difração da amostra tratada a 480°C, mostra, além da fase γ , a presença de uma segunda fase minoritária. Esta fase minoritária foi indexada a uma rede h.c.p. denominada fase ζ com parâmetros de rede $a = 2,9852 \text{ \AA}$ e $c = 4,8164 \text{ \AA}$. Para a fase γ , o parâmetro de rede encontrado após o tratamento térmico foi $a = 9,9703 \text{ \AA}$ para a amostra tratada a 480°C, e $a = 9,9831 \text{ \AA}$ para a amostra tratada a 380°C.

↪ O método Rietveld para simulação de padrões de difração de raios-x de materiais policristalinos foi utilizado para simular os padrões da fase γ presente na liga $Cu_{67}Al_{33}$ e das fases γ e ζ presentes na liga $Ag_{39}Cd_{61}$, a partir de dados presentes na literatura para estas fases, obtendo-se bons resultados.

Sugerimos para trabalhos futuros um estudo mais aprofundado da fase ζ presente na liga $Ag_{39}Cd_{61}$ fabricada por MA, ou ainda, uma continuação do estudo dos sistemas Cu-Al e Ag-Cd, mas varrendo uma faixa composicional variada.

REFERÊNCIAS

- [1] John Wiley. *Corrosion Handbook*, New York, 1948.
- [2] E. Gaffet, N. Malhoroux e M. Abdellaoui. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995.
- [3] Max Hansen e Kurt Anderko. *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, 2ª edição, 1985.
- [4] A. J. Bradley e P. Jones. *J. Inst. Metals*, 51:131, 1933.
- [5] A. J. Bradley. *Phil. Mag.*, 6:878, 1928.
- [6] O. v. Heidenstam, A. Johansson e S. Westman. *Acta Chem. Scand.*, 22:653, 1968.
- [7] A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt e H. Lipson. *J. Inst. Metals*, 63:149, 1938.
- [8] E. R. Jette, G. Phragmén e A. F. Westgren. *J. Inst. Metals*, 31:193, 1924.
- [9] A. J. Bradley. *Phil. Mag.*, 12(7):980, 1928.
- [10] Md. Abdul Quader. *Indian J. Phys.*, 34:506, 1960.
- [11] H. W. King e T. B. Massalski. *Philos. Mag.*, 6:669, 1961.
- [12] W. B. Pearson. *Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*. London and New York, Pergamon Press, 1958.
- [13] I. G. Edmunds e M. M. Qurashi. *Acta Cryst.*, 4:417, 1951.
- [14] T. B. Massalski e H. W. King. *Acta Metall.*, 10:1171, 1962.
- [15] C. B. Walker e M. Marezio. *J. Appl. Phys.*, 34(5):1443, 1963.
- [16] R. B. Schwarz. *Scripta Materialia*, 34(1):1-4, 1996.
- [17] A. F. Pimenta. *Fabricação e Caracterização das Ligas Ni₂₀Zn₈₀ e Co₂₀Zn₈₀ por Mechanical Alloying*. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1995.
- [18] E. B. Calvichioli. *Fabricação e Caracterização das Ligas Fe₂₀Al₈₀ e Fe₂₅Zn₇₅ por Mechanical Alloying*. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1994.
- [19] P. S. Gilman e J. S. Benjamin. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 13:279, 1983.
- [20] N. Burgio, A. Lasonna, M. Magini, S. Martelli e F. Padella. *Il Nuovo Cimento*, 13:459, 1991.
- [21] A. W. Weeber, H. Bakker e F. R. de Boer. *Europhys. Lett.*, 2(6):445-448, 1986.
- [22] J. S. Benjamin. *Metall. Trans. A*, 1:294, 1970.
- [23] C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga e U. Mizutani. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(3):540-544, 1990.
- [24] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mackamey e J. O. Scarbrough. *Appl. Phys. Letts.*, 43:1017-1019, 1983.
- [25] T. H. Courtney e D. Maurice. *Scripta Materialia*, 34(1):5-11, 1996.
- [26] J. M. Poole e J. J. Fischer. *Mat. Tech.*, 9:21-25, 1994.

[27] H. P. Klug e L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 2^a edição.

[28] H. M. Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.*, 2:65, 1969.

[29] R. A. Young. *The Rietveld Method*, IUCr, Oxford University Press, Great-Bretain, 1996.