

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS
LIGAS $Ni_{20}Zn_{80}$ E $Co_{20}Zn_{80}$ 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

Alteni Fidelis Pimenta

Florianópolis, Outubro 1995

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS $Ni_{20}Zn_{80}$ E $Co_{20}Zn_{80}$ POR MECHANICAL ALLOYING

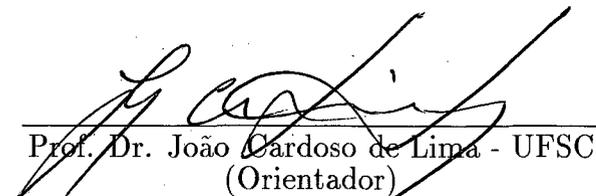
Alteni Fidelis Pimenta

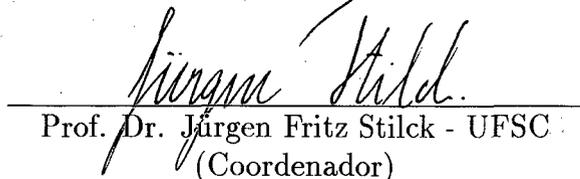
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

MESTRE EM FÍSICA

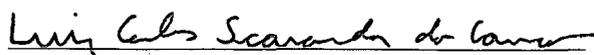
especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo Curso de

Pós-Graduação.


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


Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck - UFSC
(Coordenador)

Banca examinadora


Prof. Dr. Luiz Carlos Scavarda do Carmo - PUC-RJ


Prof. Dr. Augusto José de Almeida Buschinelli - UFSC


Prof. Dr. Victor Hugo Ferreira dos Santos - UFSC

Aos meus pais Altino e Eni
e aos meus filhos Ângela e Rodrigo

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 <i>MECHANICAL ALLOYING</i> - A TÉCNICA	16
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 Equipamentos Utilizados	23
3.1.1 O <i>Container</i>	23
3.1.2 As Esferas	24
3.1.3 <i>Glove Box</i>	24
3.1.4 O Moinho	25
3.2 Procedimento Experimental	25
3.2.1 Zinco Puro	25

3.2.2	Liga $Ni_{20}Zn_{80}$	26
3.2.3	Liga $Co_{20}Zn_{80}$	27
4	FÍSICA DO MOINHO DE BOLAS DO TIPO PLANETÁRIO: UM TRATAMENTO MATEMÁTICO	29
4.1	Cálculo da velocidade e aceleração da esfera em contato com a parede do <i>container</i>	31
4.2	Cálculo da posição, velocidade e aceleração da esfera no instante da 1ª separação do <i>container</i>	40
4.3	Cálculo da posição da esfera quando no trajeto dentro do <i>container</i>	45
4.4	Cálculo da posição de um ponto do <i>container</i> e da esfera no instante da 1ª colisão	46
4.5	Cálculo da energia cinética para uma colisão	47
4.6	Cálculo da frequência de impacto	49
4.7	Cálculo da potência de impacto	54
5	MOAGEM MECÂNICA DO ZINCO PURO	56
5.1	Resultados e Discussões	56
5.1.1	Amostra retirada após 52h de moagem	58
5.1.2	Amostra retirada após 172h de moagem	59
6	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Ni_{20}Zn_{80}$	62
6.1	Resultados e Discussões	62
6.1.1	Amostra observada após 50h de moagem	63

6.1.2	Amostra coletada após 100h de moagem	63
6.1.3	Amostra coletada após 173h de moagem	71
6.1.4	Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura . . .	76
6.1.5	Tratamento térmico da amostra coletada após 173 horas de moagem .	77
6.1.6	Simulação do Padrão de Raios-X pelo Método de <i>Rietveld</i>	82
7	FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Co_{20}Zn_{80}$	84
7.1	Resultados e Discussões	85
7.1.1	Amostra coletada após 208 horas de moagem	85
7.1.2	Amostra coletada após 506 horas de moagem	87
7.1.3	Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura . . .	96
7.1.4	Tratamento térmico da amostra coletada após 506 horas de moagem .	97
7.1.5	Simulação do padrão de raios-X pelo método de <i>Rietveld</i>	102
7.1.6	Crescimento da fase Γ a partir de uma semente nucleada	109
8	CONCLUSÕES	111
A	TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E FATOR DE ESTRUTURA	113
A.1	Técnica de difração de raios-X	113
A.2	Fator de estrutura	116
A.2.1	Amplitude da onda espalhada	116
A.2.2	Fator de estrutura para a rede BCC	116
B	PROGRAMAS COMPUTACIONAIS	118

B.1	<i>INDEX</i>	118
B.2	<i>CELREF</i>	120
B.3	Simulação de padrões de difração para materiais policristalinos usando o método de <i>Rietveld</i>	121

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
-----------------------------------	------------

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Mohammed Elmassalami, pela orientação quanto ao uso do programa para utilização do método de *Rietveld*.

Ao Prof. Dr. Ireno Denicoló do Instituto de Física da UFPR e ao técnico Sr. José Otelo Machado do Instituto de Física da UFRGS, 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 suas aulas.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa, que me possibilitou a oportunidade de realizar este curso.

À CAPES, pelo suporte financeiro durante a execução do trabalho.

À secretária do curso de Pós-Graduação em Física e aos demais colegas do curso, pelo apoio durante este período de estudos.

A Kleber e Raquel, pela amizade e ajuda indispensáveis durante a execução deste trabalho, meu obrigada sincero.

RESUMO

Devido à grande importância tecnológica de ligas ricas em zinco, o Grupo de Física do Estado Sólido vem desenvolvendo um amplo programa de pesquisa dos principais sistemas contendo este elemento. São bem conhecidas as grandes dificuldades no preparo de ligas baseadas em zinco por técnicas convencionais, devido ao seu baixo ponto de fusão. Neste trabalho, nós mostramos que a técnica *Mechanical Alloying* associada a um tratamento térmico adequado, pode ser usada com eficiência para produzir ligas dos principais sistemas contendo zinco como um dos elementos. As ligas cristalinas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ (fase Γ) foram produzidas neste trabalho, por esta técnica.

As técnicas de Difração de Raios-X e Calorimetria Diferencial de Varredura foram usadas para caracterizar essas ligas. Os padrões de difração de raios-X medidos para essas ligas tal como foram produzidas e após serem tratadas termicamente foram indexados a uma rede do tipo cúbica de corpo centrado. Os valores dos parâmetros de rede calculados através de um ajuste não linear, usando os valores das posições angulares, foram $a = 8,8998\text{\AA}$ e $a = 8,9523\text{\AA}$ para as ligas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$, respectivamente. Após serem tratadas termicamente, os valores calculados foram $a = 8,9271\text{\AA}$ e $a = 8,9382\text{\AA}$. A fase cristalográfica Γ presente nestas ligas foi confirmada através da simulação dos padrões

de difração de raios-X, usando o método de *Rietveld* e dados da literatura para esta fase.

Também é mostrado neste trabalho que, em uma mistura composta de 20% de *Co* e 80% de *Zn* contendo uma semente nucleada da fase Γ , a quantidade desta fase aumenta através de um tratamento térmico adequado.

ABSTRACT

Due to the great technological importance of zinc rich alloys, the Solid State Physics Group is developing a wide research program in order to investigate the main systems containing this element.

The difficulties to prepare the zinc alloys by conventional techniques are well known, and they are due to its low melting point. In this work, we show that the Mechanical Alloy technique associated to an adequate heat treatment can be used successfully to produce alloys for the main systems containing zinc. The $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ crystalline alloys (fase Γ) were produced using this technique.

The X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry techniques were applied to characterize these alloys. The X-ray patterns measured for the alloys before and after annealing were indexed to a body centered cubic lattice. The cell parameters were calculated using a least-squares method considering the angular positions of the main peaks on the patterns. The calculated values were $a = 8,8998\text{\AA}$ and $a = 8,9523\text{\AA}$ for the $Ni_{20}Zn_{80}$ and $Co_{20}Zn_{80}$ alloys before annealing, respectively. For the annealed samples, the calculated cell parameters values were $a = 8,9271\text{\AA}$ and $a = 8,9382\text{\AA}$. The Γ phase X-ray powder patterns for these compounds were simulated by Rietveld method using the data in

the literature for the phase.

Finally, it is shown that starting with a mixture composed of 20% of *Co* and 80% of *Zn* containing Γ phase seed, the amount of this phase increases through an adequate heat treatment.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Um amplo programa de pesquisa em ligas intermetálicas para aplicações em meios fortemente corrosivos e oxidantes foi implantado no Departamento de Física da UFSC, pelo Grupo de Física do Estado Sólido. Entre os diversos sistemas de interesse nesta área destacam-se *Fe-Zn*, *Co-Zn*, *Ni-Zn* e *Cu-Zn*. Inicialmente, foram investigados os três primeiros sistemas acima.

Do ponto de vista tecnológico, as ligas ricas em zinco possuem uma grande importância, em particular na indústria automotiva, onde são utilizadas como material de revestimento anti-corrosivo e anti-oxidante para chapas de aço. A qualidade deste revestimento depende da distribuição do zinco no interior da camada. Por outro lado, a preparação de ligas destes sistemas por técnicas convencionais apresenta dificuldades devido às grandes diferenças entre os pontos de fusão dos elementos *Fe* (1536°C), *Ni* (1453°C), *Co* (1495°C), *Cu* (1083°C) e *Zn* (420°C). Por exemplo, na utilização da técnica de fusão a arco, a temperatura do arco voltaico atinge cerca de 2000°C, causando uma grande perda na concentração

de zinco, prejudicando a obtenção de ligas com composições específicas para determinadas aplicações tecnológicas. Assim, outras técnicas para produção de ligas destes sistemas devem ser utilizadas.

Do ponto de vista científico, as ligas destes sistemas possuem células unitárias bastante complexas, o que tem contribuído para o pouco conhecimento de suas propriedades físico-químicas. Como exemplo citamos a liga $Fe_{22}Zn_{78}$ [1] que é uma das mais simples, possuindo em sua célula unitária 408 átomos, dos quais 90 são de ferro.

Nos últimos sete anos, a técnica *Mechanical Alloying (MA)*, vem sendo intensamente investigada e utilizada para a preparação de ligas amorfas e cristalinas, conforme mostra a Tab. 1.1[2]. Isto se deve ao fato de que esta técnica possibilita a obtenção de ligas através de uma reação do estado sólido, sendo as temperaturas envolvidas bastante baixas, praticamente iguais a temperatura ambiente. Para sistemas onde existe uma grande diferença entre os pontos de fusão dos elementos químicos participantes, *MA* se apresenta como uma técnica adequada para a produção de ligas com composições desejadas, vencendo as dificuldades encontradas em outras técnicas convencionais.

Neste trabalho, mostramos que as ligas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ podem ser obtidas por *MA*, a partir da mistura dos elementos *Ni*, *Co* e *Zn*, com alto grau de pureza. A razão da escolha dessas composições se deve ao fato de que os diagramas de fase em equilíbrio destes sistemas, os quais são mostrados nas Fig. 1.1 e 1.2 [3], apresentam, para estas composições, uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (BCC), denotada fase $\bar{\Gamma}$, a qual é isotípica com a fase Γ do latão, com valores de parâmetros de rede bem conhecidos na literatura. Assim, podemos comparar diretamente os produtos obtidos por esta técnica

com aqueles fornecidos por outras técnicas convencionais.

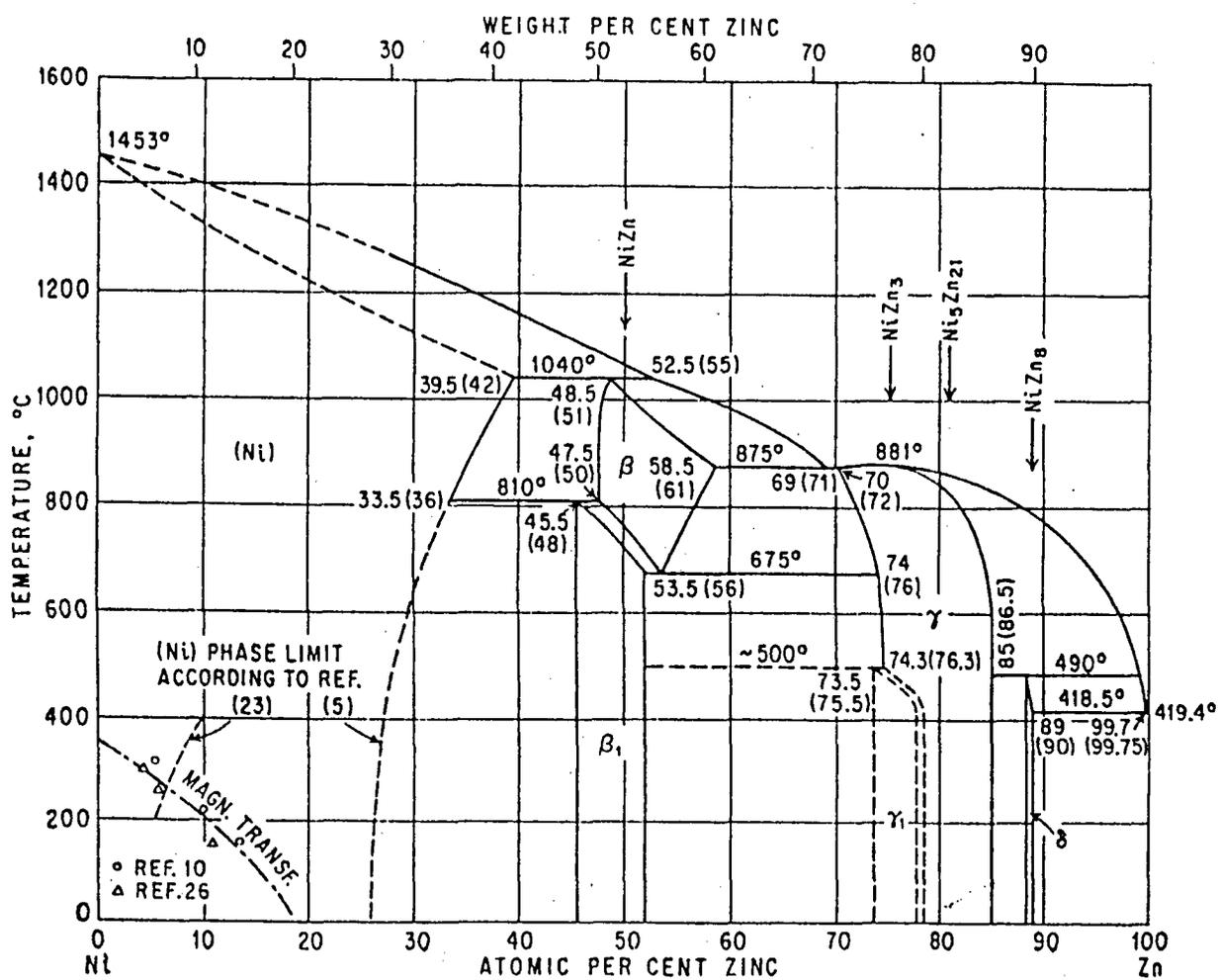


Fig 1.1 - Diagrama de fase para o sistema Ni-Zn.

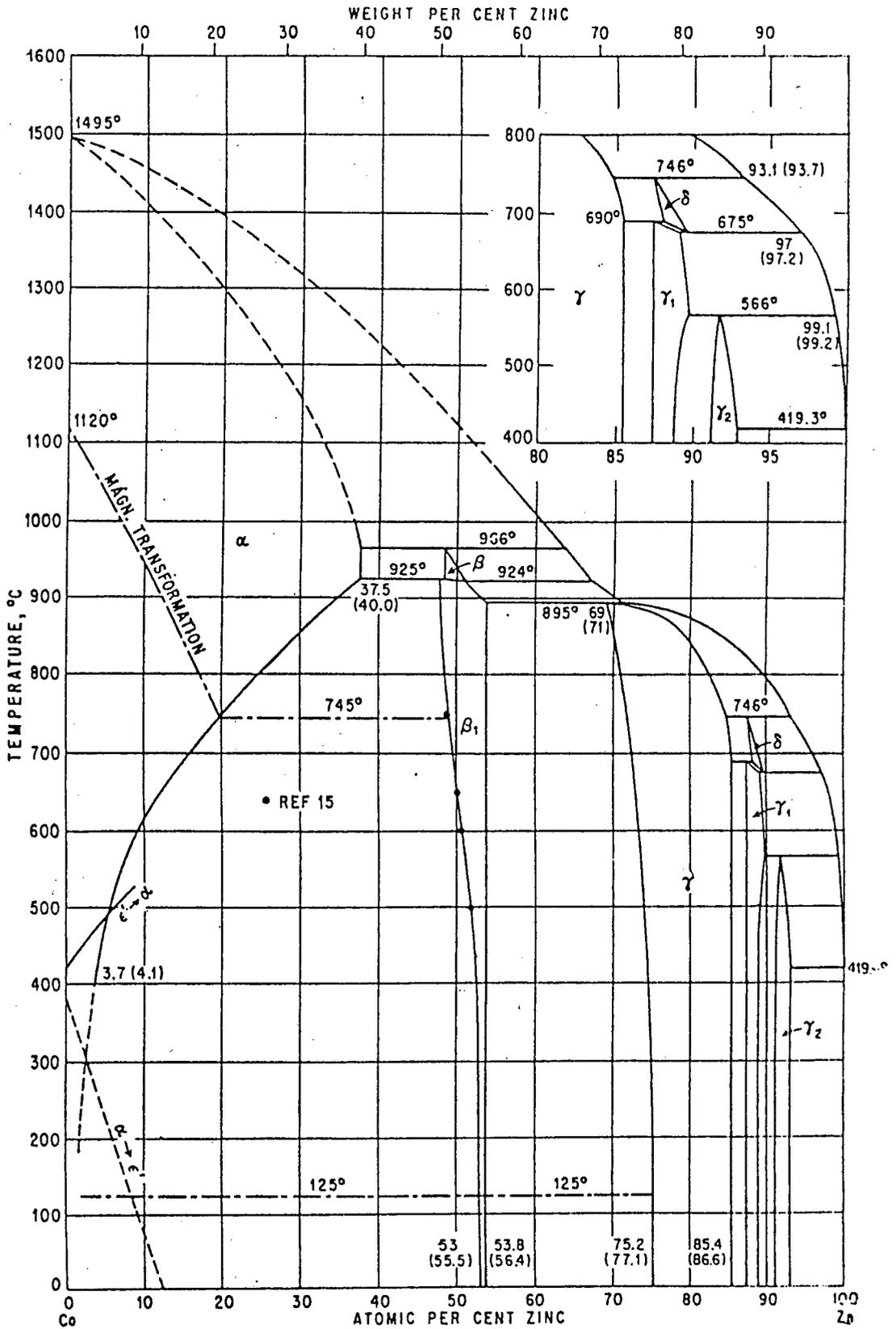


Fig 1.2 - Diagrama de fase para o sistema Co-Zn.

A célula unitária desta fase é mostrada na Fig. 1.3, a qual possui átomos localizados em sítios tetraédricos não-equivalentes, octaédricos e cubo-octaédricos, denotados por *IT* (*inner tetrahedral*), *OT* (*outer tetrahedral*), *OH* (*octahedral*) e *CO* (*cube-octahedral*), respectivamente.

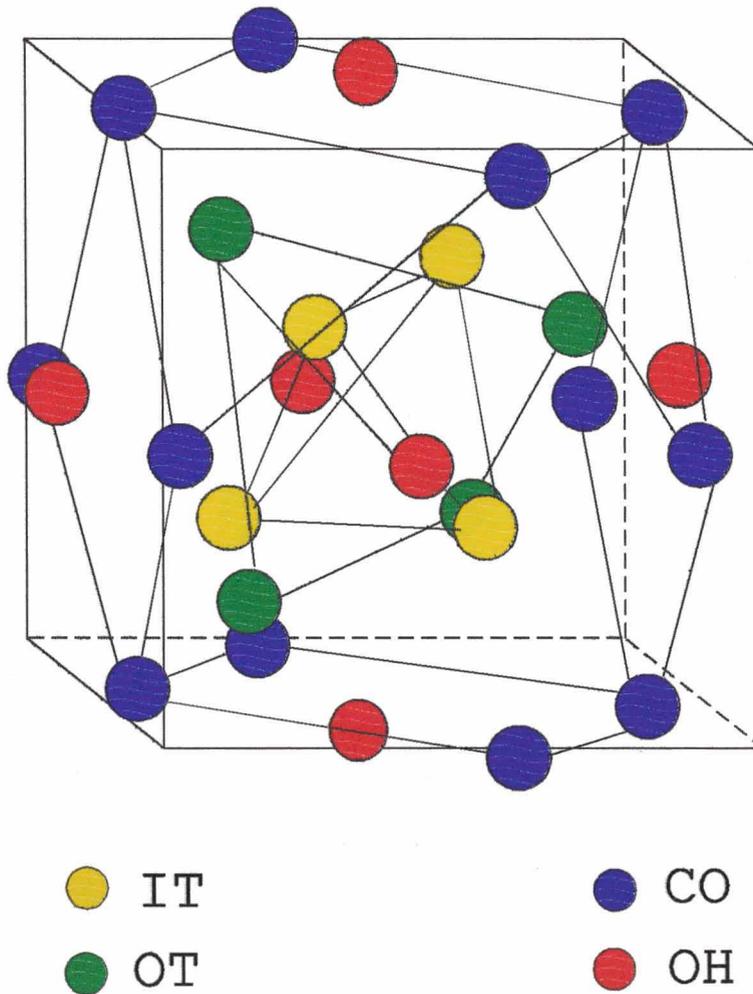


Fig 1.3 - Célula unitária para a fase Γ.

O plano seguido para a apresentação deste trabalho é o seguinte:

O Cap. 2 será dedicado a uma explanação sobre a técnica *MA* segundo diferentes pontos de vista, a uma revisão bibliográfica atualizada sobre a técnica e à descrição das principais conclusões de alguns trabalhos realizados por diversos grupos de pesquisa.

O Cap. 3 é dedicado à apresentação dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho. Será descrito em detalhes cada parte da experiência para realização da moagem, bem como os passos referentes à preparação das misturas iniciais dos elementos químicos na forma de pó e uma descrição das técnicas de caracterização empregadas.

Tendo em vista que o moinho de bolas utilizado neste trabalho é do tipo planetário, dedicamos o Cap. 4 à descrição da física envolvida na utilização deste tipo de moinho para a realização da moagem.

No Cap. 5 serão apresentados e discutidos de forma qualitativa os padrões de difração de raios-x para a moagem do zinco puro.

Nos Cap. 6 e 7 serão apresentados os resultados da moagem para as ligas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$, além da caracterização das mesmas pelas técnicas de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura.

No Cap. 8 serão apresentadas as principais conclusões tiradas deste trabalho.

Considerando que a caracterização das ligas obtidas neste trabalho está apoiada na técnica de difração de raios-X, apresentamos no apêndice A o resumo sucinto desta técnica bem como uma descrição do fator de estrutura para uma rede do tipo cúbica de corpo centrado.

Finalmente, o apêndice B descreve os procedimentos que devem ser seguidos para a utilização dos programas computacionais *INDEX* e *CELREF* usados neste trabalho para a caracterização cristalográfica das ligas investigadas.

AUTHOR	EDITOR	MASTERCOPY	pages
QUERIES	CORRECTION	Vol. No. pp.	

ELCOM2 JALNEW7210

09-25-92 15:50:13

Only typographical correction will be accepted at this stage.

TABLE 1. Overview of the alloy systems on which the mechanical processes have been performed
 T1, Mechanical sollicitation: A attritor, C comminution, CR cold rolling, G grinding, P planetary, SBM special ball milling apparatus, SM Spex mill, V vibrating.
 T2, Ball material: St steel, St* steel or CW, St** steel and/or CuBe, Aga 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: Δ milling duration, E shock energy, ν shock frequency, E_v coupled energy and frequency.
 T8, Investigated composition range: Cryst crystalline, am amorphous.
 T9, End-product state: m 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, NeutronsEXAFS, 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	Δ	Ag ₅₀ Cu ₅₀	Am (72 h)	XRD, DSC	8
Ag-La	V	15Si(60)	CW	Ar	-	M	Δ	Ag ₅₀ La ₅₀	β-La + Ag	XRD	9, 10
Ag-Fe*	P	St	St	Ar	90	EP	-	Ag ₅₀ La ₅₀ 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	-	Aga	Air	-	-	-	Hydrated alumina	Quasi	XRD, DSC	13, 14
Al-Cu	P	St	St	Ar	15	EP	Δ	(15-25)Cu + (10-20)Mn	Cu + Al ₂ O ₃	SEM-EDX	15
Al-CuO	SM	3Si(8g)	St	Ar	3	EP	-	Al + CuO	N-cryst (180 h)	XRD, TEM, Mössb	16
Al-Fe	P	6Si(20)	St	-	10	EP	-	40 < Al < 50	Am (180 h)	XRD, DSC, EM, Mössb	17
Al-Fe	-	-	-	Ar	90	EP	-	50 < Al < 90	N-cryst (180 h)	XRD, DSC, EM, Mössb	17
Al-Fe	CR	St	St	Ar	90	EP	Δ	Fe < 10	F.c.c. Al(Fe)	XRD, DSC, EM, Mössb	11, 18
Al-Fe-Ti	-	-	-	-	-	-	-	17 < Fe < 33	Am (454 h)	XRD, DSC, EM, Mössb	11
Al-Fe-Ti	P	St	St	-	4	EP	Δ	Fe = 20, 24.4, 33	Am (30 passes)	XRD, TEM, Mössb	19
AlMgLi	-	-	-	-	-	-	-	Al = 75.5, 80	Am (180 h)	Hardness, DSC, TEM	20
Al-Mo	P	-	-	-	-	-	-	Al-40Fe-4Ti	Am (60 h)	XRD, DSC, TEM	Zdujic
Al-Nb	P	-	-	-	-	EP	-	Al ₅₀ Nb ₅₀	Am + Cryst	XRD	21
Al-Nb	P	St	St	Ar	10	ICM	-	Al ₅₀ Nb ₅₀	Cryst	XRD	22, 23
						EP	-	> 70 at.% Al	M ₅ N-cryst b.c.c. (200 h)		

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

Al-Ni	SM	-	St	Ar	-	EP	-	Al ₂ Ni ₁₀	IC AlNi (30 h)	XRD, DSC	24
Al-Ni	SM	-	-	Ar	Ar	IC	-	Ni ₃ Al	Am + Cryst (50 h)	XRD, DSC, TEM, Hardness	25, 26
Al-Fe	P	-	Ag	Ar	-	OxM	-	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃ (+anneal)	XRD, DTA	12
Al-Fe	SBM	-	St	He	-	EP	-	Al ₂ Fe ₁₀	N-cryst AlPd > 66 h	XRD, DSC	27
Al-Fe	CW	-	St	Ar	-	EP	-	Al ₂ P ₁₄	Am (130 Passes)	XRD, DSC, SEM	28
Al-Ru	SM	4St	St	Ar	-	IC	-	Al ₂ Ru	Cryst (32 HBM)	XRD, DSC, TEM	29, 30
Al-Ta	RM	St(14-19)	St	Ar	108	EP	-	Al ₂ Ta	Am (300 h)	XRD, DTA, SEM	31, 32
Al-Ti	SM	-	St*	Ar	-	EP	-	Al ₂ Ti	Am + Cryst Al (300 h)	XRD, DSC	24, 33, 34
Al-Ti	P	St	St	Ar	8	EP	-	Al ₂ Ti ₁₃	Am (9 h)	SEM, TEM, Mech	35
Al-Ti	-	-	-	-	-	EP	-	Al ₂ Ti ₁₃	Cryst Al(Ti) (21 h)	SEM, TEM, Mech	36
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	-	Al ₂ Zr	Al + Al ₂ Ti	XRD, DSC, TEM	37
Al-Ga	P	5St(15)	St	Ar	-	IC	-	BMC AsGa	Am	XRD, DSC, SEM, TEM	38
Au-La	V	1St(60)	CW	Ar	0.5 g	ICM	-	Au ₂ La ₃	Cryst ESS (Zr)	XRD, DSC	9, 10, 39
B-Co	P	-	St	Ar	-	EP	-	Co ₂ B ₃	Am + N-cryst	XRD	40
B-CoFeSi	SBM	-	St	He	-	ICM	-	B ₁₀ Co ₁₃	Low Ev Am + Cryst	XRD, DSC, TEM	41
B-CoFeSi	-	-	-	-	-	-	-	Fe ₂ Si ₃	High Ev Am + t - Co ₂ B	XRD, SEM, TEM, Mossb	41
B-Cr	P	-	-	Ar	4	EP	-	B = 50, 66.6	Am(B) + XCr (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
B-Fe	V	St(10)	-	-	-	IC	-	BFe ₁	Cryst	XRD, DSC	43
B-Fe	SBM	-	-	-	-	EP	-	B = 20, 34	N-cryst	XRD, DSC	44
B-Fe	V	-	-	-	-	Am	-	B = 50, 60	Am	XRD, DSC, TEM, SEM	45
BFeNd	P	St	-	Ar	9.56	EP	-	B ₄ Fe ₁₁ Nd ₃	Cryst (30 h)	XRD, DSC, Magn	46
BFeNiP	P	St	St	Ar	9.56	EP	-	Fe + Ni + FeP27.7 + FeB17.8	Am BiFe ₂ Ni ₁₀ P14	XRD, DSC, SEM	47
BFeNiSi	P	St	St	Ar	9.56	EP	-	Fe + Ni + FeSi76.2 + FeB17.8	Am Bi ₂ Fe ₁₀ Ni ₁₀ Si ₁₀	XRD, DSC, SEM	47
BFeSi	C	-	-	-	-	Am	-	Fe ₂ B ₁₀ Si ₁₀	Fe ₂ B + α-Fe	XRD, DSC, SEM	48
B-Nb	P	St	-	Ar	4	EP	-	B = 50, 66.6	Cryst TiB ₂	XRD, SEM, TEM	42
B-Ti	SBM	-	St	He	-	EP	-	B = 66.6	Cryst TiB	XRD, SEM, TEM	49
B-Ti	SBM	-	St	He	-	EP	-	B ₁₀ Ti ₁₀	Am + Cryst (10 h)	XRD, SEM	44
BiCuY	SM	2St(13)	St	He	8	EP	-	Ba ₂ Cu ₂ Y ₁₃	Am + Cryst (250 h)	XRD	50
BiFeZnO	P	Cer	Cer	Ar	-	OxM	-	BiFeO ₃ + ZnFeO ₄	Cryst BiMin (8 h)	XRD, Magn	51
Bi-Mn	SM	St(8)	St	Ar	5	EP	-	Bi ₁₀ Mn ₁₀	Carbides	XRD, DSC, SEM	52
C-Cu	V	1St(13)	St	Ar	60-73	EP	-	Cu-Svol%C (graphite)	SEM, Hardness	SEM, Hardness	53
C-Fe	SM	CW	CW	Ar**	5-10	EP	-	Fe = 50, 75, 80	Mossb	Mossb	54
C-Fe	P	CW	CW	Ar**	40	EP	-	C = 50	N-cryst	Mossb	44
C-V	SBM	-	-	-	-	EP	-	C = 33	Am + N-cryst	Mossb	44

(continued)

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

4

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		C=30 C=50 CdTe	N-cryst Am+N-cryst Cryst		44
Cd-Te	P	SS(15)	St	Ar	-	IC				XRD, DSC, SEM, TEM	38
Co-Cr	P	-	-	Ar	-	EP		50 < Co Co < 40	ESS Co(40% Cr) ESS Cr(40% Co)	XRD	55
Co-Gd	-	ICW	CW	Ar	-	EP	Ar	Co ₉₀ Gd ₁₀ Co ₉₀ Gd ₁₀	Am+cryst Am+cryst	XRD Magn	56 57
Co-La	Y	St(60)	CW	Ar	-	ICM	Ar	Co+β-La Co ₉₀ La ₁₀	Co+β-La ESS Mn(50%Co)	XRD XRD, DSC, Magn	9, 10 45
Co-Mn	P	-	-	Ar	-	EP			Am (> 40 h) Cryst (> 40 h)	XRD, DSC, DSM, Magn	58
Co-Nb	A	St	St	-	-	EP		Co < 85 Co > 85	Am 30 < Co < 85 (30 h) Am 35 < Co < 85 (100 h)	XRD, DSC, DTA XRD, DSC	59 60 61, 62
Co-Nb	P	St(12)	St	Ar	10	EP	Ar		Am	XRD, DSC	63
Co-Nb	P	-	St	Ar	-	EP		Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅ Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅	Am		
Co-NbZr	A	St	St	Ar	-	EP		Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅ Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅	Am+cryst Am+cryst		
Co-NbZr	P	-	-	Ar	-	ICM	Ar	Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅ Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅	Am	XRD, DSC	62
Co-NbZr	A	S	St	Ar	-	-		Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅ + Y ₂ O ₃	Am+cryst Y ₂ O ₃ Am (Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅) Am (Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅)	XRD, Magn XRD, Magn	62 62
Co-NbZr	A	St	St	Ar	-	EP		(Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅) (Co ₉₀ Nb ₁₀ Zr ₁₅)	Am+cryst Y ₂ O ₃ Am+cryst Y ₂ O ₃	XRD, Magn	62
Co-NbZr	SM	St	St	Ar*	5.6	EP		Co ₉₀ Si ₁₀	Am (-70 °C, 12 h) Cryst (RT, 14 h)	XRD, Ultrason	64
Co-Ti	G	St	St	N ₂	-	EP	Ar	Co ₉₀ Ti ₁₀	Am (64 h) Am (30 h)	XRD XRD, DSC, Magn	65 66
Co-Ti	P	-	St	Ar	13	EP		Co ₉₀ Ti ₁₀	Am (> 40 h)	XRD, DSC	58
Co-Ti	A	St	St	-	-	EP	Ar	Co > 80 Co > 80	Cryst Am Co ₉₀ Ti ₁₀ ESS V(10%Co)	XRD, DSC XRD	67 55
Co-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM		Co < 40 40 < Co < 67	Am ESS Co (33 V) Am (300 h)	EXAFS, Magn XRD, Mössb	51 1
Co-V	P	-	-	Ar	-	EP		Co ₉₀ Y YCo ₉₀ Y ₁₀ Co ₉₀	Am+cryst (30 h) Am+ESS Zr(4% Co)	XRD	55
Co-Y	P	2SS(14-19) CW	St CW	Ar -	-	IC IC	Ar	Co ₉₀ Y YCo ₉₀ Y ₁₀ Co ₉₀	Am+cryst (30 h) Am+ESS Zr(4% Co)		
Co-Zr	P	-	-	-	-	EP		27 < Co < 92 92 < Co	Am+ESS Co(5% Zr) Am (20 h) Am (< 40 h)	XRD, DSC, Magn XRD, DSC	68, 69 58, 70-72
Co-Zr	P	-	St	Ar	13	EP		Co ₉₀ Zr ₁₀ 75 < Co < 90 Co = 95			
Co-Zr	A	-	-	Ar	-	EP	Ar				

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	Ar	Cu ₂ Zn ₃	Cryst (60 h)	XRD, DSC	88
Cu-Zn	CW	-	-	-	-	EP	-	18 < Cu < 75	Cryst	XRD, TEM	89
Cu-Zr	CW	-	-	-	-	EP	-	Cu ₁₀ Zr ₉₀	Am	XRD, DSC	90
Cu-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	Cu ₄₀ Zr ₆₀	Am (20 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69
Cu-Zr	SM	20S*(8)	St*	Ar	10	EP	-	Cu=40, 50, 60	Am (13 h)	XRD, DSC	91
Cu-Zr	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	Cu ₂ Zr, Cu ₃ Zr ₂	Am (13-15 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Cu-Zr	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	+ Cu ₁₁ Zr ₁₄	Am Cu ₄₀ Zr ₆₀	XRD, DSC, SEM, TEM	67
CuO-Fe	SM	3S(8g)	St	Ar	3	-	-	CuO+Fe	Fe ₂ O ₃ +Cu	SEM-EDX	15
CuO-Ti	SM	3S(8g)	St	Ar	3	-	-	CuO+Ti	SEM-EDX	SEM-EDX	15
Fe-Nb	-	-	-	Ar	-	EP	-	5 < Fe < 85	Am 35 < Fe < 75 (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Fe-Si	P	St(9.5)	St	Ar	12	EP	Ar	Fe ₃ Si ₃	Am (?)	XRD, DSC, SEM, Magn	92
Fe-Sm-V	-	-	St	Ar	-	EP	-	Fe ₉₀ Sm ₁₀ V ₁₅	Cryst ThMn ₁₂ (64 h)	XRD, Magn	93
Fe-Ti	P	St	St	N ₂	-	EP	Ar	Fe ₉₀ Ti ₁₀	Am (64 h)	XRD, DSC, SEM	65
Fe-Ti	P	-	St	Ar	13	EP	-	Fe ₉₀ Ti ₁₀	Am+cryst (30 h)	XRD, Magn	66
Fe-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	FeTi+FeTi	Am Fe ₉₀ Ti ₁₀	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Fe-V	SM	CW	CW	N ₂	6	EP	Ar	Fe ₉₀ V ₁₀	Am+cryst (50 h)	XRD, TEM, Mössb	94
Fe-V	SM	CW	CW	Ar	5-10	EP	-	Fe ₉₀ V ₁₀	Am+N-cryst (48 h)	Mössb	54
Fe-Zr	P	St(10)	St	Ar	10	EP	Ar	Fe ₉₀ Zr ₁₀	Am	XRD	95
Fe-Zr	P	-	-	-	-	IC	BMC	FeZr ₂	Am+cryst (60 h)	XRD	96
Fe-Zr	P	St(10)	St	Ar	13	EP	Ar	20 < Fe < 80	Am (60 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69, 97
Fe-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	30 < Fe < 78	Am	XRD, Mössb	98
Ge	P	5S(15)	St	Ar	10 g	EP	Ar	BMC cryst Ge	Am+cryst	XRD, SEM, TEM	99
Ge-Nb	SM	-	-	-	-	EP	Ar	Ge ₂ Nb ₃	Am+N-cryst (13 h)	XRD, TEM	100
Ge-Nb	-	-	-	-	-	EP	Ar	-	Am	XRD	101
Ge-Pb*	SM	St(8)	St	Ar	6	EP	Ar	0 < Ge < Pb	Am (?) + cryst (32 h)	XRD, DSC, TEM	102
Ge-Si	SM	St*(8)	St*	Ar*	5	EP	Ar	Cryst Ge ₁₀₀₋₅ Si ₅ (8 h)	Am+N-cryst	XRD, DSC, SEM	52, 103
Ge-Si	P	5S(15)	St	Ar	10 g	EP	-	Ge=25, 50, 75 ^{wt}	Am+N-cryst	XRD, DSC, DTA, EM	104
Ge-Sn*	SM	St(8)	St	Ar	6	EP	Ar	0 < Ge < 100	Am+cryst (32 h)	XRD, DSC, TEM	102
Ge-Sn*	SM	St(8)	St	Ar	6	EP	Ar	Sn=10, 50, 70	Cryst (60 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	105
La-Ni	V	1S(60)	CW	Ar	-	M	Ar	La=34, 43	β-La+Ni	XRD	9, 10
Mg-Ni	CW	-	St	Ar	-	EP	Ar	0.5 < Mg < 0.8	Am Mg ₅₀ Ni ₅₀	XRD, DSC, SEM	106
Mg-Ti	SM, A	St	St	Ar	-	EP	Ar	TiMg ^{9wt}	Ms f.c.c. Ti(6% Mg)	XRD, DSC, DTA, TEM	107
Mg-Zn	SBM	-	-	He	-	ICM	Ar	Mg ₉₀ Zn ₁₀	Am (58 h)	XRD, RBS, DSC, SEM	108
Mn-Nb	P	-	St	Ar	-	EP	Ar	45 < Mn < 55	Am (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Mn-Si	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	Mn ₉₀ Si ₁₀ = MnSi + Mn ₃ Si ₂	Cryst	XRD	67

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

AUTHOR	EDITOR	MASTERCOPY	PAGES
QUESTIONS	CORRECTION	Vol. No.	pp.

ELCOM2 JALNEW7210

Only typographical correction will be accepted at this stage.

09-25-92 15:50:13

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Ni-Zr	CW					EF	-	Ni=61 Ni=64	Am + cryst (?)	XRD, DSC, TEM	111, 129
Ni-Zr	-	St	St	Ar	4	EP	-	Ni=71 20 < Ni < 70	Am + cryst (?) + Ni	XRD	130
Ni-Zr	V	St*(63)	St	Vac	5 g	IC	-	Ni=80 Ni ₁₀ Zr ₁	Am + cryst (?)	XRD, SEM	131
Ni-Zr	SM	St	St	Ar*	5 g	ICM	-	NiZr ₂ + Ni ₁₀ Zr ₁₀	AM Ni ₁₀ Zr ₁₀	XRD, SEM, DSC	52
Ni-Zr	P	St	St	Ar	15	EP	Δ	0 < Ni < 100	AM Ni ₁₀ Zr ₁₀	XRD, DSC	132
Ni-Zr	P	St	St	Ar	10 g	EP	Δ	0 < Ni < 100	Am, or am + cryst	XRD, DSC, SEM, TEM	133
Ni-Zr	P	5St(15)	St	Ar	10 g	IC	Δ		Am, or am + cryst	XRD, DSC, SEM, TEM	134
Ni-Zr	SBM	5St(15)	St	Ar	10 g	ICM	E, v Δr, Δr, T	Ni ₁₀ Zr ₁ , Ni ₁₁ Zr ₁	Am F ^α (E, v, T)	XRD	135
Ni-Zr	P	-	St	Ar	-	EP	-	35 < Ni < 83	Am (60 h)	XRD, H ₂ probe	136
Ni-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	27 < Ni < 78	Am (20 h)	XRD, DTA	68, 69
Ni-Zr	SM	3St	St	Ar	7 g	EP	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am (10 h)	XRD	137
Ni-Zr	A	St	St	Ar	-	EP	-	Ni ₁₁ Zr ₁₀	Am (16 h)	XRD	62
Ni-Zr	SM	St	St	Ar	10	EP	ΔFr	10 < Ni < 85	Am + Zr (Ni)	XRD, DSC	67, 138, 139
Ni-Zr	V	S(10)	St	Ar	20 g	EP	T	Ni=90 Ni ₁₁ Zr ₁ + NiZr ₁	Am Ni ₁₀ Zr ₁₀ (8 h)	XRD, DSC	43, 87, 140
Ni-Zr	P	5St(15)	St	Ar	10 g	IC	Δ	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am + cryst	XRD, DSC	141
Ni-Zr	P	St	St	Ar	4	EP, ICM	Δ	NiZr ₂	-120 °C < T < 200 °C	XRD, DSC, SEM, TEM	142-144
Ni-Zr	P	St	St	Ar	15	ICM	Δ	40 < Ni < 60	Am (60 h)	XRD, DSC	149, 150
Ni-Zr	SM	St	St	Ar	7 g	EP, IC	Δ	30 < Ni < 70 Reversibility (?)	Am (120 H)	XRD, DSC, Auger	145, 146
Ni-Zr	P	25St 125St(10)	St	Ar	-	ICM	Δ	Ni ₁₀ Zr ₁₀ + Ni ₁₁ Zr ₁	Am → Am + cryst	XRD, DSC, EXAFS	51
Ni-Zr	V	St(60)	St	-	0.5 g	ICM	-	Ni ₁₀ Zr ₁₀ + Ni ₁₁ Zr ₁	Am (Ni ₁₀ Zr ₁₀) → am + cryst	XRD, DSC, EPMA, Magn	147-149
Ni-Zr	V	St	St	Ar	1-2 g	EP	BMC	Ni ₁₀ Zr ₁₀	Am (20 h)	XRD, DSC	151
Ni-Zr	CR	St	St	Ar	-	EP	-	Ni ₁₂ Zr ₁₀	Am + cryst (?)	XRD, DSC, TEM	127
Ni-Zr + Y ₂ O ₃	A	St	St	Ar	-	Am	-	Am Ni ₁₀ Zr ₁₀ + Y ₂ O ₃	Am + cryst Y ₂ O ₃ (21 h)	XRD	61, 62

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

Pd-Si	P	St(10)	St	Ar	10	EP	-	Pd ₅₀ Si ₅₀	Am+cryst	XRD, SEM-EDX	152
Pd-Ti	V	CW	CW	Ar	5	ICM	Δ	42 < Ti < 85 Ti = 35	Am (17 h)	XRD, DTA	153
Pd-Zr	V	-	-	-	-	ICM	-	45 < Pd 45 > Pd	Am+cryst Am (60 h)	XRD, EDX	154
Pt-Sb	CW	-	-	-	-	EF	-	Pt ₅₀ Sb ₅₀	Am+PdZr ₅	XRD, DSC, SEM	111
Ru	SM	St	St	Ar	-	IC	Δ	RuSi (C&Cl)	Cryst (32 h)	XRD, TEM, DSC	30
Ru-Si	SM	4St	St	Ar	13	IC	-	-	N-cryst (24 h)	XRD, TEM, DSC	97
Si	P	St	St	Ar	10 g	-	-	-	Am+N-cryst (70 h)	XRD, DSC, SEM-TEM	155
Si-Ti	P	St	St	Ar	10	EP	Δ	Si ₅₀ Ti ₅₀	N-cryst Si ₅₀ Ti ₅₀ (200 h)	XRD	23
Si-Ti	SBM	-	-	-	-	EP	Δ	Si ₅₀ Ti ₅₀	Mt N-cryst b.c.c.	XRD	44
Si-Ti	P	St	St	Ar	15	EP	Δ	20 < Si < 80	AmZ ₅ < Si < 60 (25 h)	XRD, DSC, SEM	156
Si-Sn*	P	5S(15)St	St	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am+Si(Sn)+Sn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Si-Zn*	P	5S(15)	St	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am+Si(Zn)+Zn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Si-Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	Cryst (163 h)	XRD	73
Ti-V	P	-	St	Ar	13	EP	-	Ti ₅₀ V ₅₀	ESS cryst (30 h)	XRD	66
V-Zr	P	St	St	Ar	13	EP	-	V ₅₀ Zr ₅₀	Cryst (30 h)	XRD, DTA	69
V-Zr	V	-	-	-	-	EP	-	V ₅₀ Zr ₅₀	Am+cryst	XRD, DSC	73, 148
									Am (140 h)		

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

CAPÍTULO 2

MECHANICAL ALLOYING - A

TÉCNICA

Historicamente, a técnica *Mechanical Alloying* não é nova. Na metalurgia, a moagem mecânica é usada rotineiramente para a redução do tamanho de grão.

Após o trabalho de Ermakov *et al.*[4, 5], no qual as ligas cristalinas dos sistemas *Co-Y* e *Co-Gd* foram submetidas a uma moagem mecânica por um tempo determinado e apresentaram uma estrutura parcialmente amorfa, começou o interesse por esta técnica. Esses mesmos pesquisadores produziram também essas ligas partindo da mistura dos elementos químicos *Co*, *Y* e *Gd*, na forma de pós. Esses dois processos ficaram conhecidos cientificamente como *Mechanical Grinding (MG)* e *Mechanical Alloying (MA)*, respectivamente. A seguir, Koch *et al.*[6] obtiveram a liga $Ni_{60}Nb_{40}$ na fase amorfa, a partir da mistura dos elementos puros *Ni* e *Nb* na forma de pó. Baseando-se nestes trabalhos pioneiros diversos outros foram realizados, conforme mostra a Tab. 1.1 no capítulo anterior.

Do ponto de vista operacional, a técnica *Mechanical Alloying* é um processo de moagem a seco onde 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, visando produzir um pó composto metálico mal cristalizado ou amorfo. Durante o processo, os pós são submetidos a forças de impacto compressivas de grande intensidade num moinho de bolas 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.

Do ponto de vista científico, no caso de *MA*, essas deformações das redes cristalinas dos elementos, causadas pelos impactos mecânicos das esferas, aumenta a energia livre de Gibbs. Quando esta grandeza atinge valores superiores àquele da liga correspondente à composição da mistura, ocorrem ligações químicas entre os elementos distintos participantes, de modo a minimizar a energia, dando origem então a uma liga. No caso de *MG*, as deformações na rede cristalina da liga causadas pelos impactos mecânicos das esferas resultam em um aumento no valor da energia livre de Gibbs desta liga. Quando esta grandeza excede o valor da energia livre deste composto na fase amorfa, ocorre então uma transição de fase visando diminuir a energia livre do composto, obtendo-se a liga amorfa.

Considerando o modelo do aumento da energia livre de Gibbs dos elementos químicos e formação de ligações químicas heterogêneas visando minimizar o valor desta energia, Schwarz e Johnson[7] prepararam ligas $Au_{1-x}La_x$, com $0,30 \leq x \leq 0,50$, na fase amorfa, a partir de uma configuração de multicamadas alternadas dos elementos puros cristalinos *Au* e *La*. As ligas na fase amorfa foram obtidas através de um tratamento térmico

destes *sandwiches*, os quais continham 6 a 16 camadas alternadas, em temperaturas variando entre 50° e 80°C, que estão bem abaixo da temperatura de cristalização do sistema *Au-La*, por um tempo de algumas horas.

A redução do tamanho de grão devido aos impactos mecânicos das esferas maciças também causa uma diminuição no tamanho médio dos cristalitos que compõe esses grãos, o qual pode atingir algumas dezenas de Angstroms, permitindo a obtenção de materiais com estruturas de dimensões nanométricas.

Por outro lado, na tentativa de explicar a formação de ligas por *Mechanical Alloying*, surgiram alguns critérios físicos. O mais realista é o critério de Miedema[8], o qual está baseado em princípios termodinâmicos que levam em conta os tamanhos dos raios atômicos, a eletronegatividade dos elementos e a entalpia de mistura. Este critério afirma que, para sistemas com entalpia de mistura negativa, existe maior probabilidade de formação de liga. Porém, até o momento os mecanismos físicos que regem a interdifusão atômica para a formação de ligas ainda permanecem obscuros e sem uma explicação definitiva, apesar do grande esforço que tem sido feito pela comunidade científica.

Do ponto de vista tecnológico, a aplicação da técnica *Mechanical Alloying* teve início com a tentativa de produzir superligas a base de níquel ou de ferro, com alta resistência mecânica para utilização em temperaturas elevadas e com grande resistência à corrosão. De acordo com o relato de J.M. Poole e J.J. Fischer[9], pesquisadores da empresa americana *Inco Alloys International, Inc.*, a primeira tentativa, sem sucesso, foi através da injeção de partículas de óxido metálico, recobertas por níquel, no interior de uma matriz fundida, através de um fluxo atomizado de metal vaporizado. O produto final obtido não

era homogêneo. A seguir, uma segunda tentativa também sem sucesso foi realizada. Desta feita, pequenas quantidades de óxido de tório (ThO_2) ou de óxido de zircônio (ZrO_2) recobertas por níquel, foram misturadas à matriz policristalina em um moinho vibratório de alta velocidade. A análise por microscopia eletrônica de varredura apresentava uma mistura bastante homogênea. Após a fundição do composto, verificou-se a formação de aglomerados dos óxidos, mostrando a rejeição dos mesmos pela matriz. O fato desta mistura ser bastante homogênea despertou grande interesse pelo processo. Atualmente, esta empresa comercializa centenas de toneladas por ano de ligas conhecidas comercialmente como *INCONEL* e *INCOLOY*, as quais têm parte de seus processos de fabricação baseados na técnica *Mechanical Alloying*.

Uma das vantagens da técnica *Mechanical Alloying* sobre as técnicas convencionais utilizadas atualmente para a obtenção de ligas amorfas (resfriamento rápido a partir da fase líquida, deposição a partir da fase gasosa e *sputtering*), está no fato de que são poucas as restrições termodinâmicas com relação à composição da liga, permitindo um amplo espectro para combinação de propriedades. Esta característica de *Mechanical Alloying* resulta algumas vezes no aumento da faixa composicional para obtenção de ligas amorfas em determinados sistemas.

Considerando o sucesso da técnica *Mechanical Alloying* para a produção de ligas, algumas delas impossíveis de serem obtidas por outras técnicas, diversos parâmetros foram e continuam sendo investigados. Alguns desses parâmetros são descritos sucintamente a seguir:

- Tipo de moinho:

Weeber *et al.*[10] investigaram a obtenção de ligas do sistema *Ni-Zr* na fase amorfa, por *Mechanical Alloying* utilizando diversos tipos de moinhos de bolas. O uso do moinho vibratório resultou na formação direta de uma liga na fase amorfa. Por outro lado, para uma mistura inicial de mesma composição, porém usando um moinho de bolas do tipo planetário, surgiu um composto cristalino intermediário durante a reação de amorfização. Ainda neste estudo, eles observaram faixas de composição amorfas variadas para o sistema *Ni-Zr* quando diferentes moinhos foram usados. Concluíram também que a temperatura de cristalização das ligas amorfas produzidas pelos diferentes moinhos de bolas era independente dos equipamentos usados.

- Temperatura no interior do *container*:

Lee *et al.*[11] investigaram a influência da temperatura no interior do *container* através da produção da liga $Ni_{50}Zr_{50}$ pelo processo *Mechanical Alloying*. Moagens mecânicas das misturas iniciais foram realizadas em duas faixas de temperatura, a saber: *i*) -120°C a -180°C e *ii*) 25°C e 200°C . O tempo necessário para a formação da liga, na fase amorfa, foi menor para a faixa *ii*, onde a interdifusão dos metais é maior na interface.

- Razão entre as massas das esferas e da mistura:

El-Eskandarany *et al.*[12] investigaram o efeito da variação da razão entre as massas das esferas e da mistura inicial (BPR) na preparação da liga amorfa $Al_{50}Ta_{50}$. Eles observaram que a taxa de reação cresce com o aumento da BPR. Por outro lado, foi

detectado um aumento na contaminação de ferro proveniente das esferas e do *container*.

- Meio de moagem:

Rodríguez *et al.*[13] investigaram o tempo necessário para a formação da liga $Fe_{28}Cr_{72}$ por *Mechanical Alloying* usando um moinho de bolas do tipo vibratório e o mesmo *container* de aço, porém variando os meios de moagem. Duas ligas idênticas foram preparadas: uma usando dois cilindros concêntricos, sendo o menor maciço; e outra usando 16 esferas de aço endurecido tendo cada uma um diâmetro de 10mm. Foi verificado que o uso dos cilindros reduz o tempo de moagem, porém aumenta a contaminação por Fe proveniente do *container* e dos cilindros.

- Atmosfera no interior do *container*:

A influência da atmosfera no interior do *container* sobre o produto final foi estudado por Koch *et al.*[6] na preparação da liga $Ni_{60}Nb_{40}$, partindo da mistura dos elementos cristalinos níquel e nióbio puros, na forma de pó. O equipamento de moagem utilizado foi um moinho de bolas *SPEX*, modelo 8000. A liga $Ni_{60}Nb_{40}$ foi produzida usando dois tipos distintos de atmosfera: ar e hélio. A fim de comparar os resultados obtidos por *Mechanical Alloying*, estes pesquisadores também produziram a mesma liga usando a técnica convencional *melt-spinning*. As principais conclusões deste estudo estão descritas a seguir:

- A posição angular do pico principal no padrão de difração de raios-X para a liga produzida por *Mechanical Alloying*, mas usando uma atmosfera de hélio era a mesma do pico correspondente para aquela preparada por *melt-spinning*. A posição deste pico

para a liga produzida por *Mechanical Alloying*, porém usando uma atmosfera de ar, estava ligeiramente deslocada para valores maiores de 2Θ .

- Para as duas atmosferas usadas foi verificado que o tamanho médio dos cristalitos que compõe os grãos decrescia rapidamente com o aumento do tempo de moagem.

- Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) realizadas para as ligas produzidas por *melt-spinning* e por *Mechanical Alloying* usando uma atmosfera de hélio indicavam que o início do primeiro pico exotérmico correspondente à cristalização estava em torno de 920K. Porém, o início do segundo pico de cristalização situava-se 30K antes para a liga preparada por *Mechanical Alloying*.

- Para a liga preparada por *Mechanical Alloying* usando uma atmosfera de ar, o início do primeiro pico de cristalização estava em torno de 850K e era bastante largo. Essas diferenças foram explicadas pela quantidade de oxigênio presente nas ligas, sendo muito maior para a liga preparada usando o ar como atmosfera. Este estudo mostrou que a presença do oxigênio na liga amorfa diminui a temperatura de cristalização.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO

EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos Utilizados

A seguir, será descrita em detalhes a montagem experimental utilizada na técnica *Mechanical Alloying* para preparação das ligas investigadas neste trabalho. Esta montagem consiste dos seguintes equipamentos:

3.1.1 O *Container*

O *container* constitui-se de um cilindro de aço com dimensões de 75mm de altura, 44,7mm e 60mm de diâmetro interno e externo, respectivamente. O cilindro é vedado por uma tampa rosqueada com um *O-ring* (anel de borracha), a qual serve para manter uma atmosfera inerte no interior do mesmo. Neste recipiente são colocados, na

forma de pó, a mistura dos elementos a serem moídos juntamente com um conjunto de esferas maciças de aço. O número de esferas e seus diâmetros são escolhidos de acordo com o valor da razão entre a massa das esferas e da mistura, a qual ao longo deste trabalho será denotada BPR.

3.1.2 As Esferas

As esferas de aço (também podem ser de carbeto de tungstênio) são empregadas com a finalidade de reduzir o tamanho de grão dos elementos da mistura, através de sucessivos impactos mecânicos. Estes impactos causam deformações na rede cristalina dos elementos, bem como vários tipos de defeitos estruturais, resultando em um aumento na energia livre de Gibbs. Este aumento de energia é a força motora (*driving force*) para a reação de difusão no estado sólido.

Neste trabalho a BPR foi de 5:1, o que nos levou a escolher 9 esferas com diâmetro de 10mm e massa de 4,12g e 1 esfera com diâmetro de 20mm e massa de 32,62g.

3.1.3 *Glove Box*

A fim de criar uma atmosfera inerte dentro do *container*, um saco plástico com luvas denominado *Glove Box*, conectado a um cilindro contendo argônio de alta pureza, é usado para manipulação do *container*, das esferas e da mistura, tanto no início do processo de moagem, quanto na retirada das amostras para análise. Antes de lacrar o *container* várias lavagens com argônio foram feitas a fim de garantir uma atmosfera bastante pura.

3.1.4 O Moinho

O moinho de bolas utilizado por nós foi do tipo planetário. Uma extensa discussão da física envolvida neste processo usando este tipo de equipamento está apresentada no Cap. 4.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Zinco Puro

Na tentativa de compreender a evolução da formação das ligas investigadas neste trabalho, inicialmente fizemos a moagem mecânica do zinco puro, na forma de pó, para verificarmos se ocorria alguma transição de fase da estrutura hexagonal compacta para a estrutura cúbica de face centrada.

A Tab. 3.1 mostra dados referentes à preparação do material, ao número de esferas e à BPR usada.

	Diâmetro das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de zinco (g)	BPR
	10	4,12	9	13,94	5:1
	20	32,62	1		
Σ		69,7	10		

Tab. 3.1 - Dados para preparação da moagem do zinco puro.

Após 172h de moagem, o processo foi interrompido e uma amostra foi retirada para análise por difração de raios-X.

3.2.2 Liga $Ni_{20}Zn_{80}$

A Tab. 3.2 mostra dados referentes à preparação do material usado para a fabricação da liga $Ni_{20}Zn_{80}$.

	Diâmetro das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de níquel (g)	Massa de zinco (g)	Massa de material (g)	BPR
	10	4,12	9	2,55	11,39	13,94	5:1
	20	32,62	1				
Σ		69,7	10				

Tab. 3.2 - Dados para preparação da moagem dos pós dos elementos Ni e Zn.

O processo de moagem foi interrompido após 50, 100 e 173 horas para a retirada de amostras para análise. As amostras foram analisadas por difração de raios-X. A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) foi utilizada para determinar a temperatura em que ocorre a relaxação estrutural (remoção de defeitos). A fim de verificar o efeito do tratamento térmico, a amostra retirada após 173 horas de moagem foi tratada em duas temperaturas distintas, a saber: *i*) 230°C por 24 horas e, *ii*) 350°C por 100 horas. Para realizar estes tratamentos térmicos, as amostras foram seladas em um tubo de quartzo, evacuado a cerca de 10^{-5} Torr e, em seguida, levadas ao

forno. Após cada tratamento térmico, as amostras foram novamente analisadas por difração de raios-X.

3.2.3 Liga $Co_{20}Zn_{80}$

A Tab. 3.3 refere-se à preparação da mistura inicial para a moagem de Co e Zn , bem como às esferas e à BPR usadas.

	Diâmetro das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de cobalto (g)	Massa de zinco (g)	Massa de material (g)	BPR
	10	4,12	9	2,56	11,38	13,94	5:1
	20	32,62	1				
Σ		69,7	10				

Tab. 3.3 - Dados para preparação da moagem dos pós dos elementos Co e Zn .

Como o valor do módulo de compressibilidade do cobalto é maior do que para o zinco, para esta liga o processo de moagem foi interrompido após 208 e 506 horas de moagem para a retirada de amostras para análise. Esses tempos foram escolhidos arbitrariamente. Após 506 horas foram colhidas três amostras, a saber: *i*) pó solto dentro do *container*, *ii*) pó limado das esferas e; *iii*) pó limado dos grãos formados durante a moagem. Para limar as esferas e os grãos foi utilizada uma lima de diamante. Com base nos resultados encontrados para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$, foi realizado somente um tratamento térmico para essas amostras, à temperatura de $503^{\circ}C$, por 75 horas.

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 dos espectros de DSC, as amostras foram colocadas num cadinho de grafite e a varredura foi feita de 30°C a 600°C , à razão de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O calorímetro usado foi do tipo *Shimadzu*, modelo BS-50.

CAPÍTULO 4

FÍSICA DO MOINHO DE BOLAS DO TIPO PLANETÁRIO: UM TRATAMENTO MATEMÁTICO

Apesar de *MA* ser um processo que está recebendo atenção, seja para produção de ligas amorfas, ou como um novo método para pesquisa de formação de compostos intermetálicos, nos quais os elementos têm pontos de fusão bastante diferentes, os esforços para explicar a mecânica envolvida no processo, bem como os parâmetros físicos que governam as transições de fase ocorridas durante a moagem, têm sido bem poucos.

Maurice and Courtney[14] tentaram dar uma definição da geometria e da mecânica básica deste processo. Estes pesquisadores trabalharam com três tipos de moinhos, a saber: moinho vertical do tipo atritor *Szegvari*, moinho vibratório e o convencional moinho de bolas horizontal.

Burgio *et al.*[15] tentaram relacionar as variáveis de operação de moagem com o produto final. As variáveis levadas em conta foram: raio e massa das esferas e número de esferas usadas para moagem.

Magini[16] calculou a energia cinética de choque transferida das esferas para o pó, através da colisão de uma esfera com uma superfície plana. Ele não levou em conta a influência da frequência de choque.

Hachimoto *et al.*[17] calcularam a frequência e a energia de choque transferida ao pó durante a moagem. Estes pesquisadores concluíram que a energia de choque transferida depende de um coeficiente de viscoelasticidade definido por eles, o qual não tem significado físico.

O moinho de bolas utilizado nos experimentos desenvolvidos neste trabalho foi do tipo planetário, semelhante aos moinhos *Fritsch Pulverisette*. Apresentamos neste capítulo um tratamento matemático da física envolvida num moinho de bolas deste tipo, o que foi feito pela primeira vez por M. Abdellaoui e E. Gaffet[18]. O objetivo deste tratamento matemático é obter as grandezas mecânicas de interesse relevante no processo de moagem, ou seja, energia, frequência e potência de impacto. Nestes cálculos não foi levado em conta o fator deslizamento das esferas na parede do *container*. Alertamos ainda que o modelo matemático de colisão aqui apresentado não representa uma realidade física, mas é uma simplificação do modelo real, na tentativa de determinar os parâmetros físicos que governam as transições de fase que têm lugar durante este complexo processo.

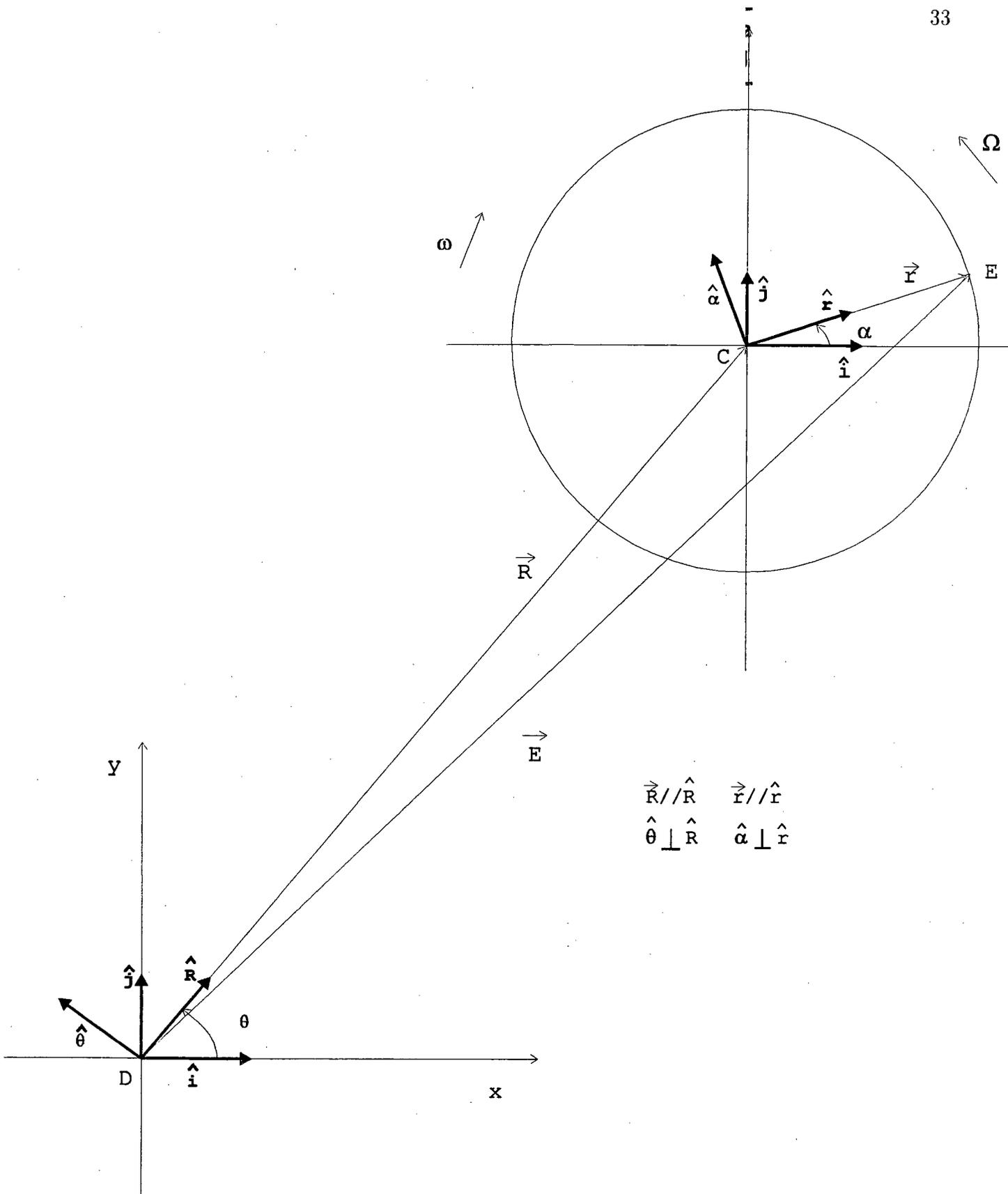
4.1 Cálculo da velocidade e aceleração da esfera em contato com a parede do *container*

Para estudarmos a física do moinho, foram feitas as seguintes suposições, de modo a simplificar o problema:

- a energia cinética de impacto é totalmente cedida ao pó durante o choque;
- não há deslizamento entre a esfera e a parede do *container*;
- quando a esfera colide novamente com o *container* após uma separação, eles se unem instantaneamente sem que haja nenhum deslizamento entre ambos.

Adotamos os sistemas de referência $(\mathbf{D}, \hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}})$ e $(\mathbf{C}, \hat{\mathbf{i}}, \hat{\mathbf{j}}, \hat{\mathbf{k}})$, com \mathbf{D} sendo o centro do disco sobre o qual está montado o *container* contendo a esfera e a mistura para moagem, \mathbf{C} o centro do *container* e \mathbf{E} o centro da esfera. Por enquanto, vamos considerar a esfera como um ponto material. O raio do disco é dado por $R = \overline{DC}$. O disco gira no sentido anti-horário com velocidade angular Ω , enquanto o *container* o faz no sentido oposto com velocidade angular ω . Ainda, θ e α são as posições angulares do centro do *container* em relação ao referencial \mathbf{D} e de um ponto do *container* em relação ao referencial \mathbf{C} , respectivamente. Adotamos o sentido anti-horário como positivo. Então, a velocidade do disco será considerada positiva enquanto que a do *container* terá sinal negativo. Os vetores \vec{R} e \vec{E} representam as posições do *container* e do centro da esfera em relação ao referencial \mathbf{D} , respectivamente e \vec{r} representa o centro da esfera em relação ao referencial \mathbf{C} . $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ são os versores em coordenadas polares no sistema de referência \mathbf{C} , enquanto que $\hat{\mathbf{R}}$ e $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ o são

no sistema de referência **D**. Estas definições tornam-se mais claras observando-se o desenho esquemático do disco e do *container*, apresentado na Fig. 4.1 da página seguinte.



$$\begin{matrix} \vec{R} // \hat{R} & \vec{r} // \hat{r} \\ \hat{\theta} \perp \hat{R} & \hat{a} \perp \hat{r} \end{matrix}$$

Fig. 4.1 - Desenho esquemático do disco e do *container*, vistos de cima.

Da figura anterior temos que $\overline{DE} = \overline{DC} + \overline{CE}$ ou $\vec{E} = \vec{R} + \vec{r}$. Além disso, em relação ao sistema de referência **D** (do disco), tiramos a posição do ponto **E** como segue:

$$\vec{E} = (R \cos \theta + r \cos \alpha) \hat{i} + (R \sin \theta + r \sin \alpha) \hat{j}. \quad (4.1)$$

Derivando a expressão acima em relação ao tempo, e lembrando que $\frac{d\theta}{dt} = \Omega$ e $\frac{d\alpha}{dt} = -\omega$, sendo $\omega = |\vec{\omega}|$, temos a velocidade da esfera,

$$\frac{d\vec{E}}{dt} = \left(-R \sin \theta \frac{d\theta}{dt} - r \sin \alpha \frac{d\alpha}{dt}\right) \hat{i} + \left(R \cos \theta \frac{d\theta}{dt} + r \cos \alpha \frac{d\alpha}{dt}\right) \hat{j}$$

ou

$$\vec{V} = (-R\Omega \sin \theta + r\omega \sin \alpha) \hat{i} + (R\Omega \cos \theta - r\omega \cos \alpha) \hat{j}. \quad (4.2)$$

Então, o módulo da velocidade será:

$$|\vec{V}|^2 = R^2\Omega^2 + r^2\omega^2 - 2Rr\Omega\omega \cos(\theta - \alpha). \quad (4.3)$$

Derivando a velocidade em relação ao tempo, temos a aceleração,

$$\vec{a} = -(R\Omega^2 \cos \theta + r\omega^2 \cos \alpha) \hat{i} - (R\Omega^2 \sin \theta + r\omega^2 \sin \alpha) \hat{j}, \quad (4.4)$$

bem como seu módulo,

$$|\vec{a}|^2 = R^2\Omega^4 + r^2\omega^4 + 2Rr\Omega^2\omega^2 \cos(\theta - \alpha). \quad (4.5)$$

A partir das equações 4.2 e 4.4, podemos escrever:

$$\vec{V} = -R\Omega \sin \theta \hat{i} + r\omega \sin \alpha \hat{i} + R\Omega \cos \theta \hat{j} - r\omega \cos \alpha \hat{j},$$

donde

$$\vec{V} = R\Omega (-\sin \theta \hat{i} + \cos \theta \hat{j}) - r\omega (-\sin \alpha \hat{i} + \cos \alpha \hat{j}). \quad (4.6)$$

Também,

$$\vec{a} = -R\Omega^2 \cos \theta \hat{i} - r\omega^2 \cos \alpha \hat{i} - R\Omega^2 \sin \theta \hat{j} - r\omega^2 \sin \alpha \hat{j}$$

e, portanto,

$$\vec{a} = -R\Omega^2 (\cos \theta \hat{i} + \sin \theta \hat{j}) - r\omega^2 (\cos \alpha \hat{i} + \sin \alpha \hat{j}). \quad (4.7)$$

Mas, da Fig. 4.2 abaixo é fácil observar que:

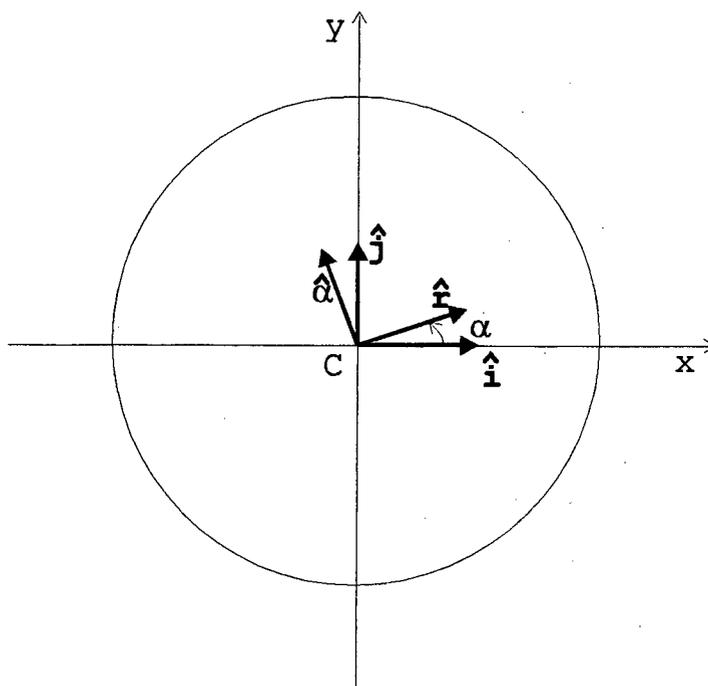


Fig. 4.2 - Decomposição dos versores polares \hat{r} e $\hat{\alpha}$ em coordenadas retangulares.

$$\hat{\alpha} = -\sin \alpha \hat{i} + \cos \alpha \hat{j}, \quad (4.8)$$

e

$$\hat{r} = \cos \alpha \hat{i} + \sin \alpha \hat{j}. \quad (4.9)$$

Analogamente

$$\hat{\theta} = -\sin \theta \hat{i} + \cos \theta \hat{j}, \quad (4.10)$$

e

$$\hat{\mathbf{R}} = \cos \theta \hat{i} + \sin \theta \hat{j}. \quad (4.11)$$

Substituindo as equações acima nas equações 4.6 e 4.7, vem:

$$\vec{V} = R\Omega \hat{\theta} - r\omega \hat{\alpha} \quad (4.12)$$

e também

$$\vec{a} = -R\Omega^2 \hat{\mathbf{R}} - r\omega^2 \hat{\mathbf{r}}, \quad (4.13)$$

que são \vec{V} e \vec{a} em coordenadas polares.

Escreveremos agora a aceleração em função do sistema de referência do *container*, conforme a Fig. 4.3 mostrada na próxima página.

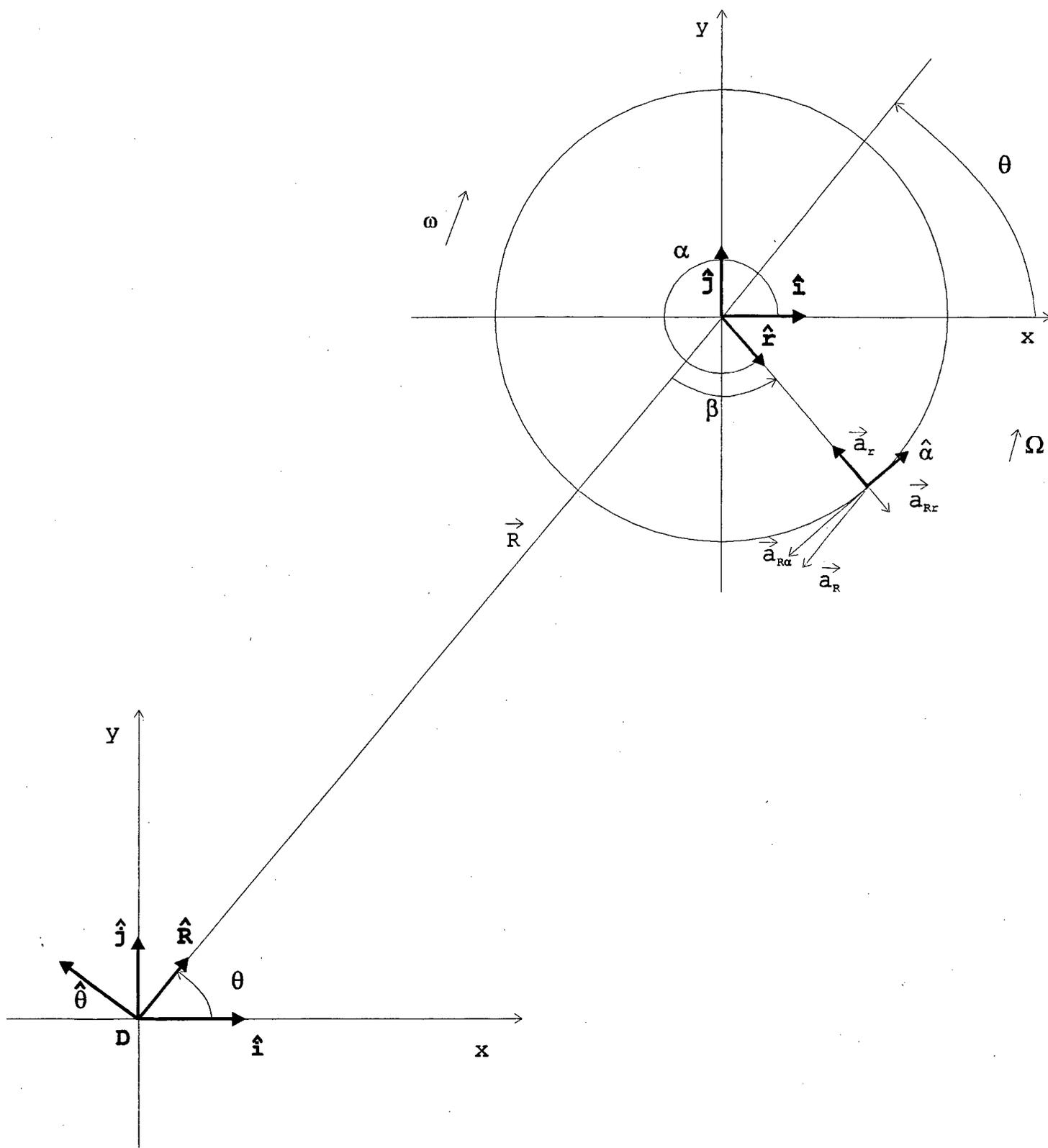


Fig 4.3 - Aceleração no sistema de coordenadas C do *container*.

Lembrando da equação 4.13 que

$$\vec{a}_R = -R\Omega^2 \hat{\mathbf{R}},$$

e decompondo em coordenadas do *container*, ficamos com:

$$\vec{a}_{R_\alpha} = -R\Omega^2 \sin \beta \hat{\alpha}$$

e

$$\vec{a}_{R_r} = R\Omega^2 \cos \beta \hat{\mathbf{r}}.$$

Portanto, a aceleração \vec{a} (equação 4.13) em coordenadas do referencial C fica:

$$\vec{a} = -R\Omega^2 \sin \beta \hat{\alpha} + R\Omega^2 \cos \beta \hat{\mathbf{r}} - r\omega^2 \hat{\mathbf{r}}$$

e podemos escrever

$$\vec{a} = (R\Omega^2 \cos \beta - r\omega^2) \hat{\mathbf{r}} - R\Omega^2 \sin \beta \hat{\alpha}. \quad (4.14)$$

4.2 Cálculo da posição, velocidade e aceleração da esfera no instante da 1ª separação do *container*

Pela 2ª lei de Newton temos:

$$\vec{F}_R = m\vec{a}.$$

Onde \vec{F}_R é a resultante das forças que agem sobre a massa m . Desprezando o peso da esfera, a única força que age sobre ela é a reação da parede do *container*, a qual será representada por \vec{F} , e escrevemos:

$$\vec{F} = m\vec{a}. \quad (4.15)$$

Daí, substituindo a equação 4.14 na 4.15 temos:

$$\vec{F} = m \{ [R\Omega^2 \cos \beta - r\omega^2] \hat{r} - R\Omega^2 \sin \beta \hat{\alpha} \}. \quad (4.16)$$

No instante em que a esfera se separa da parede do *container*, a parte radial de sua aceleração torna-se nula deixando-nos com

$$R\Omega^2 \cos \beta - r\omega^2 = 0,$$

donde

$$\cos \beta = \frac{r\omega^2}{R\Omega^2}.$$

Observando a Fig. 4.3 é fácil verificar que $\beta = \alpha - \pi - \theta$, e escrevemos

$$\cos \beta = -\cos(\alpha - \theta)$$

e também

$$\sin \beta = -\sin(\alpha - \theta).$$

Então

$$\cos(\alpha - \theta) = -\frac{r\omega^2}{R\Omega^2}, \quad (4.17)$$

e

$$\vec{a} = [R\Omega^2 \sin(\alpha - \theta)] \hat{\alpha}. \quad (4.18)$$

Tomando o cuidado de observar a Fig. 4.4 da página seguinte, passaremos ao cálculo da velocidade e aceleração da esfera no instante da separação, levando em conta agora o raio da esfera, o qual designaremos por r_E .

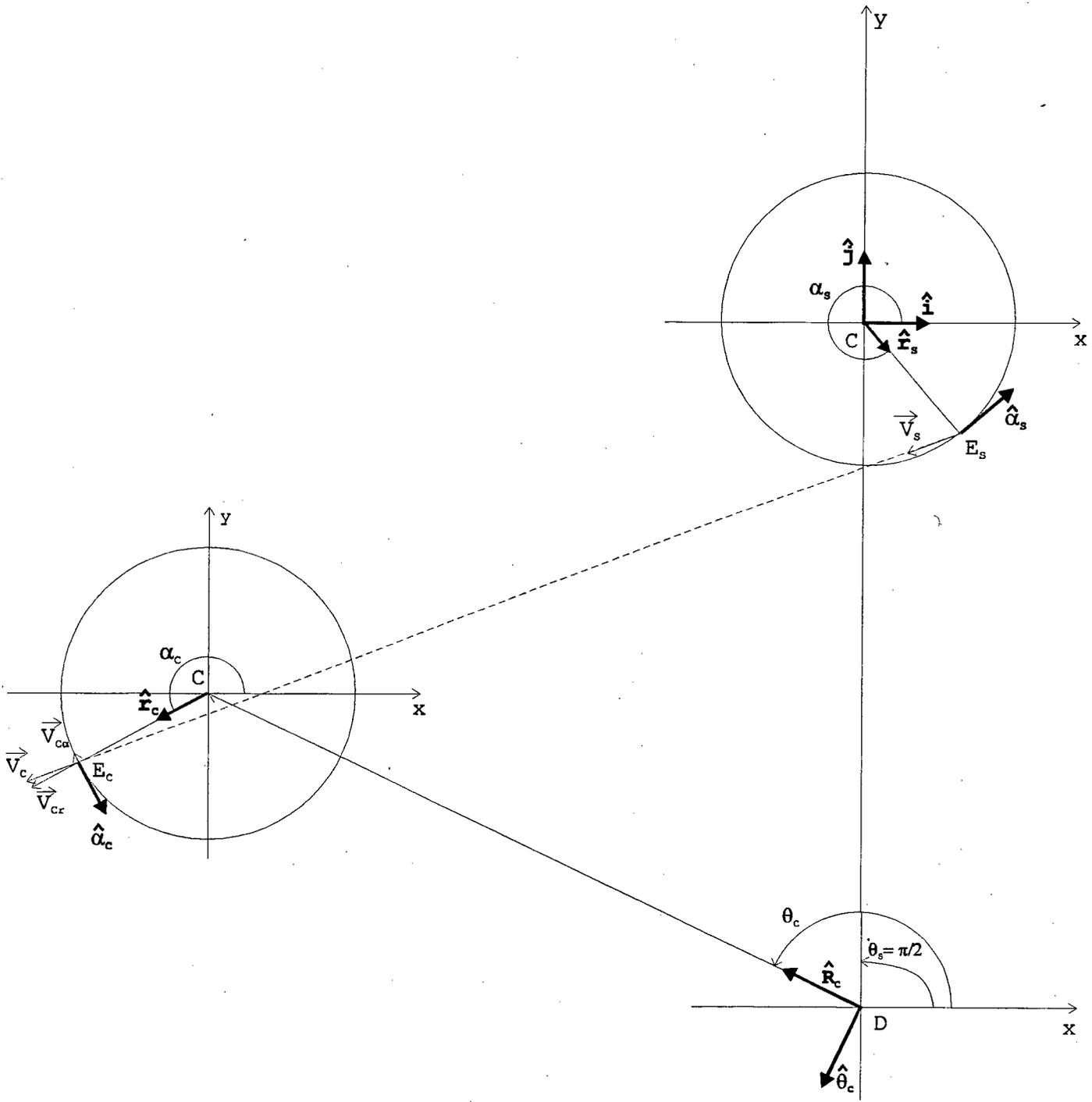


Fig. 4.4 - Velocidade da esfera nos instantes da 1ª separação e da 1ª colisão.

A Fig. 4.4 mostra o movimento da esfera do instante da 1ª separação até o instante da 1ª colisão, onde definimos as seguintes variáveis:

- θ_s e θ_c - posição angular do centro do *container* nos instantes da separação e da colisão, respectivamente.
- α_s e α_c - posição angular do centro da esfera nos instantes da separação e da colisão, respectivamente.
- \vec{V}_s e \vec{V}_c - velocidades da esfera nos instantes da separação e da colisão, respectivamente.
- \vec{E}_s e \vec{E}_c - posições do centro da esfera nos instantes da separação e da colisão, respectivamente.
- \hat{r}_s e $\hat{\alpha}_s$ - versores em coordenadas polares no instante da separação, no sistema de coordenadas C.
- \hat{r}_c e $\hat{\alpha}_c$ - versores em coordenadas polares no instante da colisão, no sistema de coordenadas C.
- \hat{R}_c e $\hat{\theta}_c$ - versores em coordenadas polares no instante da colisão no sistema de coordenadas D.

O valor do ângulo θ_s no instante da separação foi considerado como $\theta_s = \pi/2$. Se tomássemos outro valor para este ângulo, mudaria também o valor de θ_c , mas os resultados finais seriam os mesmos.

Deste modo, a equação 4.17 para o instante da 1ª separação fica:

$$\cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha_s\right) = -\frac{r\omega^2}{R\Omega^2}$$

ou

$$\sin \alpha_s = -\frac{r\omega^2}{R\Omega^2}. \quad (4.19)$$

Lembrando que $\theta_s = \pi/2$ e chamando $\sin \alpha_s = A$, a posição (equação 4.1) para o instante de separação, pode ser escrita como:

$$\vec{E}_s = [r\sqrt{1 - A^2}] \hat{i} + [R + rA] \hat{j}. \quad (4.20)$$

Por sua vez, a velocidade (equação 4.2) e a aceleração (equação 4.18), para o mesmo instante, assumem a seguinte forma:

$$\vec{V}_s = [-R\Omega + r\omega A] \hat{i} - [r\omega\sqrt{1 - A^2}] \hat{j}, \quad (4.21)$$

e

$$\vec{a}_s = -R\Omega^2\sqrt{1 - A^2} \hat{\alpha}_s. \quad (4.22)$$

4.3 Cálculo da posição da esfera quando no trajeto dentro do *container*

Se desprezarmos a força da gravidade, podemos afirmar que, após a separação, a esfera realiza um MRU com velocidade \vec{V}_s a partir da posição inicial \vec{E}_s . Portanto, a equação da posição da esfera para um instante t , no seu trajeto dentro do *container*, será:

$$\vec{P} = \vec{V}_s t + \vec{E}_s. \quad (4.23)$$

onde \vec{P} é a posição da esfera quando em MRU dentro do *container* e \vec{E}_s é a posição da esfera no instante de separação. Podemos então escrever:

$$\vec{P}_x = \vec{V}_{s_x} t + \vec{E}_{s_x}$$

e

$$\vec{P}_y = \vec{V}_{s_y} t + \vec{E}_{s_y}.$$

Logo, a posição da esfera num dado instante t é dada por:

$$\vec{P}_x = \{ [-R\Omega + r\omega A]t + [r\sqrt{1 - A^2}] \} \hat{i} \quad (4.24)$$

e

$$\vec{P}_y = \{ -[r\omega\sqrt{1 - A^2}]t + (R + rA) \} \hat{j}. \quad (4.25)$$

4.4 Cálculo da posição de um ponto do *container* e da esfera no instante da 1^a colisão

A posição de um ponto do *container* no instante da 1^a colisão é dada pela equação 4.1, escrita agora para o ponto de colisão:

$$\vec{E}_c = [R \cos \theta_c + r \cos \alpha_c] \hat{i} + [R \sin \theta_c + r \sin \alpha_c] \hat{j}, \quad (4.26)$$

logo:

$$\vec{E}_{c_x} = (R \cos \theta_c + r \cos \alpha_c) \hat{i}$$

e

$$\vec{E}_{c_y} = (R \sin \theta_c + r \sin \alpha_c) \hat{j}.$$

Sendo

$$\theta_c = \frac{\pi}{2} + \Omega t_1 \quad (4.27)$$

onde t_1 é o tempo decorrido entre a 1^a separação e a 1^a colisão.

A 1^a colisão vai ocorrer quando a posição da esfera coincidir com a posição de um ponto do *container* ou $P_{c_x} = E_{c_x}$ e $P_{c_y} = E_{c_y}$.

Devido à forma destas equações, para calcular t_1 pode-se lançar mão da resolução numérica, o que também fornecerá os ângulos de colisão θ_c e α_c . Sugerimos para

tanto, os seguintes passos:

- a partir de um tempo t inicial varia-se o valor do tempo através de um incremento Δt ,
- calcula-se o ângulo θ_c dado pela equação 4.27,
- varia-se o ângulo α_c de 2π a 0 , através de um deslocamento $\Delta\alpha$,
- calcula-se P_{c_x} , P_{c_y} , E_{c_x} e E_{c_y} .

Quando encontrarmos $P_{c_x} = E_{c_x}$ e $P_{c_y} = E_{c_y}$, teremos as coordenadas do ponto para a 1ª colisão, as posições angulares θ_c e α_c do *container* e da esfera, respectivamente, e também o tempo t decorrido entre a 1ª separação e a 1ª colisão.

4.5 Cálculo da energia cinética para uma colisão

A energia cinética K vai depender somente da velocidade de colisão, pois como já vimos na seção anterior $\vec{V}_s = \vec{V}_c = \vec{V}$. Sendo assim a energia cinética será dada por:

$$K = \frac{1}{2}m|\vec{V}|^2. \quad (4.28)$$

Como o ângulo entre a velocidade da esfera e a parede do *container* depende das condições de moagem, temos duas componentes para a velocidade, \vec{V}_r e \vec{V}_α . Podemos definir então duas grandezas: a energia cinética de impacto K_i , associada com a componente radial da velocidade e a energia cinética de fricção K_f , associada com a componente tangencial da velocidade. Para obtermos expressões para estas grandezas, devemos primeiro escrever as

componentes da velocidade. Para isto devemos lembrar das equações 4.8 e 4.9, constantes na seção 1, e das quais podemos tirar, para o instante da colisão, que:

$$\hat{i} = \cos \alpha_c \hat{r}_c - \sin \alpha_c \hat{\alpha}_c \quad (4.29)$$

e

$$\hat{j} = \sin \alpha_c \hat{r}_c + \cos \alpha_c \hat{\alpha}_c. \quad (4.30)$$

Substituindo as equações acima na equação 4.21, temos que a velocidade radial é:

$$\vec{V}_{c_r} = \{ [-R\Omega + r\omega A] \cos \alpha_c - r\omega \sqrt{1 - A^2} \sin \alpha_c \} \hat{r}_c, \quad (4.31)$$

enquanto que a velocidade tangencial fica:

$$\vec{V}_{c_\alpha} = \{ [R\Omega - r\omega A] \sin \alpha_c - r\omega \sqrt{1 - A^2} \cos \alpha_c \} \hat{\alpha}_c. \quad (4.32)$$

Portanto, as equações para os dois tipos de energia definidos são:

$$K_i = \frac{1}{2} m |\vec{V}_r|^2, \quad (4.33)$$

e

$$K_f = \frac{1}{2} m |\vec{V}_\alpha|^2. \quad (4.34)$$

4.6 Cálculo da frequência de impacto

Para calcularmos a frequência de impacto é necessário conhecer o período

T , dado por:

$$T = t_1 + t_2, \quad (4.35)$$

onde, t_1 é o tempo decorrido entre a 1ª separação e a 1ª colisão, e t_2 o tempo entre a 1ª colisão e a 2ª separação. Já vimos que t_1 é obtido quando são satisfeitas as condições $P_{c_x} = E_{c_x}$ e $P_{c_y} = E_{c_y}$. Para ocorrer a 2ª separação, analogamente ao que aconteceu com a 1ª, temos que a componente radial da aceleração tem que ser nula. Na Fig. 4.5 mostrada a seguir podemos ver de maneira clara a posição e a aceleração da esfera no instante da 2ª separação.

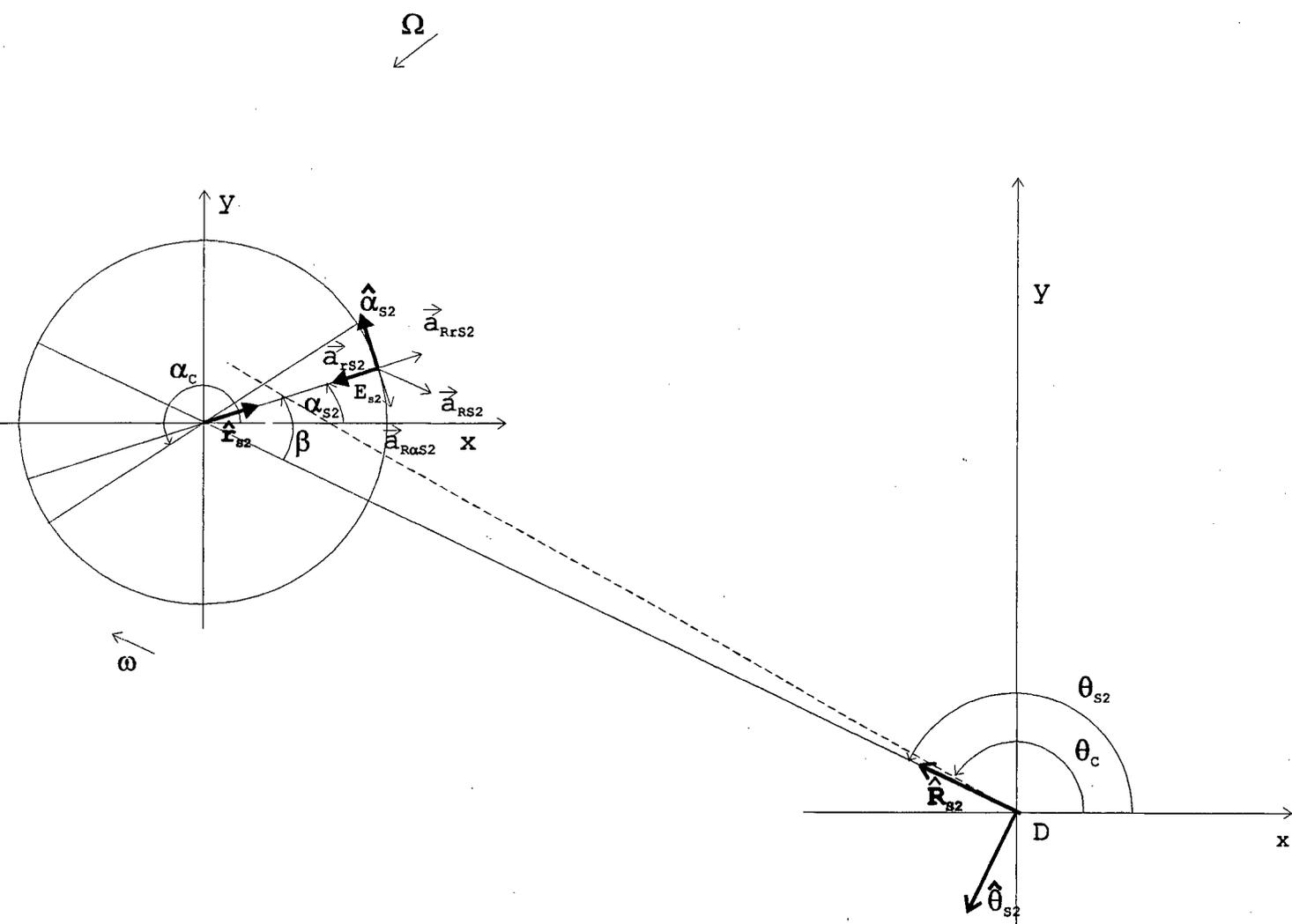


Fig. 4.5 - Posição e aceleração da esfera no instante da 2^a separação.

Nesta figura definimos as seguintes variáveis:

- θ_c - posição angular do centro do *container* no instante da colisão.
- θ_{s_2} - posição angular do centro do *container* no instante da 2^a separação.
- α_c - posição angular do centro da esfera no instante da colisão.
- α_{s_2} - posição angular do centro da esfera no instante da 2^a separação.
- E_{s_2} - posição da esfera no instante da 2^a separação.
- $\hat{\mathbf{r}}_{s_2}$ e $\hat{\boldsymbol{\alpha}}_{s_2}$ - versores em coordenadas polares no instante da 2^a separação.

Portanto, retomando a equação 4.13, reescrita agora para a 2^a separação, e omitindo o índice s para não sobrecarregar a notação, temos:

$$\vec{a} = -R\Omega^2 \hat{\mathbf{R}}_2 - r\omega^2 \hat{\mathbf{r}}_2. \quad (4.36)$$

Decompondo \vec{a}_{R_2} em $\vec{a}_{R_r_2}$ e $\vec{a}_{R_{\alpha_2}}$, vem:

$$\vec{a}_{R_r} = a_R \cos \beta \hat{\mathbf{r}}_2$$

e

$$\vec{a}_{R_{\alpha}} = -a_R \cos \beta \hat{\boldsymbol{\alpha}}_2.$$

Mas, da figura 4.5 podemos tirar que:

$$\beta = \pi + \alpha_2 - \theta_2$$

e, portanto,

$$\cos \beta = -\cos(\alpha_2 - \theta_2).$$

Logo,

$$\vec{a}_{R,r} = -R\Omega^2 \cos(\alpha_2 - \theta_2) \hat{r}_2. \quad (4.37)$$

Então, a parte radial da aceleração fica:

$$\vec{a}_r = [-R\Omega^2 \cos(\alpha_2 - \theta_2) - r\omega^2] \hat{r}_2.$$

Esta parte radial deve se anular no instante da 2ª separação, deixando-nos com

$$-R\Omega^2 \cos(\alpha_2 - \theta_2) - r\omega^2 = 0,$$

ou

$$\cos(\alpha_2 - \theta_2) = -\frac{r\omega^2}{R\Omega^2}. \quad (4.38)$$

Temos ainda que:

$$\theta_2 = \theta_c + \Omega t_2 \quad (4.39)$$

e

$$\alpha_2 = \alpha_c - \omega t_2 \quad (4.40)$$

Os valores de θ_c e α_c são conhecidos, já que podemos encontrá-los através do procedimento descrito na seção 4.3.

Da equação 4.38, podemos tirar que

$$\alpha_2 - \theta_2 = \arccos\left(-\frac{r\omega^2}{R\Omega^2}\right). \quad (4.41)$$

Manipulando as equações 4.39 e 4.40 e daí fazendo uso da equação 4.41, obtemos a expressão para t_2 , como segue:

$$t_2 = \frac{1}{\Omega + \omega} [(\alpha_c - \theta_c) - \arccos\left(-\frac{r\omega^2}{R\Omega^2}\right)]. \quad (4.42)$$

Como a frequência é o inverso do período, e o período é dado pela equação 4.35, podemos escrever

$$f = \frac{1}{t_1 + t_2}. \quad (4.43)$$

Esta é a frequência de choque para uma esfera. Para conhecer a frequência de choque para um dado número de esferas, teríamos que multiplicar o valor da frequência para uma esfera pelo número de esferas utilizado e corrigir o resultado por um fator ≤ 1 , que leva em conta o fato das esferas não terem um tamanho desprezível, podendo ocorrer choques entre elas.

4.7 Cálculo da potência de impacto

O valor da potência de impacto cedida pela esfera pode ser obtido através do cálculo do trabalho de impacto realizado pela esfera contra os pós dos elementos. Este trabalho, por sua vez, pode ser calculado considerando-se a variação de energia cinética de impacto durante um período. Como a energia cinética de impacto é totalmente transferida para os pós quando acontecem as colisões, a potência de impacto assume uma forma bem simples:

$$P_i = \frac{1}{T} \int_0^T dK_i = \frac{1}{T} K_i = f K_i. \quad (4.44)$$

Dos cálculos aqui apresentados, observamos que na técnica *MA*, aparecem três parâmetros importantes: energia, frequência e potência de impacto. A fim de determinar quais destes parâmetros são relevantes na formação do produto final, M. Abédellaoui e E. Gaffet[18] calcularam os valores da frequência, energia e potência de impacto necessárias para a formação de uma fase amorfa pura, utilizando dois moinhos de bolas distintos, do tipo planetário, denominados G5 e G7. Os valores encontrados para os dois primeiros parâmetros foram bastante diferentes para a obtenção desta fase. Porém, esta fase amorfa pura poderia ser obtida utilizando a mesma potência de impacto em ambos os moinhos, através de um ajuste nas suas velocidades. Para valores fora dessa faixa otimizada, o produto final da moagem é composto por duas fases distintas (amorfa + cristalina).

Ademais, estes pesquisadores confirmaram que nem a energia, nem a

freqüência de impacto, separadamente, mas sim a potência de impacto, governam o produto final, através do confronto entre os dados experimentais para a composto $Ni_{10}Zr_7$ [19] e os resultados calculados através deste modelo matemático.

CAPÍTULO 5

MOAGEM MECÂNICA DO ZINCO PURO

5.1 Resultados e Discussões

Como já foi discutido no Cap. 2, *MA* é uma técnica para processamento de pós no estado sólido. Desde 1960, ela tem sido usada para produzir a dispersão de óxidos em ligas à base de *Fe* e de *Ni*, visando a aumentar a dureza destas ligas[20, 21]. Nos últimos anos, esta técnica de processamento de pós tem sido aplicada para sintetizar uma variedade de fases metaestáveis e estáveis (soluções sólidas supersaturadas, fases intermediárias quase-cristalinas e cristalinas e vidros metálicos), partindo da moagem mecânica da mistura dos elementos puros, na forma de pó, ou de uma pré-liga também na forma de pó[22, 23, 24]. Este processo se desenvolve em duas etapas:

- repetidas operações de fratura dos grãos dos elementos da mistura, causam reduções sucessivas em seu tamanho, até atingir um valor estável, conduzindo desta forma a um refinamento microestrutural[25];
- 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. Assim, a quantidade de energia mecânica fornecida é um dos parâmetros críticos na determinação do produto final[15].

As diversas variáveis que influenciam o produto final foram bem estudadas em outros trabalhos, como pode-se constatar no Cap. 2.

Recentemente, Suryanarayana *et al.*[26] propuseram uma espécie de mapeamento da moagem para representar os limites da formação da fase no processo *Mechanical Alloying* usando a razão entre as massas das esferas e a massa da mistura, e os tempos de moagem. Estes pesquisadores estudaram a formação da liga $Ti_{67}Al_{33}$ por *MA*. Para construir estes “mapas guias”, os pós de titânio e alumínio foram moídos separadamente em um moinho do tipo SPEX 8000, à temperatura ambiente, usando esferas de aço 52100, com diâmetro de 3/16 polegadas e com cerca de 1% de ácido esteárico. As razões usadas foram 100:1, 50:1 e 10:1. Usando uma razão de 10:1, o titânio puro (estrutura do tipo HCP, com $a = 2,94\text{Å}$ e $c = 4,67\text{Å}$) apresentou após 14 horas de moagem uma transição de fase para a estrutura cúbica de face centrado (FCC) com $a = 4,23\text{Å}$. O alumínio (estrutura do tipo FCC, $a = 4,04\text{Å}$) não apresentou nenhuma mudança de fase para este tempo de moagem. A mistura de pós elementares de *Ti* e *Al*, na composição nominal $Ti_{67}Al_{33}$, foi então moída usando as mesmas condições experimentais descritas anteriormente para os elementos puros.

Após 11 horas de moagem, uma fase FCC, com $a = 4,20\text{\AA}$ foi detectada. Observaram também, estes pesquisadores, que o tempo necessário para o surgimento desta fase FCC na mistura diminui com o aumento da BPR. Por exemplo, para a razão de 100:1, este tempo foi de apenas 2 horas. Assumindo uma razão axial para o $\alpha - Ti$, fase HCP, um parâmetro de rede igual a $4,20\text{\AA}$ foi calculado para uma fase hipotética FCC na solução sólida $Ti_{67}Al_{33}$.

O zinco também apresenta uma estrutura HCP, com $a = 2,66\text{\AA}$ e $c = 4,95\text{\AA}$, enquanto o níquel possui uma rede do tipo FCC, com $a = 3,52\text{\AA}$. Em termos de redes cristalinas, temos uma situação similar ao $\alpha - Ti$ e ao Al . Assim, imaginamos observar uma transição de fase do tipo HCP para FCC no zinco, quando submetido a uma moagem mecânica. Baseados em um trabalho anterior realizado em nosso laboratório, a liga $Fe_{25}Zn_{75}$ [27] foi obtida após 170 horas de moagem, usando uma razão de 5:1. Assim, se o zinco apresentasse a transição de fase acima, ela deveria ser observada nestas condições experimentais. Dados referentes ao meio de moagem, à massa de zinco usada nesta investigação inicial e sobre a BPR encontram-se na Tab. 3.1. O processo de moagem foi interrompido após 52 e 172 horas de moagem, para colheita de pequena quantidade do material para análise.

5.1.1 Amostra retirada após 52h de moagem

Após 52 horas de moagem, observamos que o zinco, na forma de pó, apresentava uma cor metálica ao invés de escura como antes da moagem. As esferas estavam parcialmente revestidas por este pó, enquanto era também observada a presença de grãos com cerca de 1,0mm de diâmetro, no formato de lentilha, misturados ao pó no fundo do *container*. A presença destes grãos persistiram após 172 horas de moagem. Devido ao

tamanho dos grãos neste estágio da moagem, não foi possível a realização de medidas de difração de raios-X.

5.1.2 Amostra retirada após 172h de moagem

As figuras 5.1 e 5.2 apresentam os padrões de difração de raios-X para o elemento zinco puro, antes e após 172 horas de moagem. A comparação entre estas figuras mostra que a linha (101), a qual é a mais intensa no zinco antes da moagem, teve a sua intensidade reduzida para cerca de 50% da intensidade da linha (002), a qual passou a ser a mais intensa após a moagem. Assim, a única consequência marcante da moagem foi sobre as intensidades, o que atribuímos a um efeito de textura produzido pelo processo.

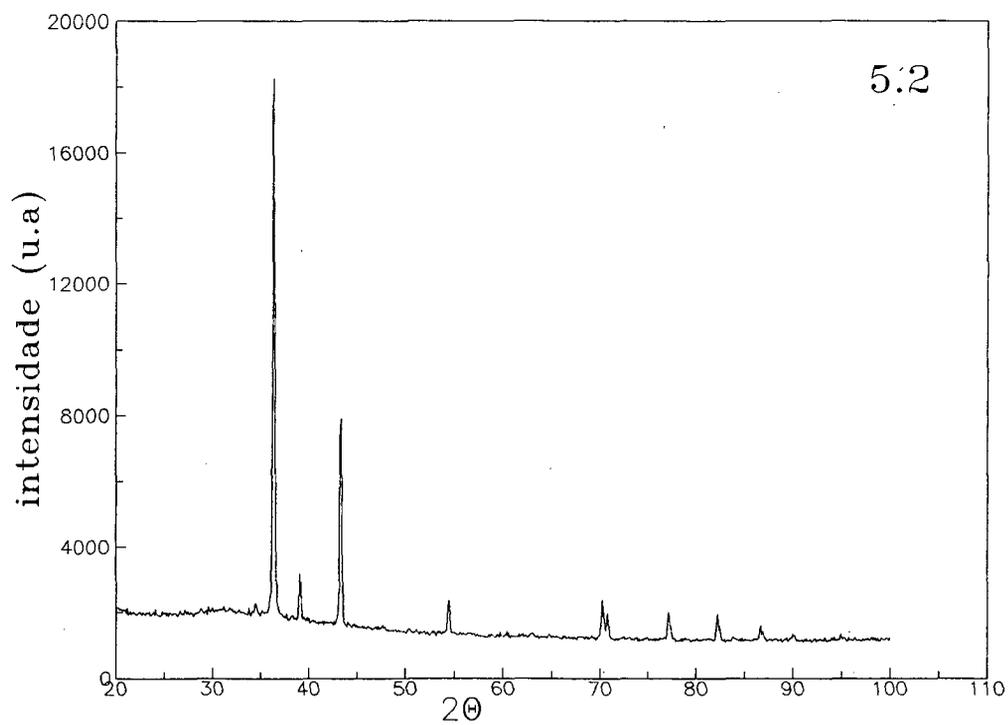
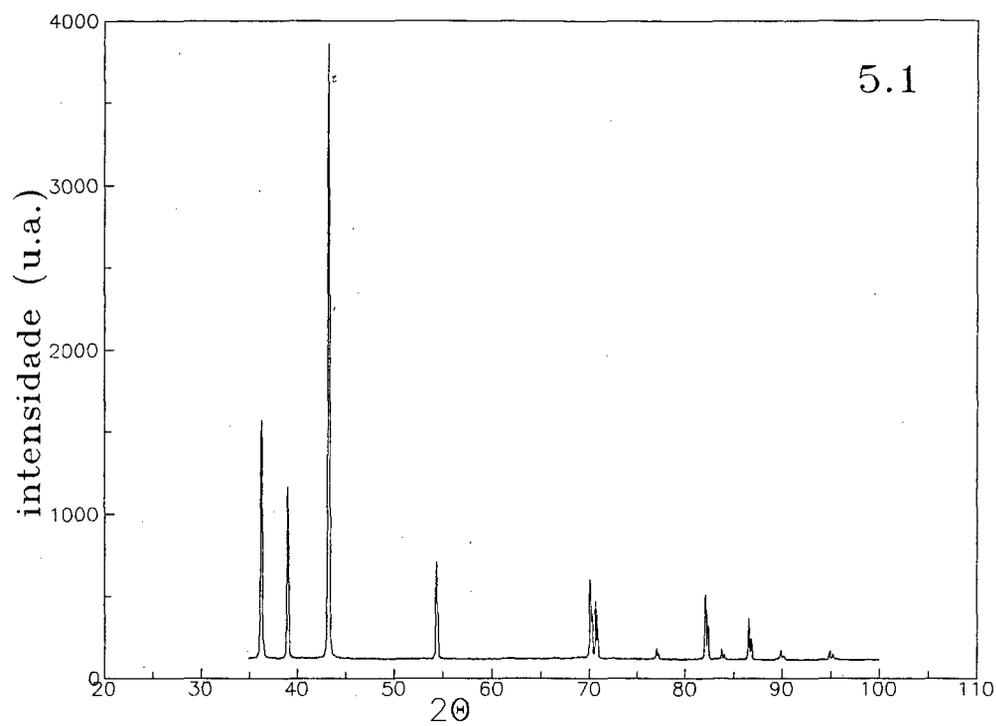


Fig. 5.1 - Zn puro antes da moagem.

Fig. 5.2 - Zn puro - 172h.

Desse estudo inicial, concluimos que no caso do zinco puro não ocorre mudança de fase durante o processo *Mechanical Alloying*, mostrando que as sugestões de Suryanarayana *et al.* não podem ser extendidas a todos os elementos químicos.

CAPÍTULO 6

FABRICAÇÃO E

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA

$Ni_{20}Zn_{80}$

6.1 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$. Lembramos que todos os dados sobre o meio de moagem, massa de material, BPR e atmosfera estão descritos na Tab. 3.2.

A fim de acompanhar a evolução da formação da liga $Ni_{20}Zn_{80}$ por *Mechanical Alloying*, o processo foi interrompido após 50, 100 e 173 horas de moagem para a retirada de pequenas quantidades de amostra para análise. As retiradas das amostras foram

feitas sempre em uma atmosfera de argônio, a fim de se evitar oxidação e também para manter uma atmosfera inerte no interior do *container*. Assim, os resultados serão apresentados em itens separados seguindo a ordem em que as amostras foram coletadas.

6.1.1 Amostra observada após 50h de moagem

Após 50 horas de moagem, a mistura no interior do *container* apresentava uma cor brilhante e tanto as esferas quanto a parede do *container* estavam parcialmente revestidas por este pó. Também eram visíveis grãos de cerca de 1,0mm de diâmetro, no formato de lentilha. Essas características já haviam sido observadas durante a moagem do zinco puro. Pelo mesmo motivo que para o zinco, não foi possível fazer medidas de difração de raios-X para esta amostra. O *container* foi novamente lacrado em atmosfera inerte e reiniciada a moagem.

6.1.2 Amostra coletada após 100h de moagem

Após 100 horas de moagem, o processo foi novamente interrompido e uma nova amostra foi coletada. Nesta oportunidade, observou-se um pó de cor escura e muito fino. A maioria dos grãos em forma de lentilha havia desaparecido. O pó brilhante que revestia parcialmente as esferas e a parede do *container* havia se desprendido e mudado de cor. De acordo com a literatura, estas características indicam a formação da liga.

A fim de melhor entender a reação de estado sólido, os grãos em forma de lentilha foram analisados através da técnica *Espectroscopia Auger*. Os resultados mostraram

que esses grãos eram formados externamente por Zn e, tinham, em seu interior, o elemento Ni . Isto pode ser melhor compreendido quando analisamos os módulos de compressibilidade desses elementos. De acordo com Kittel[28], esta grandeza fornece uma medida da rigidez do cristal e está relacionada com a energia necessária para produzir uma dada deformação. Quanto maior é o módulo de compressibilidade, mais duro é o cristal. Para os elementos Ni e Zn , os valores do módulo de compressibilidade são $1,86 \times 10^{11}$ e $0,598 \times 10^{11} N/m^2$, respectivamente. Considerando esses valores, observamos que a rede cristalina do zinco é a que se deformará mais rapidamente e, portanto, esperamos uma diminuição do número de grãos em forma de lentilha com o aumento do tempo de moagem.

A Fig. 6.1 mostra o padrão de difração de raios-X medido para a amostra submetida a 100 horas de moagem. Lembramos que para a aquisição deste padrão foi usada a radiação K_{α} do cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. São também mostrados os padrões de difração de raios-X para os elementos níquel e zinco puros, nas Fig. 6.2 e 6.3, para uma melhor avaliação do padrão medido para a amostra.

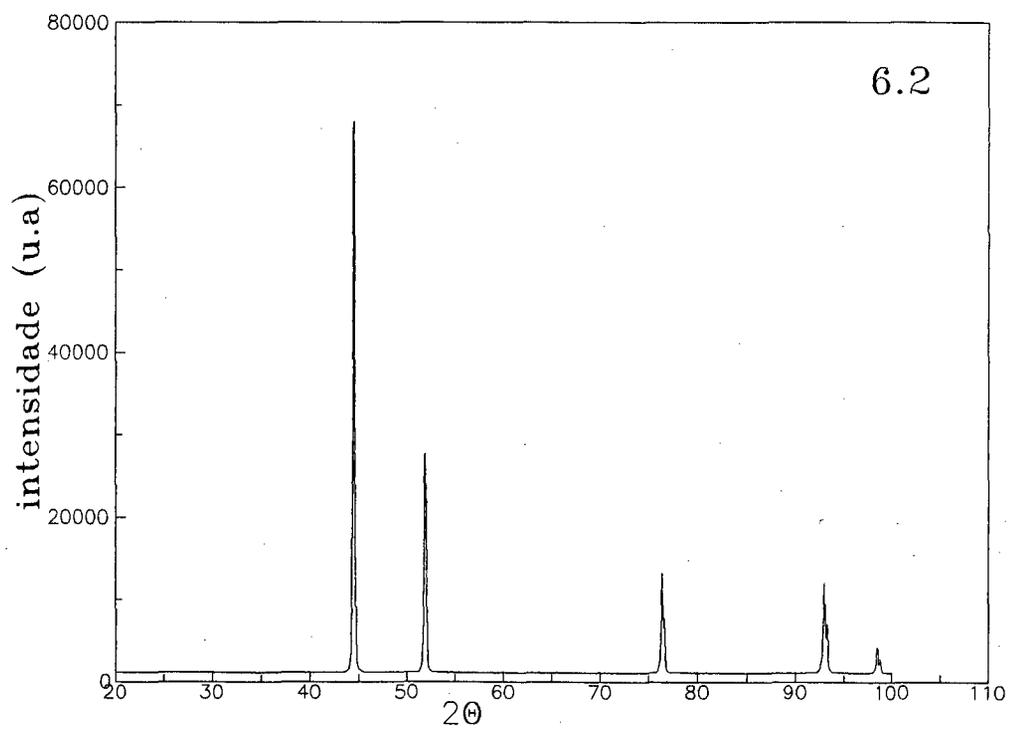
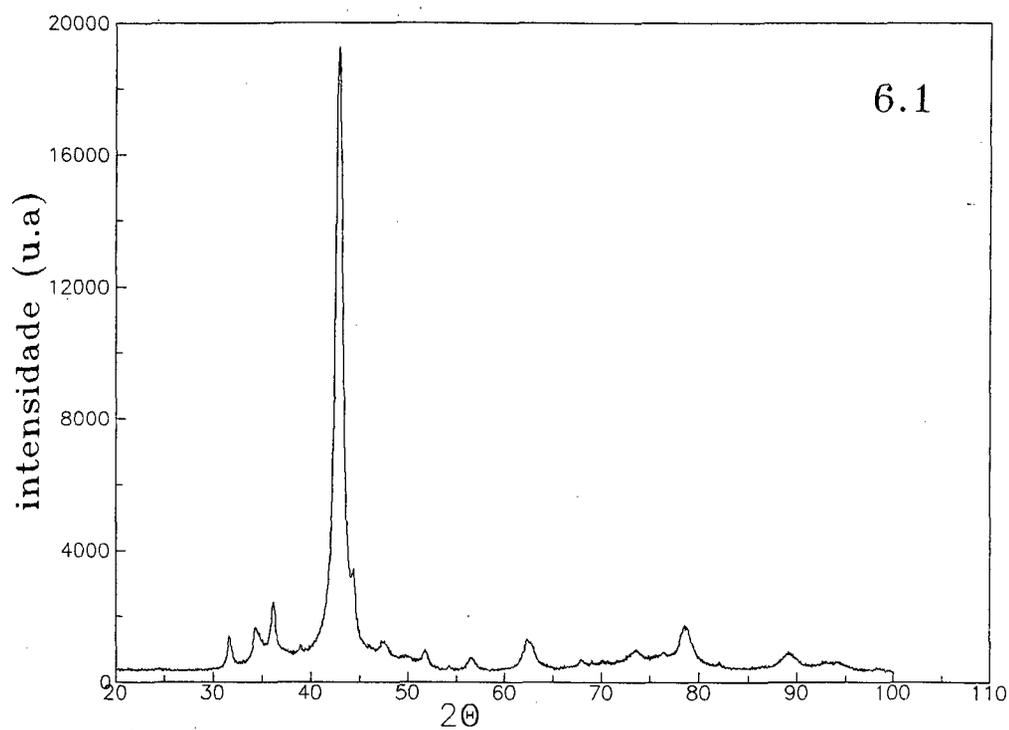


Fig. 6.1 - $Ni_{20}Zn_{80} - 100h$.

Fig. 6.2 - Ni puro.

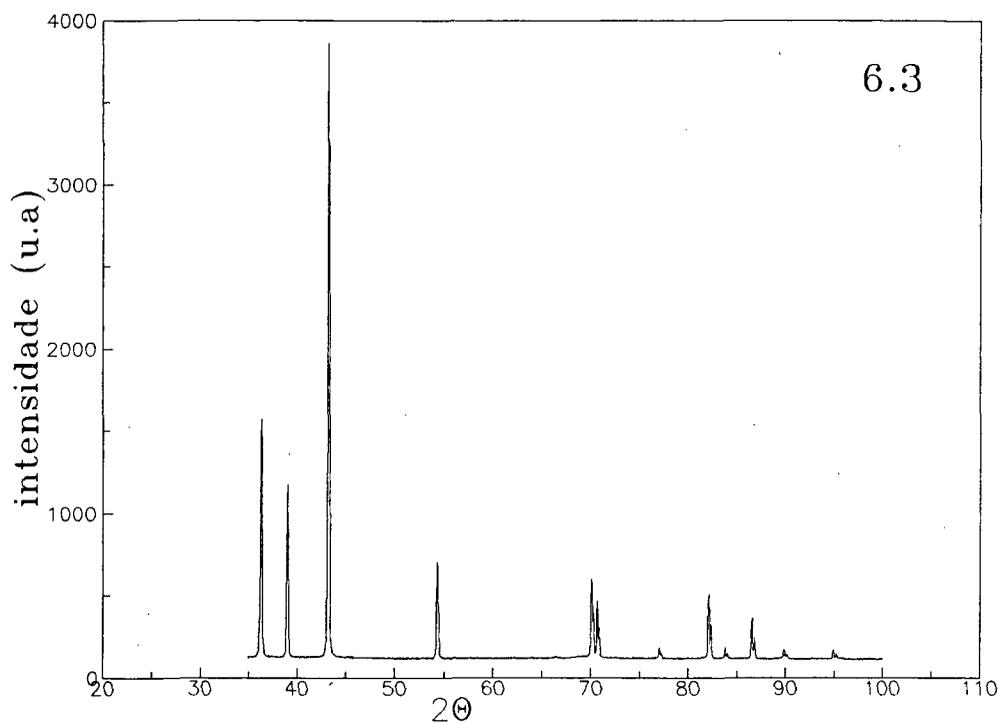


Fig. 6.3 - *Zn* puro.

Pode-se constatar destas figuras que o padrão medido para a liga é bastante diferente dos padrões dos elementos puros. Observamos claramente que o pico mais intenso da liga está deslocado para valores de 2θ menores quando comparado com os picos mais intensos nos padrões dos elementos puros. Outra característica marcante é a presença de vários outros picos de baixa intensidade, os quais não existem nos padrões dos elementos puros. Estas observações confirmam a formação de uma liga. Porém, podemos notar que do

lado direito do pico mais intenso da liga, existe ainda a presença da linha (111) do níquel, indicando que devemos aumentar o tempo de moagem.

Neste estágio da moagem, o tamanho médio dos cristalitos compondo os grãos do pó foi calculado usando a fórmula de *Scherrer*:

$$L = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (6.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada para medir o padrão de raios-X, β é a largura a meia altura do pico selecionado no padrão de raios-X (expressa em radianos) e Θ é o semi-ângulo na escala horizontal 2Θ do padrão. Considerando o pico mais intenso do padrão medido para a liga, o valor calculado foi de 94Å.

De acordo com o diagrama de fase em equilíbrio mostrado na Figura 1.1 e com dados publicados por Johansson *et al.*[29], a fase Γ do sistema *Ni-Zn* é isotípica com a fase Γ do latão, possuindo uma faixa composicional entre 15,9 e cerca de 20 at.% *Ni*. A célula unitária é do tipo cúbica de corpo centrado (BCC). A Tab. 6.1 e a Fig. 6.4 apresentam os dados obtidos por Johansson.

x	15,9	16,1	16,4	16,8	17,2	17,4	17,7	18,0	18,8	19,7
fases	Γ									
a (Å)	8.9195	8.9191	8.9218	8.9228	8.9231	8.9220	8.9206	8.9166	8.9112	8.9024

Tab 6.1 - Fases observadas na análise da composição das ligas Ni_xZn_{100-x}

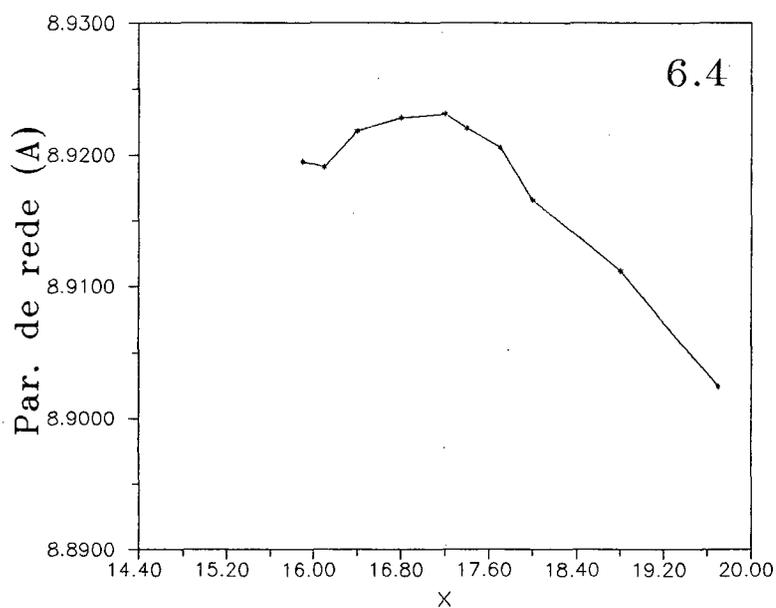


Fig. 6.4 - Representação gráfica da tabela acima.

Recentemente instalamos diversos *softwares* para determinação estrutural de materiais policristalinos. Entre eles, encontram-se os programas computacionais *INDEX* e *CELREF*, escritos na linguagem *FORTTRAN*, que permitem indexar um padrão de raios-X e refinar os parâmetros de rede, respectivamente. O programa *CELREF* está baseado em um ajuste através do método dos mínimos quadrados e o refinamento é feito a partir dos valores das posições angulares (2θ) dos picos do padrão de raios-X. As etapas do procedimento para utilização desses programas são descritas no Apêndice A deste trabalho.

Usando para os parâmetros de rede os valores iniciais de $a = b = c = 8,9168\text{\AA}$ (rede BCC), obtidos de M. Hansen[3], o padrão de raios-X para a liga (Fig. 6.1) foi indexado a uma rede cristalina do tipo BCC, com parâmetro de rede igual a $8,9484\text{\AA}$. A Tab. 6.2 apresenta a listagem de saída gerada pelo programa *INDEX*, onde para cada linha são dados os índices de Miller (hkl), a distância interplanar (d) e a posição angular (θ) para cada reflexão permitida.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{\min} = 10^{\circ} \quad \Theta_{\max} = 50^{\circ}$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9484\text{Å} \quad b = 8.9484\text{Å} \quad c = 8.9484\text{Å}$$

$$\alpha = 90^{\circ} \quad \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 90^{\circ}$$

$h k l$	d (Å)	Θ	$h k l$	d (Å)	Θ	$h k l$	d (Å)	Θ
2 1 1	3.6532	12.182	2 2 0	3.1637	14.103	3 1 0	2.8297	15.809
2 2 2	2.5832	17.363	3 2 1	2.3916	18.805	4 0 0	2.2371	20.157
4 1 1	2.1092	21.438	3 3 0	2.1092	21.438	4 2 0	2.0009	22.661
3 3 2	1.9078	23.833	4 2 2	1.8266	24.964	5 1 0	1.7549	26.058
3 3 1	1.7549	26.058	5 2 1	1.6337	28.155	4 4 0	1.5819	29.166
5 3 0	1.5346	30.155	4 3 3	1.5346	30.155	4 4 2	1.4914	31.124
6 0 0	1.4914	31.124	6 1 1	1.4516	32.077	5 3 2	1.4516	32.077
6 2 0	1.4149	33.015	5 4 1	1.3808	33.939	6 2 2	1.3490	34.851
6 3 1	1.3194	35.753	4 4 4	1.2916	36.645	7 1 0	1.2655	37.529
5 5 0	1.2655	37.529	5 4 3	1.2655	37.529	6 4 0	1.2409	38.406
6 3 3	1.2177	39.277	5 5 2	1.2177	39.277	7 2 1	1.2177	39.277
6 4 2	1.1958	40.142	7 3 0	1.1750	41.003	6 5 1	1.1364	42.714
7 3 2	1.1364	42.714	8 0 0	1.1185	43.566	8 1 1	1.1015	44.418
5 5 4	1.1015	44.418	7 4 1	1.1015	44.418	8 2 0	1.0852	45.268
6 4 4	1.0852	45.268	6 5 3	1.0695	46.119	6 6 0	1.0546	46.971
8 2 2	1.0546	46.971	7 5 0	1.0402	47.824	7 4 3	1.0402	47.824
8 3 1	1.0402	47.824	6 6 2	1.0265	48.680	7 5 2	1.0132	49.539

Tab. 6.2 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para os planos atômicos permitidos para o $Ni_{20}Zn_{80}$ - 100h.

6.1.3 Amostra coletada após 173h de moagem

Após 173 horas de moagem, o processo foi novamente interrompido e uma nova amostra foi coletada. Observou-se então que a quantidade de pó no fundo do *container* era maior. Não se distingüia nenhuma mudança na cor nem no tamanho das partículas que compunham o pó em relação à amostra retirada após 100 horas. Porém, o número de grãos em forma de lentilha havia diminuído ainda mais, assim como a quantidade de material presa à parede do *container*.

O padrão de difração de raios-X para esta amostra é apresentado na Fig. 6.5.b. Acima desta, na Fig. 6.5.a, é novamente apresentado o padrão medido para a amostra retirada após 100 horas, a fim de melhor visualizarmos as mudanças ocorridas após este tempo de moagem. É bastante visível que ocorreram poucas mudanças entre estes dois padrões. Nota-se de maneira clara o desaparecimento da linha (111) do níquel que estava presente no padrão medido após 100 horas de moagem. Vários outros picos situados tanto à direita quanto à esquerda do pico mais intenso do padrão medido após 173 horas de moagem tornaram-se menos resolvidos. Esta perda de resolução pode ser compreendida através do tamanho médio dos cristalitos que formam os grãos. É bem conhecido que a largura dos picos de um padrão de difração de raios-X é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos. Usando a fórmula de *Scherrer* (equação 6.1), o valor calculado por nós para a amostra retirada após 173 horas foi de 87Å. Assim, uma comparação deste valor com aquele calculado para a amostra retirada após 100 horas de moagem (94Å), mostra que, com a redução do tamanho médio dos cristalitos, perde-se resolução no padrão de difração de raios-X.

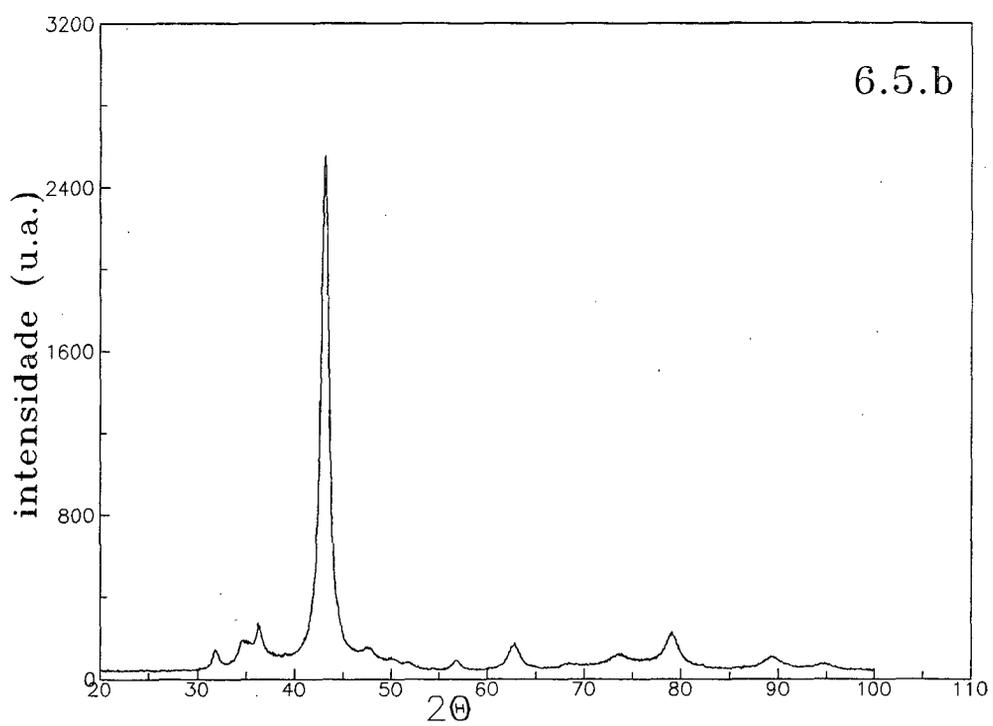
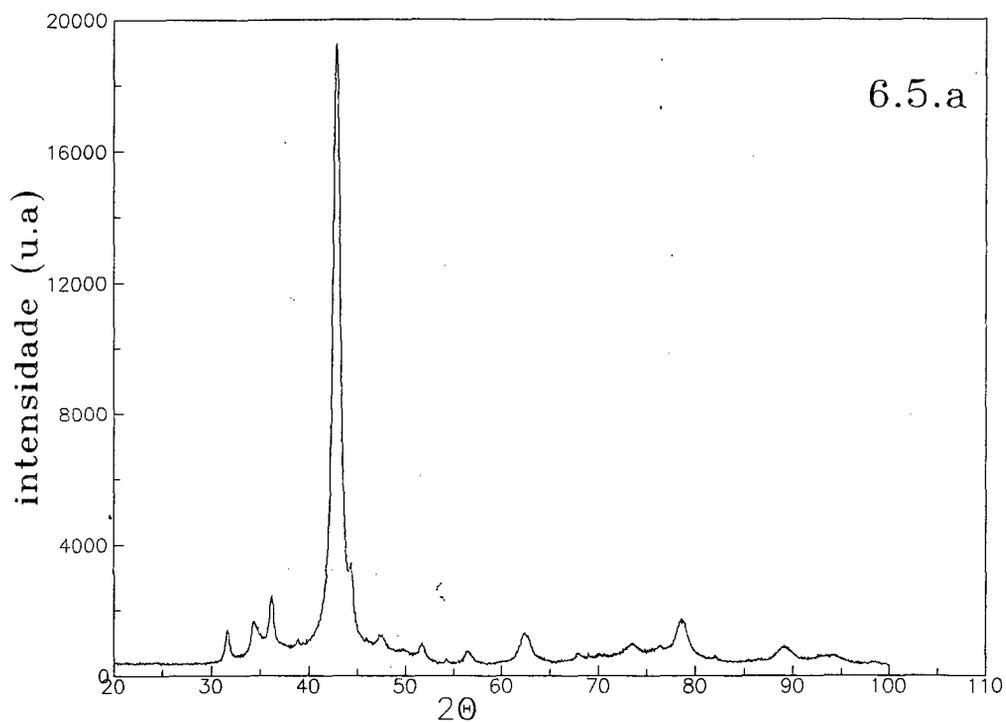


Fig. 6.5.a - $Ni_{20}Zn_{80}$ - 100h.

Fig. 6.5.b - $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h.

Usando o mesmo procedimento descrito para a amostra retirada após 100 horas de moagem, fizemos o refinamento do parâmetro de rede a , subseqüentemente, a indexação do padrão mostrado na Fig. 6.5.b. Os parâmetros de rede refinados obtidos foram $a = b = c = 8,8998\text{Å}$. A Tab. 6.3 apresenta a listagem de saída do programa *INDEX* para a amostra retirada após 173 horas de moagem. Comparando-se os valores calculados para 2Θ , mostrados na Tab. 6.3, com os valores medidos mostrados na Fig. 6.5.b, obtém-se um excelente acordo. Isto confirma a presença real da fase BCC no composto obtido após 173 horas de moagem. Por outro lado, a Tab. 6.3 mostra vários valores de 2Θ permitidos para uma rede BCC com $a = 8,8998\text{Å}$, para os quais não observamos picos no padrão de difração mostrado na Fig. 6.5.b. Isto se deve à baixa intensidade desses picos, o que faz com que os mesmos venham a se confundir com o ruído eletrônico do difratômetro (*background*).

Da Tab. 6.1 e da Fig. 6.4, podemos observar que para composições iguais ou superiores a 17,4 at.% *Ni*, a variação no valor do parâmetro de rede em função da composição pode ser descrita por uma relação linear. Assim, o valor de $8,8998\text{Å}$ para o parâmetro de rede calculado para a amostra retirada após 173 horas de moagem corresponde a uma composição de 20,01 at.% *Ni*, confirmando a homogeneidade da liga $Ni_{20}Zn_{80}$ obtida.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{min} = 10^\circ \quad \Theta_{max} = 50^\circ$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.8998\text{Å} \quad b = 8.8998\text{Å} \quad c = 8.8998\text{Å}$$

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

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ
2 1 1	3.6333	12.250	2 2 0	3.1466	14.182	3 1 0	2.8144	15.897
2 2 2	2.5692	17.461	3 2 1	2.3786	18.911	4 0 0	2.2249	20.272
4 1 1	2.0977	21.561	3 3 0	2.0977	21.561	4 2 0	1.9901	22.791
3 3 2	1.8974	23.972	4 2 2	1.8167	25.109	5 1 0	1.7454	26.211
4 3 1	1.7454	26.211	5 2 1	1.6249	28.323	4 4 0	1.5733	29.340
5 3 0	1.5263	30.336	4 3 3	1.5263	30.336	4 4 2	1.4833	31.313
6 0 0	1.4833	31.313	6 1 1	1.4437	32.273	5 3 2	1.4437	32.273
6 2 0	1.4072	33.218	5 4 1	1.3733	34.150	6 2 2	1.3417	35.070
6 3 1	1.3122	35.979	4 4 4	1.2846	36.879	7 1 0	1.2586	37.770
5 5 0	1.2586	37.770	5 4 3	1.2586	37.770	6 4 0	1.2342	38.655
6 3 3	1.2111	39.533	5 5 2	1.2111	39.533	7 2 1	1.2111	39.533
6 4 2	1.1893	40.406	7 3 0	1.1686	41.275	6 5 1	1.1303	43.004
7 3 2	1.1303	43.004	8 0 0	1.1125	43.865	8 1 1	1.0955	44.725
5 5 4	1.0955	44.725	7 4 1	1.0955	44.725	8 2 0	1.0793	45.585
6 4 4	1.0793	45.585	6 5 3	1.0637	46.445	6 6 0	1.0489	47.307
8 2 2	1.0489	47.307	8 3 1	1.0346	48.171	7 4 3	1.0346	48.171
7 5 0	1.0346	48.171	6 6 2	1.0209	49.037	7 5 2	1.0077	49.908

Tab. 6.3 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h.

A Fig. 6.6 mostra o padrão de raios-X obtido do cartão JCPDS-ICDD número 6-653 para o composto Ni_5Zn_{21} (19,23 at.% Ni) juntamente com o padrão medido após 173 horas de moagem. Os valores de 2θ apresentados neste cartão foram calculados usando um comprimento de onda igual a $1,7909\text{\AA}$. A fim de compararmos com os nossos dados eles foram transformados para a radiação $K\alpha$ do Cu . Com exceção da região compreendida entre 30 e 40° , podemos observar uma excelente concordância entre as posições angulares deste padrão e o obtido por nós. A discrepância na região acima será discutida na subseção 6.1.6. As intensidades não serão comparadas tendo em vista que os dados referentes ao padrão calculado foram obtidos usando um monocristal desta fase.

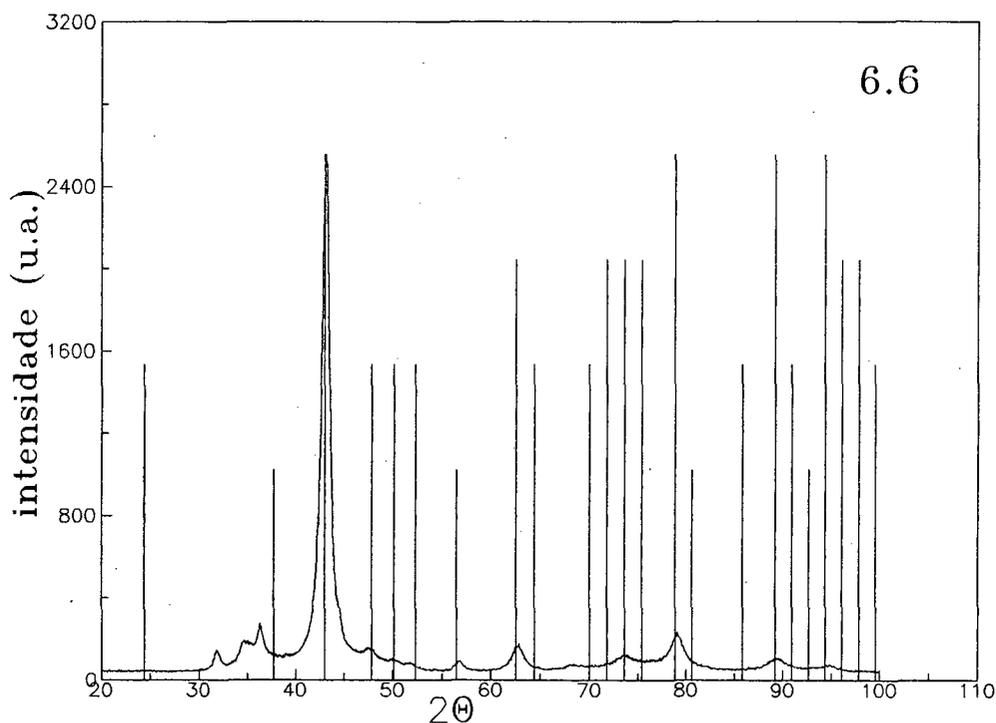


Fig. 6.6 - $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h e Ni_5Zn_{21} .

6.1.4 Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura

Como já foi comentado no Cap. 2, devido às características da técnica *MA*, sejam os produtos finais, amorfos, policristalinos, quasicristais ou soluções sólidas, todos apresentam vários tipos de defeitos em sua rede cristalina ou na estrutura atômica local. Estes defeitos podem ser lacunas, átomos em posições substitucionais ou intersticiais, tensões, deformações e maclagem. Assim, mesmo quando o produto final apresentar uma rede cristalina (como é o caso deste composto estudado neste trabalho), um tratamento térmico é ainda necessário para remoção destes defeitos. Para determinarmos qual a temperatura adequada para este tratamento térmico, a amostra retirada após 173 horas de moagem foi analisada pela técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A Fig. 6.7 mostra o espectro DSC medido. Observamos um largo pico exotérmico situado entre 100 e 280°C. A área sob este pico fornece a entalpia de transformação de uma fase metaestável para uma fase estável. Assim, esta entalpia está relacionada com a quantidade de calor necessário para produzir uma relaxação estrutural, aliviando tensões e eliminando os diversos tipos de defeitos introduzidos durante a moagem. Para esta amostra, o valor calculado para a entalpia foi de 3cal/g.

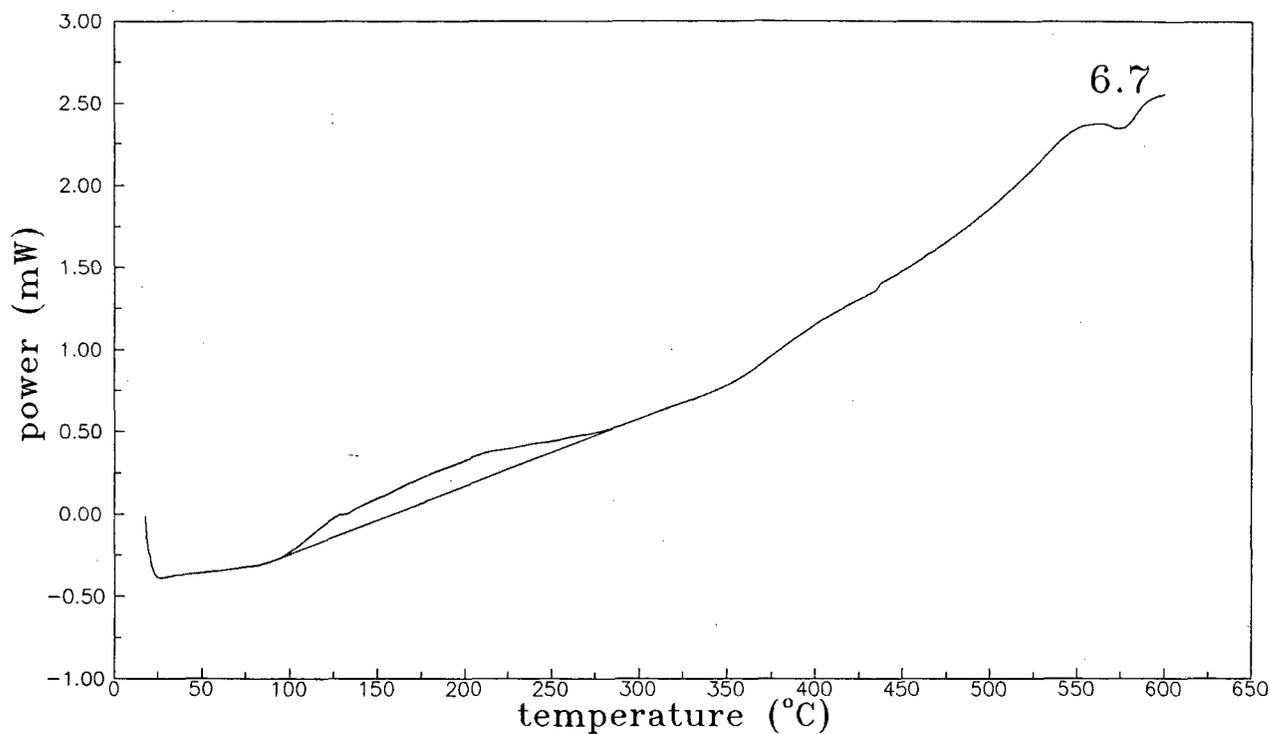


Fig. 6.7 - DSC para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h.

6.1.5 Tratamento térmico da amostra coletada após 173 horas de moagem

A fim de acompanharmos o efeito do tratamento térmico ao qual foi submetida a amostra retirada após 173 horas de moagem, o mesmo foi realizado em duas etapas.

Inicialmente, fizemos um tratamento térmico à temperatura de 230°C durante 24 horas e outro a 350°C durante 117 horas. Ao término de cada tratamento térmico, medimos o padrão de difração de raios-X. As Fig. 6.8 e 6.9 mostram os padrões medidos. No padrão medido após o tratamento térmico a 230°C, podemos observar poucas mudanças com relação ao padrão medido antes do tratamento (Fig. 6.5.b), salvo um leve estreitamento dos picos. Por outro lado, após o tratamento a 350°C os picos estão melhor resolvidos, mais estreitos e intensos. Em ambos os casos, isto indica um aumento no tamanho médio dos cristalitos que formam os grãos. Novamente o tamanho médio dos cristalitos foi calculado usando a equação 6.1 e os picos mais intensos destes padrões. Os valores obtidos foram 117 e 172Å, após o primeiro e o segundo tratamento térmico, respectivamente. Os padrões mostrados nas Fig. 6.8 e 6.9 foram refinados e indexados a uma rede BCC com parâmetros de rede iguais a 8,9512Å (amostra tratada a 230°C) e 8,9271Å (amostra tratada a 350°C), de acordo com o procedimento usado anteriormente. As Tab. 6.4 e 6.5 apresentam as listagens de saída geradas pelo programa *INDEX*. As pequenas variações nas posições angulares são devidas aos valores diferentes dos parâmetros de rede. Uma comparação do valor 8,9271Å com os dados publicados por Johansson *et al.*[29], apresentados na Tab. 6.1, mostra que este valor corresponde a uma composição entre 16,4 e 17,7 at.% Ni, indicando uma perda de zinco durante o tratamento térmico ou durante o fechamento da ampola de quartzo antes do tratamento térmico. Foi observada na parede interna da ampola, após o seu fechamento, uma cor escura, o que pode indicar a evaporação de zinco causando mudança na composição nominal da amostra.

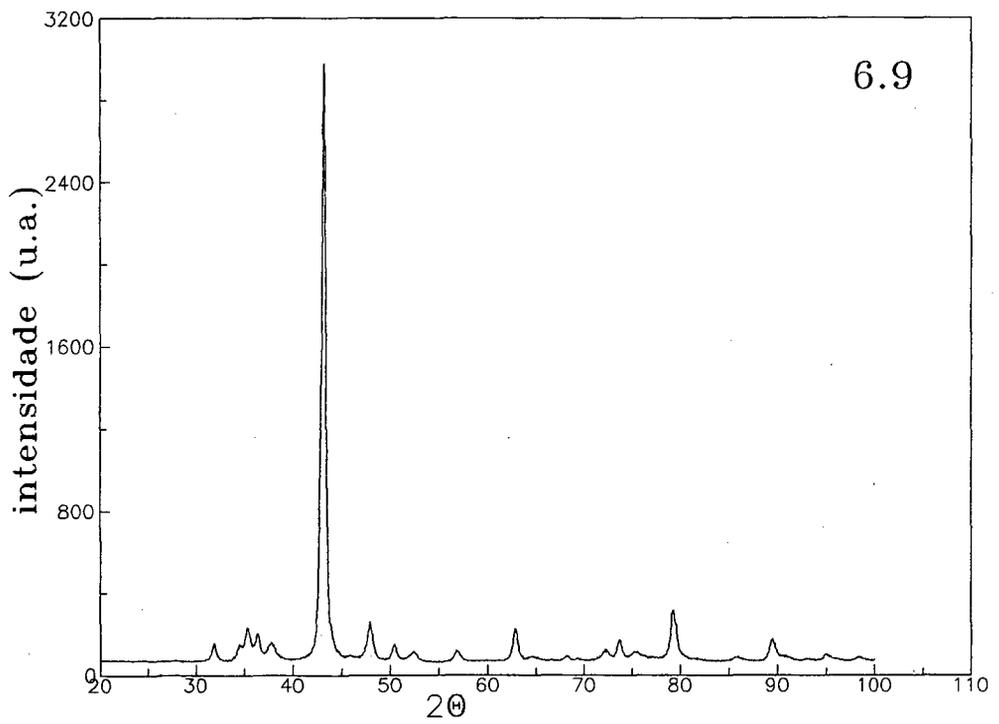
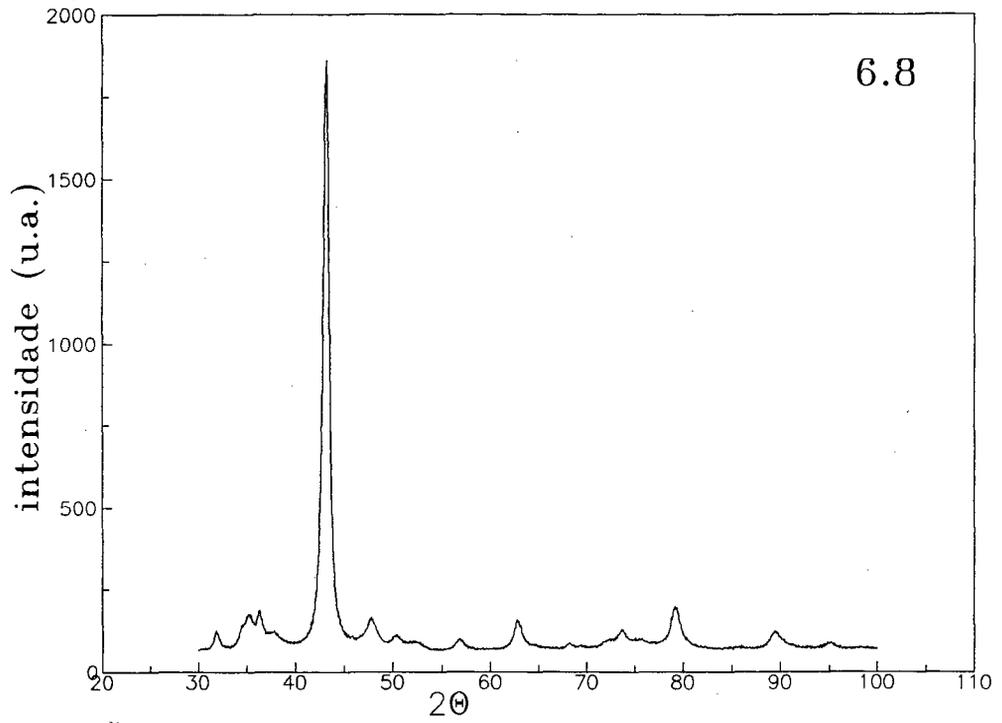


Fig. 6.8 - $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h - 230°C .

Fig. 6.9 - $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h - 350°C .

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{min} = 10^\circ \quad \Theta_{max} = 50^\circ$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9512\text{Å} \quad b = 8.9512\text{Å} \quad c = 8.9512\text{Å}$$

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

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ
2 1 1	3.6543	12.178	2 2 0	3.1647	14.099	3 1 0	2.8306	15.804
2 2 2	2.5840	17.358	3 2 1	2.3923	18.799	4 0 0	2.2378	20.151
3 3 0	2.1098	21.431	4 1 1	2.1098	21.431	4 2 0	2.0015	22.653
3 3 2	1.9084	23.825	4 2 2	1.8272	24.955	5 1 0	1.7555	26.049
4 3 1	1.7555	26.049	5 2 1	1.6343	28.146	4 4 0	1.5824	29.156
5 3 0	1.5351	30.144	4 3 3	1.5351	30.144	6 0 0	1.4919	31.114
4 4 2	1.4919	31.114	6 1 1	1.4521	32.066	5 3 2	1.4521	32.066
6 2 0	1.4153	33.003	5 4 1	1.3812	33.927	6 2 2	1.3494	34.839
6 3 1	1.3198	35.740	4 4 4	1.2920	36.632	7 1 0	1.2659	37.516
5 5 0	1.2659	37.516	5 4 3	1.2659	37.516	6 4 0	1.2413	38.392
5 5 2	1.2181	39.262	6 3 3	1.2181	39.262	7 2 1	1.2181	39.262
6 4 2	1.1962	40.127	7 3 0	1.1753	40.987	6 5 1	1.1368	42.698
7 3 2	1.1368	42.698	8 0 0	1.1189	43.549	8 1 1	1.1018	44.400
5 5 4	1.1018	44.400	7 4 1	1.1018	44.400	8 2 0	1.0855	45.250
6 4 4	1.0855	45.250	6 5 3	1.0699	46.100	6 6 0	1.0549	46.951
8 2 2	1.0549	46.951	8 3 1	1.0406	47.804	7 4 3	1.0406	47.804
7 5 0	1.0406	47.804	6 6 2	1.0268	48.660	7 5 2	1.0135	49.518

Tab. 6.4 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h - 230°C.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{\min} = 10^{\circ} \quad \Theta_{\max} = 50^{\circ}$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9271\text{Å} \quad b = 8.9271\text{Å} \quad c = 8.9271\text{Å}$$

$$\alpha = 90^{\circ} \quad \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 90^{\circ}$$

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ
2 1 1	3.6445	12.212	2 2 0	3.1562	14.137	3 1 0	2.8230	15.848
2 2 2	2.5770	17.406	3 2 1	2.3859	18.851	4 0 0	2.2318	20.207
4 1 1	2.1041	21.492	3 3 0	2.1041	21.492	4 2 0	1.9962	22.718
3 3 2	1.9033	23.894	4 2 2	1.8222	25.027	5 1 0	1.7507	26.125
4 3 1	1.7507	26.125	5 2 1	1.6299	28.228	4 4 0	1.5781	29.242
5 3 0	1.5310	30.234	4 3 3	1.5310	30.234	4 4 2	1.4878	31.207
6 0 0	1.4878	31.207	5 3 2	1.4482	32.163	6 1 1	1.4482	32.163
6 2 0	1.4115	33.104	5 4 1	1.3775	34.031	6 2 2	1.3458	34.947
6 3 1	1.3162	35.852	4 4 4	1.2885	36.747	7 1 0	1.2625	37.635
5 5 0	1.2625	37.635	5 4 3	1.2625	37.635	6 4 0	1.2380	38.515
6 3 3	1.2148	39.389	5 5 2	1.2148	39.389	7 2 1	1.2148	39.389
6 4 2	1.1929	40.257	7 3 0	1.1722	41.122	6 5 1	1.1337	42.841
7 3 2	1.1337	42.841	8 0 0	1.1159	43.697	8 1 1	1.0989	44.552
5 5 4	1.0989	44.552	7 4 1	1.0989	44.552	8 2 0	1.0826	45.406
6 4 4	1.0826	45.406	6 5 3	1.0670	46.261	8 2 2	1.0521	47.117
6 6 0	1.0521	47.117	8 3 1	1.0378	47.975	7 4 3	1.0378	47.975
7 5 0	1.0378	47.975	6 6 2	1.0240	48.836	7 5 2	1.0108	49.700

Tab. 6.5 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$ - 173h - 350°C.

6.1.6 Simulação do Padrão de Raios-X pelo Método de *Rietveld*

Dados sobre as posições atômicas na célula unitária, bem como sobre os valores dos parâmetros térmicos do composto $Ni_{17,7}Zn_{82,3}$, com $a = 8,9206\text{\AA}$ foram publicados por Johansson *et al.*[29]. Em nosso laboratório foi também instalado um *software* que permite a simulação de um padrão de difração de raios-X de um material policristalino pelo método de *Rietveld*[30]. Usamos os dados de Johansson para o composto acima a fim de simularmos o padrão medido para a amostra tratada a 350°C , o qual é mostrado na Fig. 6.10 juntamente com o padrão medido. Nesta simulação usamos o parâmetro de rede obtido pelo programa *CELREF* ($a = 8,9271\text{\AA}$). Os parâmetros térmicos calculados por Johansson juntamente com aqueles calculados neste trabalho são mostrados na Tab. 6.6. Da Fig. 6.10, podemos observar que o padrão simulado possui na região entre 30° e 40° dois picos ao invés de um, como mostra o cartão JCPDS-ICDD número 6-653 (Fig. 6.6). O pico localizado em torno de 36° pertence a uma impureza ou a uma fase minoritária que não foi possível identificar. Este pico também foi detectado no composto $Co_{20}Zn_{80}$, que será descrito no Cap. 7. Com exceção deste pico, um excelente acordo entre os padrões medido e simulado foi obtido, confirmando a obtenção da fase Γ esperada para o sistema $Ni-Zn$.

posição atômica	$B_{Johansson} (\text{\AA}^2)$	$B_{Simul.porRietveld} (\text{\AA}^2)$
<i>IT</i>	2,7	1,5
<i>OT</i>	2,5	1,5
<i>OH</i>	2,7	1,5
<i>CO</i>	2,9	1,5

Tab. 6.6 - Parâmetros térmicos de Johansson e obtidos neste trabalho.

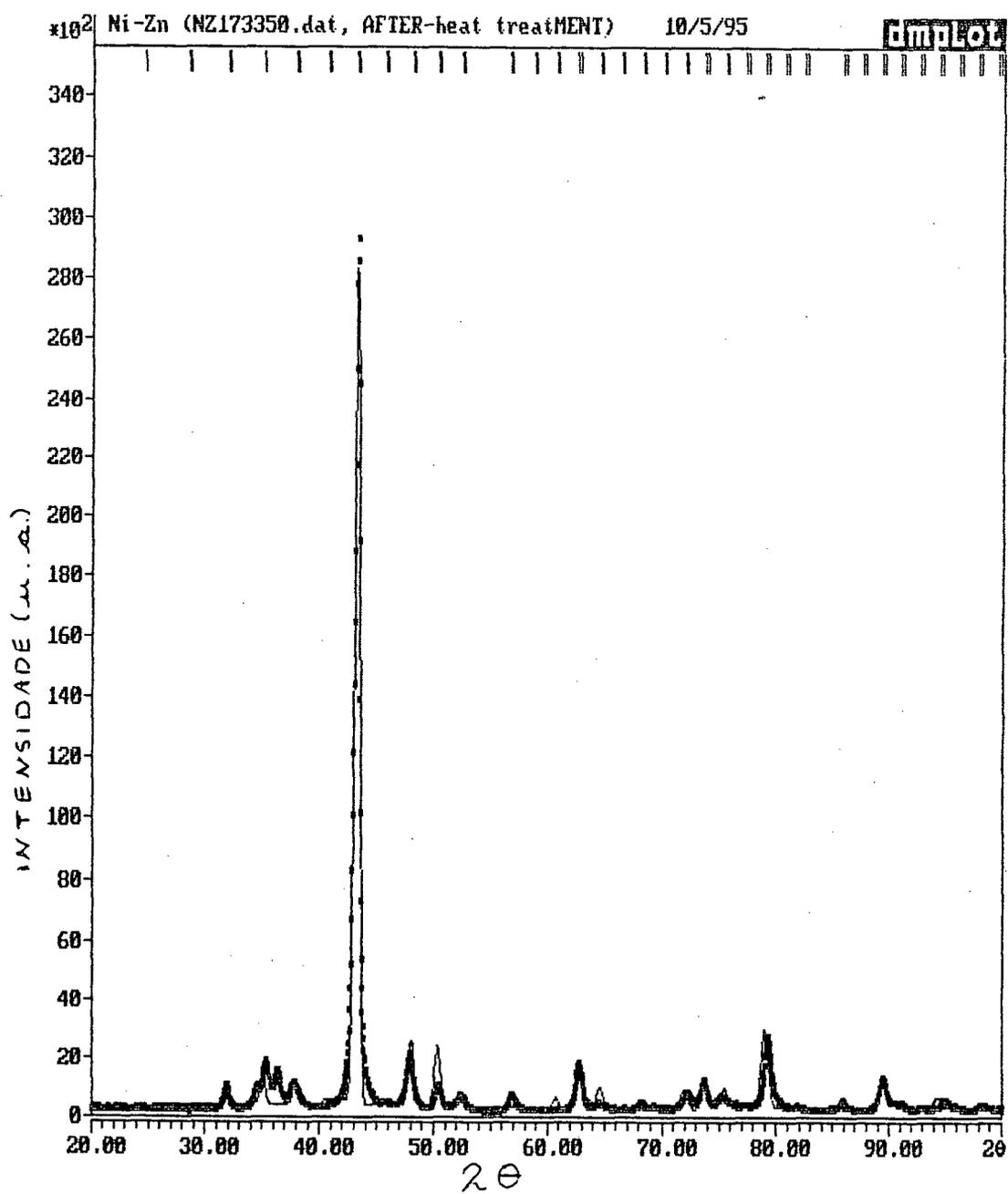
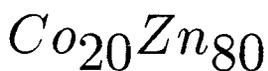


Fig. 6.10 - Comparação entre o padrão medido (linha tracejada) e o padrão simulado por *Rietveld* (linha cheia).

CAPÍTULO 7

FABRICAÇÃO E

CARACTERIZAÇÃO DA LIGA



Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga $Co_{20}Zn_{80}$. Lembramos que todos os dados sobre o meio de moagem, massa, BPR e atmosfera estão descritos na Tab. 3.3.

Como já mencionado no Cap. 6, acreditamos existir uma relação entre o módulo de compressibilidade dos elementos químicos usados na fabricação da liga, o tempo de moagem e o tipo de moinho usado. Para o cobalto, o módulo de compressibilidade é $1,914 \times 10^{11} N/m^2$. Uma comparação deste valor com o do níquel mostra que usando o mesmo moinho devemos esperar um tempo de moagem maior para a obtenção da liga. Assim, arbitrariamente, escolhemos retirar a primeira amostra para análise após 208 horas

de moagem e a segunda após 506 horas. Como para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$, as amostras foram retiradas em uma atmosfera de argônio, a fim de evitar oxidação e também para manter uma atmosfera inerte no interior do *container*. Assim, os resultados serão apresentados em itens separados seguindo a ordem em que as amostras foram coletadas.

7.1 Resultados e Discussões

7.1.1 Amostra coletada após 208 horas de moagem

Após 208 horas de moagem, a mistura no interior do *container* apresentava uma cor cinza metálico e, como já observado anteriormente, as esferas e a parede do *container* estavam parcialmente revestidas por este pó. Também estavam presentes grãos de cerca de 1,0mm de diâmetro, no formato de lentilha. O tamanho dos grãos formando este pó era relativamente grande quando comparado com o tamanho dos pós de cobalto e zinco puros. A Fig. 7.1 mostra o padrão de difração de raios-X medido para a amostra com 208 horas de moagem. Nas Fig. 7.2 e 7.3 estão mostrados os padrões de raios-X para os elementos cobalto e zinco puros, para uma melhor interpretação do padrão medido para essa amostra. Desta comparação podemos perceber que no padrão medido para a amostra (Fig. 7.1) existe ainda a presença de picos dos elementos puros, confirmando a hipótese da existência de uma relação entre o módulo de compressibilidade e o tempo de moagem. Por outro lado, já é visível a presença de alguns picos com baixa intensidade, que não pertencem aos elementos puros. Estas observações indicam que o tempo de moagem deve ser aumentado. Assim, o *container* foi novamente lacrado em atmosfera inerte e a moagem reiniciada.

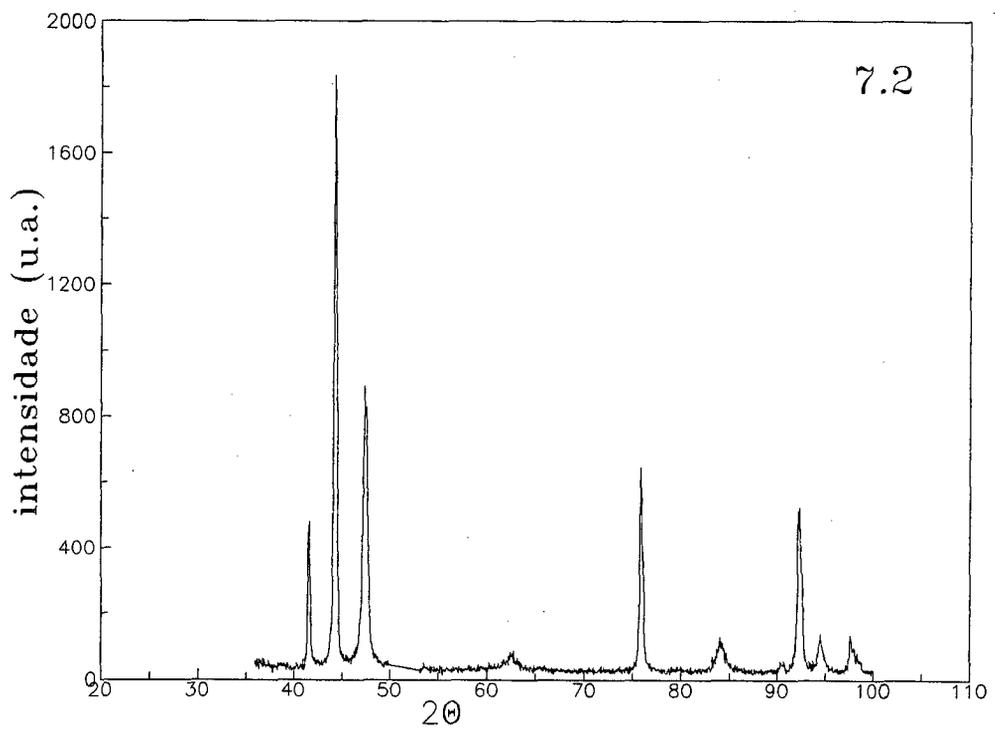
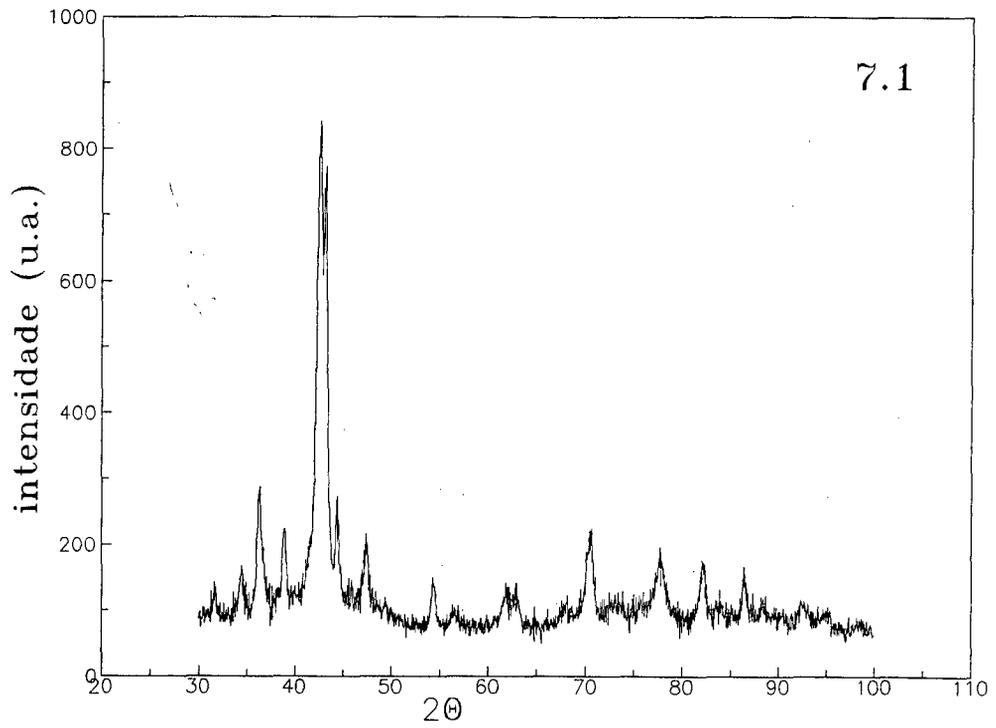


Fig. 7.1 - $Co_{20}Zn_{80}$ - 208h.

Fig. 7.2 - Co puro.

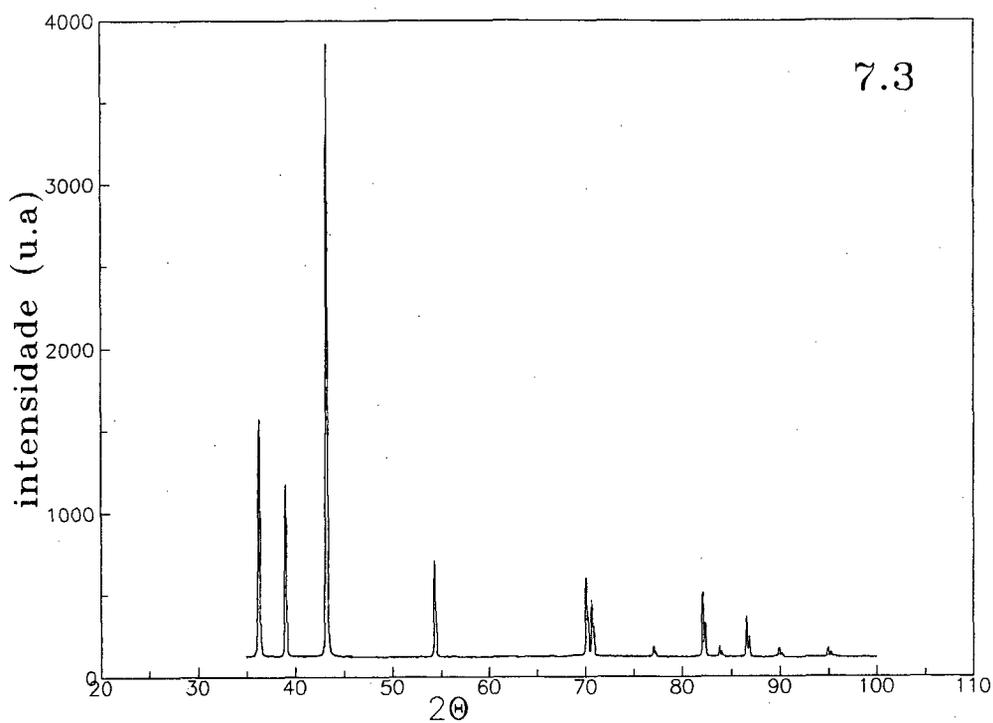


Fig. 7.3 - Zn puro.

7.1.2 Amostra coletada após 506 horas de moagem

Após 506 horas de moagem, o processo foi novamente interrompido e nova amostra foi coletada. As mesmas características observadas para a amostra $Ni_{20}Zn_{80}$, após 173 horas de moagem, foram encontradas para a amostra $Co_{20}Zn_{80}$, após 506 horas.

A fim de investigar todos os produtos resultantes da moagem, foram separadas amostras do pó depositado no fundo do *container*, do material que ainda permanecia aderido às esferas e também vários grãos em forma de lentilha. A fim de obter amostras policristalinas, tanto o material aderido à superfície das esferas quanto os grãos, foram limados usando limas de diamante a fim de evitar contaminação. As Fig. 7.4, 7.5 e 7.6 mostram os padrões medidos para as amostras colhidas do fundo do *container*, das esferas e da amostra colhida dos grãos, respectivamente.

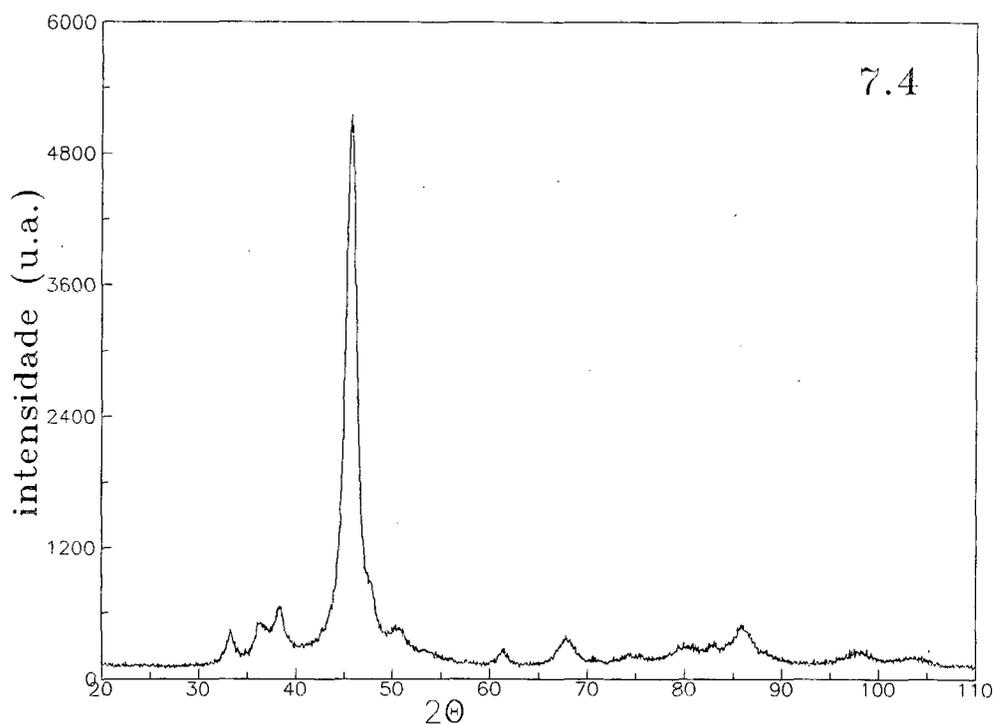


Fig. 7.4 - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - *container*.

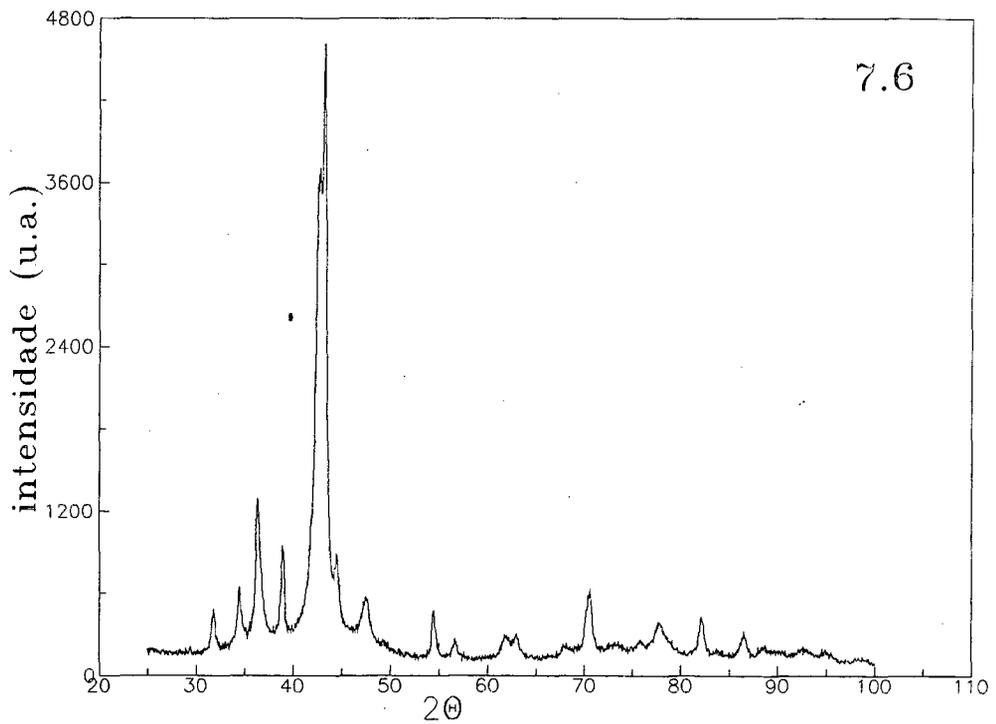
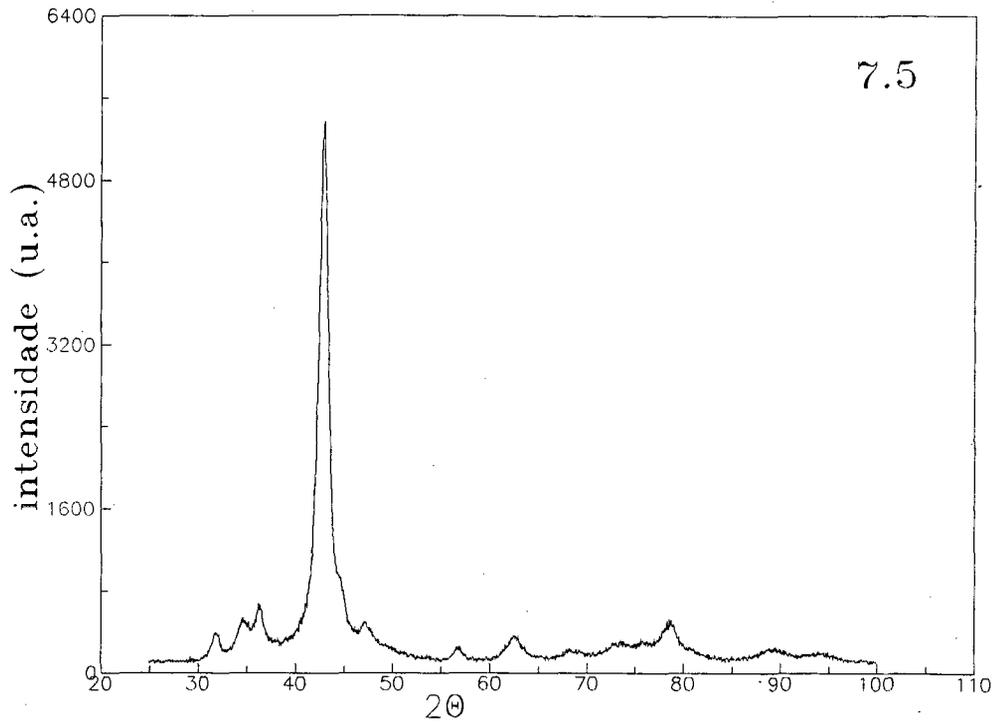


Fig. 7.5 - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - esferas.

Fig. 7.6 - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - grãos.

Podemos observar que os padrões medidos para as amostras colhidas do fundo do *container* e das esferas são idênticos, enquanto aquele proveniente dos grãos em forma de lentilha é bastante diferente e será discutido na secção 7.6.

Para melhor visualizarmos a evolução da formação da liga, apresentamos na Fig. 7.7.a e 7.7.b os padrões medidos para as amostras retiradas após 208 horas de moagem e aquele medido para a amostra retirada do fundo do *container*, após 506 horas de moagem. É marcante o desaparecimento dos picos dos elementos puros que estavam presentes após o tempo de 208 horas de moagem.

O diagrama de fases em equilíbrio para o sistema *Co-Zn* (Fig. 1.2) [3] mostra uma faixa composicional entre 75,2 e 85,4 at.% *Zn*, denominada fase Γ , a qual é isotípica com a fase Γ do latão e possui parâmetros de rede compreendidos entre 8,908Å para 76,2 at.% *Zn* e 8,985Å para 84,7 at.% *Zn*. Considerando as semelhanças entre os padrões medidos para as amostras $Co_{20}Zn_{80}$ colhidas do fundo do *container* e das esferas, após 506 horas de moagem (Fig. 7.4 e 7.5), com aquele medido para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$ após 173 horas de moagem (Fig. 6.5.b), deduzimos ter obtido a fase Γ presente no sistema *Co-Zn*.

O tamanho médio dos cristalitos que formava o pó colhido do fundo do *container* foi calculado usando a fórmula de *Scherrer* (equação 6.1) e o pico mais intenso da Fig. 7.4 para esta amostra. O valor calculado foi 70Å.

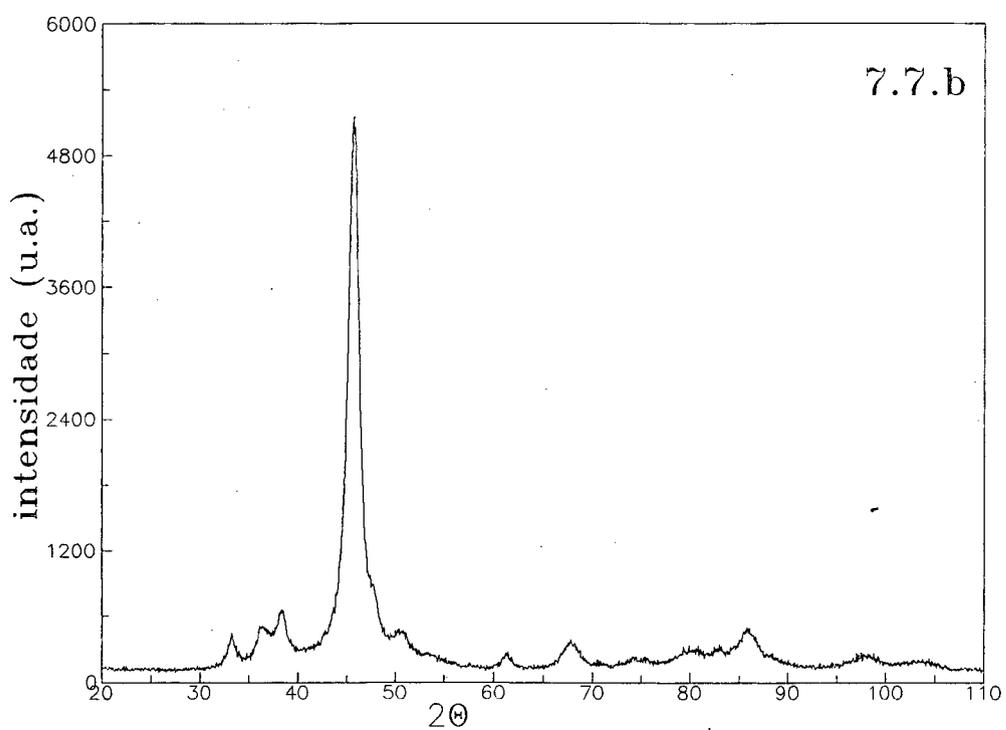
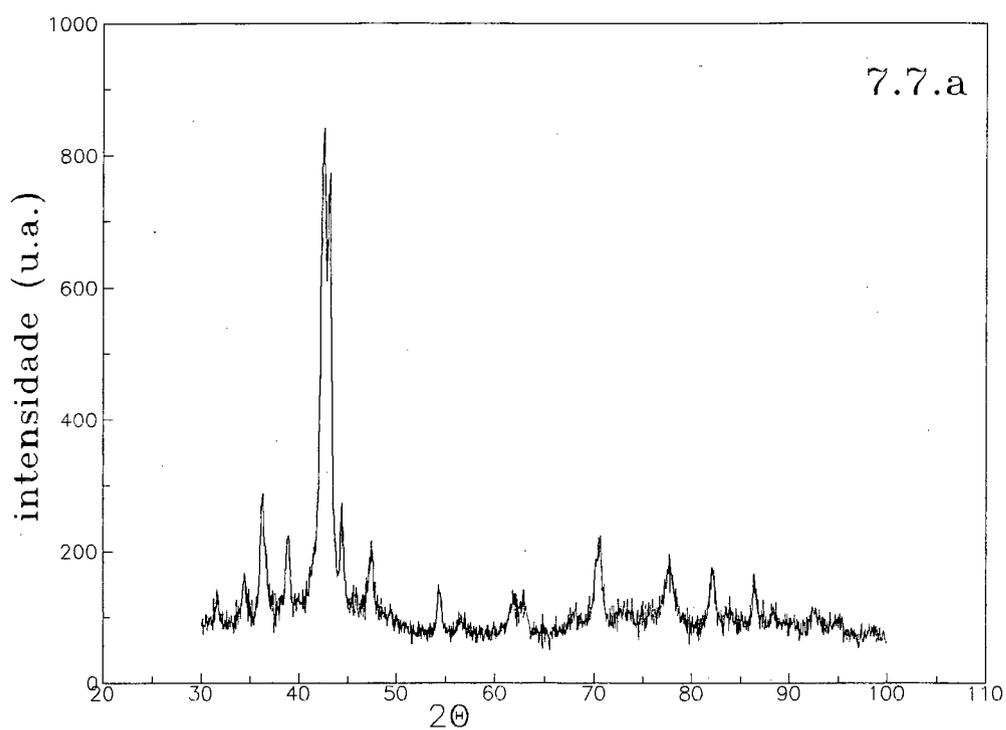


Fig. 7.7.a - $Co_{20}Zn_{80}$ - 208h.

Fig. 7.7.b - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - *container*.

Usando o mesmo procedimento para indexação e refinamento dos parâmetros de rede já descrito para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$, os padrões mostrados nas Fig. 7.4 e 7.5 foram indexados a uma rede BCC, com constantes de rede iguais $a=8,9523\text{\AA}$ (amostra colhida do fundo do *container*) e $a=8,9391\text{\AA}$ (amostra colhida das esferas). A diferença entre esses valores, possivelmente, deve-se a uma ligeira variação na composição dessas duas amostras. Porém, para ambas as amostras os valores calculados para os parâmetros de rede estão compreendidos entre os valores da literatura citados acima, indicando que a composição das amostras estão situadas no intervalo entre 76,2 e 84,7 at.% Zn. As Tab. 7.1 e 7.2 apresentadas nas próximas páginas, mostram as listagens de saída geradas pelo programa *INDEX* para essas duas amostras. Pequenas variações nas posições angulares (2θ) se devem às diferenças nos valores dos parâmetros de rede.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{\min} = 10^{\circ} \quad \Theta_{\max} = 50^{\circ}$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9523\text{Å} \quad b = 8.9523\text{Å} \quad c = 8.9523\text{Å}$$

$$\alpha = 90^{\circ} \quad \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 90^{\circ}$$

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ
2 1 1	3.6548	12.177	2 2 0	3.1651	14.097	3 1 0	2.8310	15.802
2 2 2	2.5843	17.356	3 2 1	2.3926	18.796	4 0 0	2.2381	20.148
4 1 1	2.1101	21.429	3 3 0	2.1101	21.429	4 2 0	2.0018	22.650
3 3 2	1.9086	23.822	4 2 2	1.8274	24.952	5 1 0	1.7557	26.046
4 3 1	1.7557	26.046	5 2 1	1.6345	28.142	4 4 0	1.5826	29.152
5 3 0	1.5353	30.140	4 3 3	1.5353	30.140	4 4 2	1.4920	31.109
6 0 0	1.4920	31.109	5 3 2	1.4523	32.062	6 1 1	1.4523	32.062
6 2 0	1.4155	32.999	5 4 1	1.3814	33.922	6 2 2	1.3496	34.834
6 3 1	1.3199	35.735	4 4 4	1.2922	36.627	7 1 0	1.2660	37.510
5 5 0	1.2660	37.510	5 4 3	1.2660	37.510	6 4 0	1.2415	38.386
6 3 3	1.2183	39.256	5 5 2	1.2183	39.256	7 2 1	1.2183	39.256
6 4 2	1.1963	40.121	7 3 0	1.1755	40.981	6 5 1	1.1369	42.691
7 3 2	1.1369	42.691	8 0 0	1.1190	43.543	8 1 1	1.1020	44.393
5 5 4	1.1020	44.393	7 4 1	1.1020	44.393	8 2 0	1.0856	45.243
6 4 4	1.0856	45.243	6 5 3	1.0700	46.093	8 2 2	1.0550	46.944
6 6 0	1.0550	46.944	8 3 1	1.0407	47.796	7 4 3	1.0407	47.796
7 5 0	1.0407	47.796	6 6 2	1.0269	48.652	7 5 2	1.0136	49.510

Tab. 7.1 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para o $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - container.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{\min} = 10^{\circ} \quad \Theta_{\max} = 50^{\circ}$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9391\text{Å} \quad b = 8.9391\text{Å} \quad c = 8.9391\text{Å}$$

$$\alpha = 90^{\circ} \quad \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 90^{\circ}$$

hkl	d (Å)	Θ	hkl	d (Å)	Θ	hkl	d (Å)	Θ
2 1 1	3.6494	12.195	2 2 0	3.1604	14.118	3 1 0	2.8268	15.826
2 2 2	2.5805	17.382	3 2 1	2.3891	18.825	4 0 0	2.2348	20.179
4 1 1	2.1070	21.462	3 3 0	2.1070	21.462	4 2 0	1.9988	22.686
3 3 2	1.9058	23.860	4 2 2	1.8247	24.991	5 1 0	1.7531	26.087
4 3 1	1.7531	26.087	5 2 1	1.6320	28.187	4 4 0	1.5802	29.199
5 3 0	1.5330	30.189	4 3 3	1.5330	30.189	4 4 2	1.4899	31.160
6 0 0	1.4899	31.160	6 1 1	1.4501	32.115	5 3 2	1.4501	32.115
6 2 0	1.4134	33.054	5 4 1	1.3793	33.979	6 2 2	1.3476	34.893
6 3 1	1.3180	35.796	4 4 4	1.2902	36.690	7 1 0	1.2642	37.575
5 5 0	1.2642	37.575	5 4 3	1.2642	37.575	6 4 0	1.2396	38.453
6 3 3	1.2165	39.326	5 5 2	1.2165	39.326	7 2 1	1.2165	39.326
6 4 2	1.1945	40.192	7 3 0	1.1738	41.055	6 5 1	1.1353	42.769
7 3 2	1.1353	42.769	8 0 0	1.1174	43.623	8 1 1	1.1003	44.476
5 5 4	1.1003	44.476	7 4 1	1.1003	44.476	8 2 0	1.0840	45.328
6 4 4	1.0840	45.328	6 5 3	1.0684	46.181	6 6 0	1.0535	47.034
8 2 2	1.0535	47.034	8 3 1	1.0391	47.890	7 4 3	1.0391	47.890
7 5 0	1.0391	47.890	6 6 2	1.0254	48.748	7 5 2	1.0122	49.609

Tab. 7.2 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para o $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - esferas.

A Fig. 7.8 mostra o padrão de difração de raios-X medido para a amostra retirada do fundo do *container* após 506 horas de moagem juntamente com o padrão obtido a partir do cartão JCPDS-ICDD, número 22-521, para o composto Co_5Zn_{21} (19,23 at.% Co), possuindo a fase Γ . Desta figura podemos observar que o cartão citado apresenta picos somente para valores angulares (2θ) superiores a 72° , enquanto em nosso diagrama notamos a existência de picos a partir de 30° . Outro fato marcante nesta figura são as intensidades. Observamos no padrão retirado do cartão diversos picos com alta intensidade, enquanto no padrão medido o pico de maior intensidade ocorre em torno de 45° . A veracidade do padrão medido para a fase Γ neste trabalho é confirmada através da Fig. 7.10.

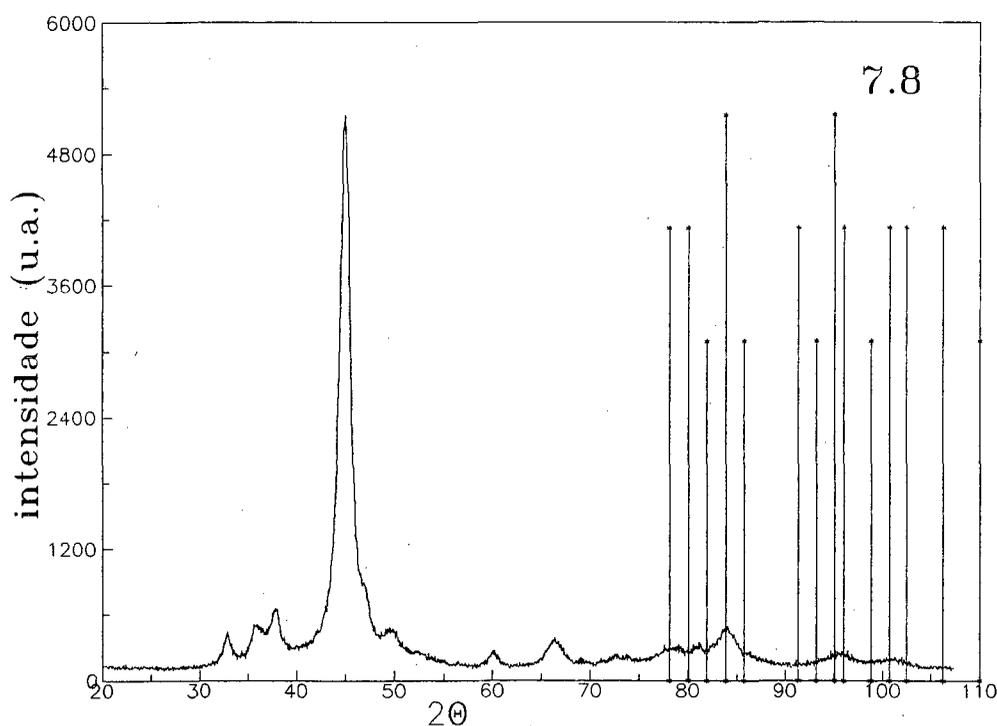


Fig. 7.8 - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - *container.* e Co_5Zn_{21} .

7.1.3 Caracterização térmica por Calorimetria Diferencial de Varredura

Conforme razões apresentadas no Cap. 5, medidas de DSC foram realizadas para o pó retirado do fundo do *container*, após 506h de moagem. O espectro DSC é mostrado na Fig. 7.9. Observamos um largo pico exotérmico situado entre 80 e 250°C, tal como na liga $Ni_{20}Zn_{80}$. O valor da entalpia associada à relaxação estrutural foi de 1,69 cal/g. Lembramos que esta relaxação estrutural alivia tensões e elimina os diversos tipos de defeitos da rede, que foram introduzidos durante a moagem.

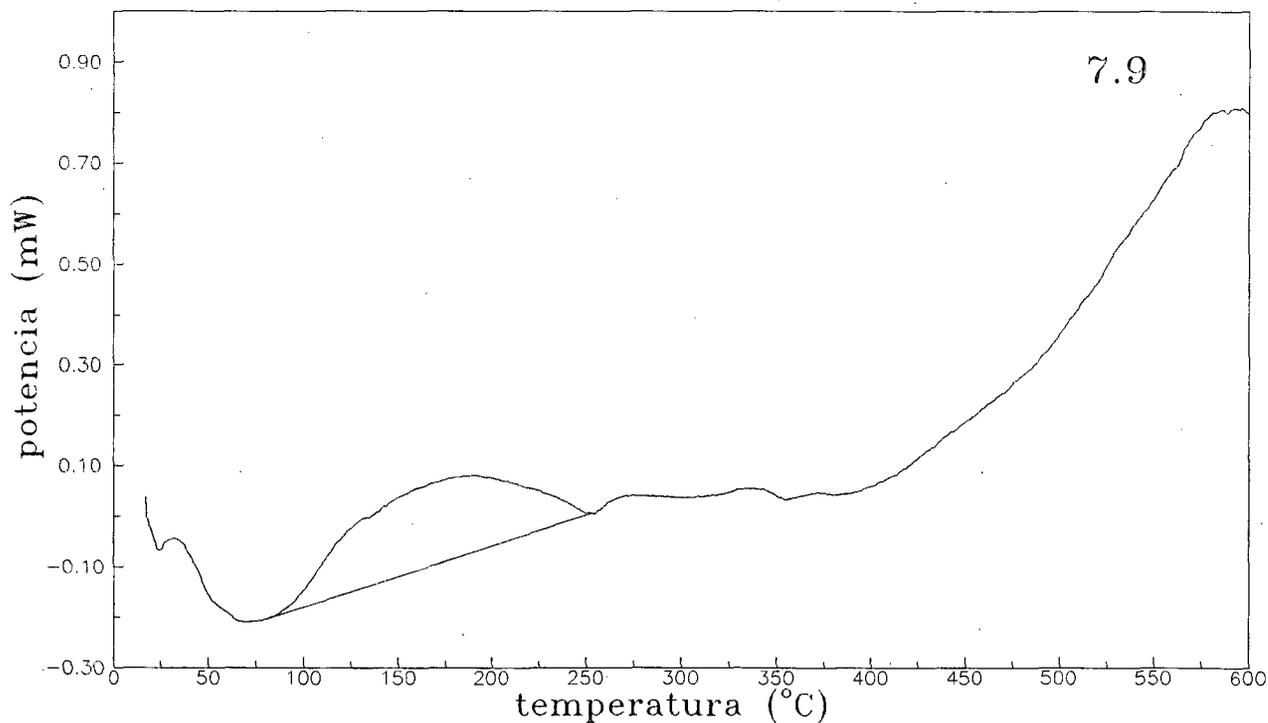


Fig. 7.9 - DSC para a liga $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h.

7.1.4 Tratamento térmico da amostra coletada após 506 horas de moagem

Tomando por base os resultados dos tratamentos térmicos realizados para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$, decidimos fazer um único tratamento térmico nas amostras da liga $Co_{20}Zn_{80}$, a $503^{\circ}C$ durante 75h. A Fig. 7.10.b mostra o padrão de raios-X medido para a amostra retirada do fundo do *container*, após 506h de moagem, e tratada termicamente. A fim de ressaltar o efeito do tratamento térmico, apresentamos também nesta página, na Fig. 7.10.a, o padrão medido para a mesma amostra antes deste tratamento. Mudanças significativas ocorreram. Podemos observar que após o tratamento térmico, os picos estão melhor definidos, mais estreitos e intensos. Isto indica ter havido um crescimento no tamanho médio dos cristalitos que formam os grãos do pó. Este valor foi calculado usando a equação 6.1 e o pico mais intenso, obtendo-se 336\AA . Uma comparação entre os padrões medidos após o tratamento térmico para as amostras da liga $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ mostra uma grande semelhança, indicando que ambas apresentam a mesma fase cristalográfica (Γ). Os padrões de raios-X para as amostras do *container* e das esferas, após tratadas, foram refinados e indexados a uma rede BCC com parâmetros de rede $8,9382\text{\AA}$, e $8,9340\text{\AA}$, respectivamente. As listagens de saída geradas pelo *INDEX* aparecem nas Tab. 7.3 e 7.4. Estes valores indicam ter havido uma ligeira variação nas composições dessas amostras, possivelmente uma perda de zinco, com o tratamento térmico ou durante o fechamento das ampolas de quartzo. Novamente foi observada nas paredes internas das ampolas após o seu fechamento, uma cor escura, o que pode indicar a evaporação de zinco, o que causaria mudança na composição

nominal da amostra. Como ocorreu com a liga $Ni_{20}Zn_{80}$, foi observada a presença de um pico em torno de 36° , que provavelmente pertence a uma fase minoritária ou a uma impureza, já que o mesmo não pertence à fase Γ .

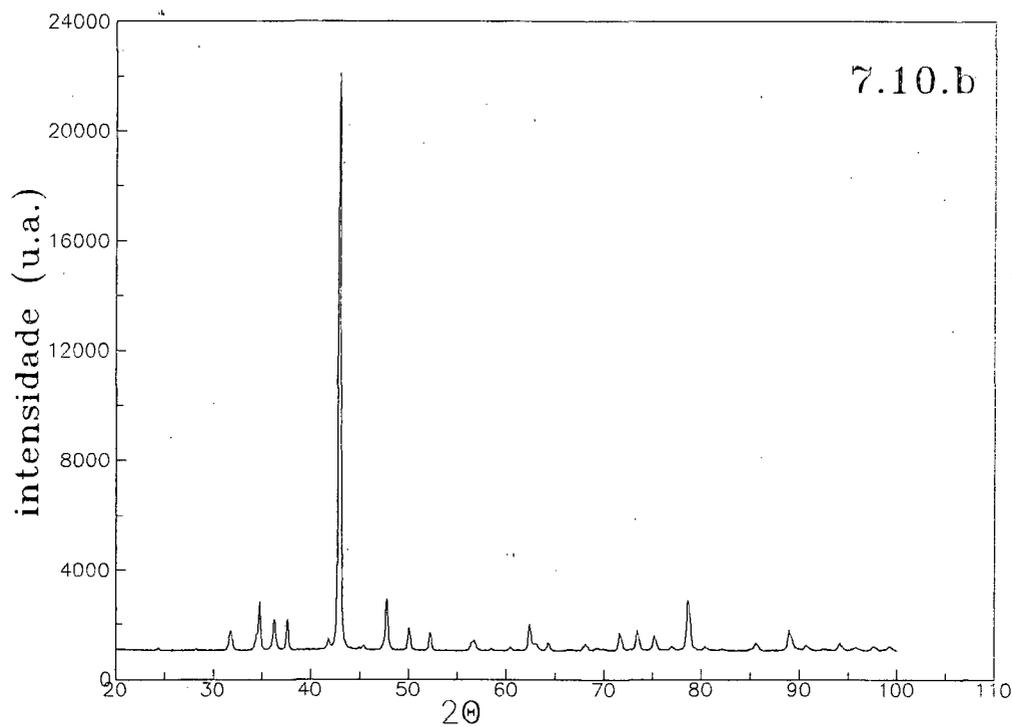
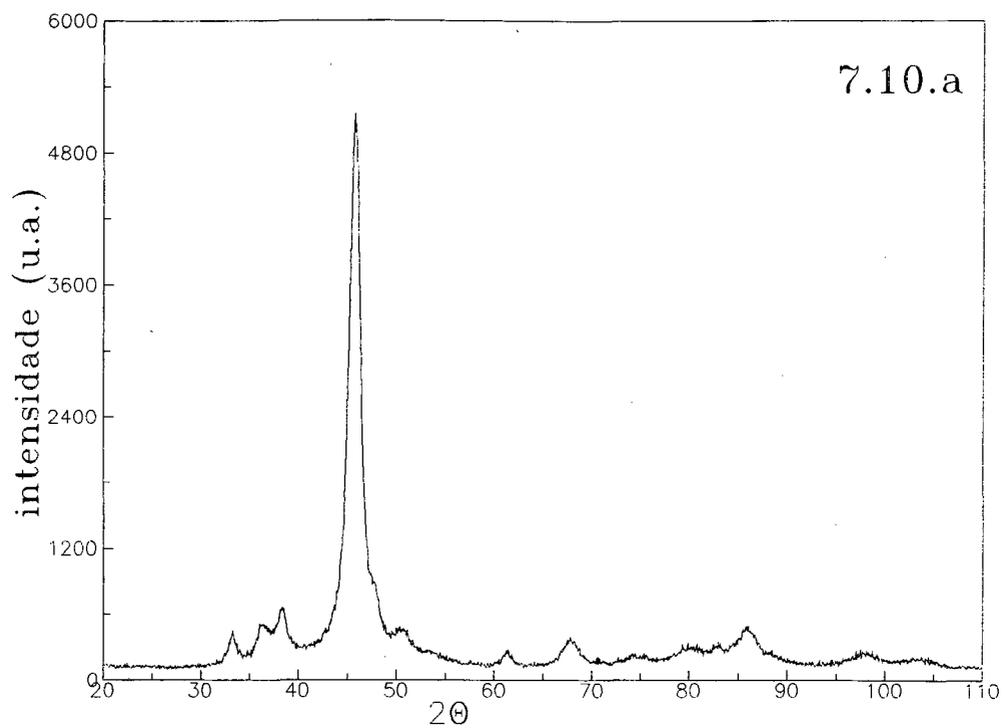


Fig. 7.10.a - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - container.

Fig. 7.10.b - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - 503°C - container.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{min} = 10^{\circ} \quad \Theta_{max} = 50^{\circ}$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9382\text{Å} \quad b = 8.9382\text{Å} \quad c = 8.9382\text{Å}$$

$$\alpha = 90^{\circ} \quad \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 90^{\circ}$$

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ
2 1 1	3.6490	12.196	2 2 0	3.1601	14.120	3 1 0	2.8265	15.827
2 2 2	2.5802	17.384	3 2 1	2.3888	18.827	4 0 0	2.2345	20.181
4 1 1	2.1068	21.464	3 3 0	2.1068	21.464	4 2 0	1.9986	22.688
3 3 2	1.9056	23.862	4 2 2	1.8245	24.994	5 1 0	1.7529	26.090
4 3 1	1.7529	26.090	5 2 1	1.6319	28.190	4 4 0	1.5801	29.202
5 3 0	1.5329	30.192	4 3 3	1.5329	30.192	4 4 2	1.4897	31.164
6 0 0	1.4897	31.164	6 1 1	1.4500	32.118	5 3 2	1.4500	32.118
6 2 0	1.4133	33.057	5 4 1	1.3792	33.983	6 2 2	1.3475	34.897
6 3 1	1.3179	35.800	4 4 4	1.2901	36.694	7 1 0	1.2641	37.580
5 5 0	1.2641	37.580	5 4 3	1.2641	37.580	6 4 0	1.2395	38.458
6 3 3	1.2163	39.330	7 2 1	1.2163	39.330	5 5 2	1.2163	39.330
6 4 2	1.1944	40.197	7 3 0	1.1736	41.060	6 5 1	1.1352	42.775
7 3 2	1.1352	42.775	8 0 0	1.1173	43.629	8 1 1	1.1002	44.482
5 5 4	1.1002	44.482	7 4 1	1.1002	44.482	8 2 0	1.0839	45.334
6 4 4	1.0839	45.334	6 5 3	1.0683	46.187	6 6 0	1.0534	47.041
8 2 2	1.0534	47.041	8 3 1	1.0390	47.896	7 4 3	1.0390	47.896
7 5 0	1.0390	47.896	6 6 2	1.0253	48.754	7 5 2	1.0121	49.616

Tab. 7.3 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para o $Co_{20}Zn_{80}$ - 503°C - container.

Comprimento de onda para indexação = 1,5418Å

$$\Theta_{\min} = 10^{\circ} \quad \Theta_{\max} = 50^{\circ}$$

Tipo de rede cristalina = BCC

Parâmetros de rede finais:

$$a = 8.9340\text{Å} \quad b = 8.9340\text{Å} \quad c = 8.9340\text{Å}$$

$$\alpha = 90^{\circ} \quad \beta = 90^{\circ} \quad \gamma = 90^{\circ}$$

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	Θ
2 1 1	3.6473	12.202	2 2 0	3.1586	14.126	3 1 0	2.8252	15.835
2 2 2	2.5790	17.392	3 2 1	2.3877	18.836	4 0 0	2.2335	20.191
4 1 1	2.1058	21.475	3 3 0	2.1058	21.475	4 2 0	1.9977	22.699
3 3 2	1.9047	23.874	4 2 2	1.8236	25.007	5 1 0	1.7521	26.103
4 3 1	1.7521	26.103	5 2 1	1.6311	28.205	4 4 0	1.5793	29.217
5 3 0	1.5322	30.208	4 3 3	1.5322	30.208	4 4 2	1.4890	31.180
6 0 0	1.4890	31.180	6 1 1	1.4493	32.135	5 3 2	1.4493	32.135
6 2 0	1.4126	33.075	5 4 1	1.3785	34.001	6 2 2	1.3469	34.916
6 3 1	1.3172	35.820	4 4 4	1.2895	36.714	7 1 0	1.2635	37.600
5 5 0	1.2635	37.600	5 4 3	1.2635	37.600	6 4 0	1.2389	38.479
6 3 3	1.2158	39.352	5 5 2	1.2158	39.352	7 2 1	1.2158	39.352
6 4 2	1.1939	40.220	7 3 0	1.1731	41.083	6 5 1	1.1346	42.800
7 3 2	1.1346	42.800	8 0 0	1.1168	43.654	8 1 1	1.0997	44.508
5 5 4	1.0997	44.508	7 4 1	1.0997	44.508	8 2 0	1.0834	45.361
6 4 4	1.0834	45.361	6 5 3	1.0678	46.215	6 6 0	1.0529	47.070
8 2 2	1.0529	47.070	8 3 1	1.0386	47.926	7 4 3	1.0386	47.926
7 5 0	1.0386	47.926	6 6 2	1.0248	48.785	7 5 2	1.0116	49.648

Tab. 7.4 - Distâncias reticulares e ângulos Θ para o $Co_{20}Zn_{80}$ - 503°C - esferas.

7.1.5 Simulação do padrão de raios-X pelo método de *Rietveld*

O uso do pacote de programas para a simulação de padrões de difração de materiais policristalinos requer o conhecimento de vários parâmetros. Entre eles encontram-se aqueles referentes às coordenadas dos átomos no interior da célula unitária. Para a liga $Co_{20}Zn_{80}$ não encontramos na literatura nenhuma publicação descrevendo o refinamento das posições dos átomos de cobalto e zinco situados nos sítios *IT*, *OT*, *OH* e *CO*, conforme mostra a célula unitária da Figura 1.3.

Por outro lado, os padrões de difração de raios-X medidos para as ligas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ já foram anteriormente indexados a uma rede cúbica de corpo centrado do tipo BCC, usando um ajuste não linear. No Cap. 6, o padrão de difração para a liga $Ni_{20}Zn_{80}$ foi simulado, usando o método de *Rietveld*, partindo de dados publicados por Johansson *et al.*[29] para o composto $Ni_{17,7}Zn_{82,3}$. Tendo em vista que os compostos investigados neste trabalho possuem a mesma fase cristalina (Γ), parâmetros de rede muito próximos e ainda o fato de não termos encontrado na literatura dados referentes às posições atômicas e parâmetros térmicos para o composto $Co_{20}Zn_{80}$, decidimos usar os mesmos dados utilizados na simulação do padrão de difração do composto $Ni_{20}Zn_{80}$. A fim de melhor analisarmos os resultados, foram testados quatro modelos distintos, a saber:

- *Co* ocupando sítios *IT*
- *Co* ocupando sítios *OT*
- *Co* ocupando sítios *OH*
- *Co* ocupando sítios *CO*

Na simulação do padrão de difração de raios-X medido para a amostra tratada a 503°C (Fig. 7.10.b), usamos o parâmetro de rede obtido do programa *CELREF*, ($a = 8,9382\text{\AA}$).

O erro percentual dado pela equação 7.1, para cada modelo investigado é mostrado na Tab. 7.5.

$$R = 100 \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0}, \quad (7.1)$$

onde I_0 e I_c são as intensidades da onda refletida, observada e calculada, respectivamente.

posição do Co	erro percentual
<i>IT</i>	30,2%
<i>OT</i>	27,6%
<i>OH</i>	29,4%
<i>CO</i>	31,4%

Tab. 7.5 - Erro percentual para os modelos investigados.

Como podemos observar, o melhor modelo é aquele no qual os átomos de *Co* estão localizados na posição designada por *OT*, o que ocorreu também com a liga *Ni₂₀Zn₈₀*. A Fig. 7.11 apresenta o padrão simulado pelo método de *Rietveld*, quando aplicamos este modelo, juntamente com o padrão medido. Para melhor visualização desta comparação, mostramos nas Fig. 7.12.a, 7.12.b e 7.12.c, regiões ampliadas da Fig. 7.11. Podemos observar uma excelente concordância entre estes padrões com exceção do pico localizado em torno de 36° , o qual se faz presente também na liga *Ni₂₀Zn₈₀*, e que atribuímos a uma impureza ou a uma fase minoritária não identificada. Os parâmetros térmicos obtidos nesta simulação foram $B = 0,1\text{\AA}^2$ para todos os sítios.

A diferença entre este valor e aquele obtido para a liga *Ni₂₀Zn₈₀* ($B = 1,5\text{\AA}^2$) pode ser atribuída, possivelmente, a um efeito da temperatura usada no tratamento térmico, uma vez que as condições experimentais foram as mesmas para a produção das duas ligas.

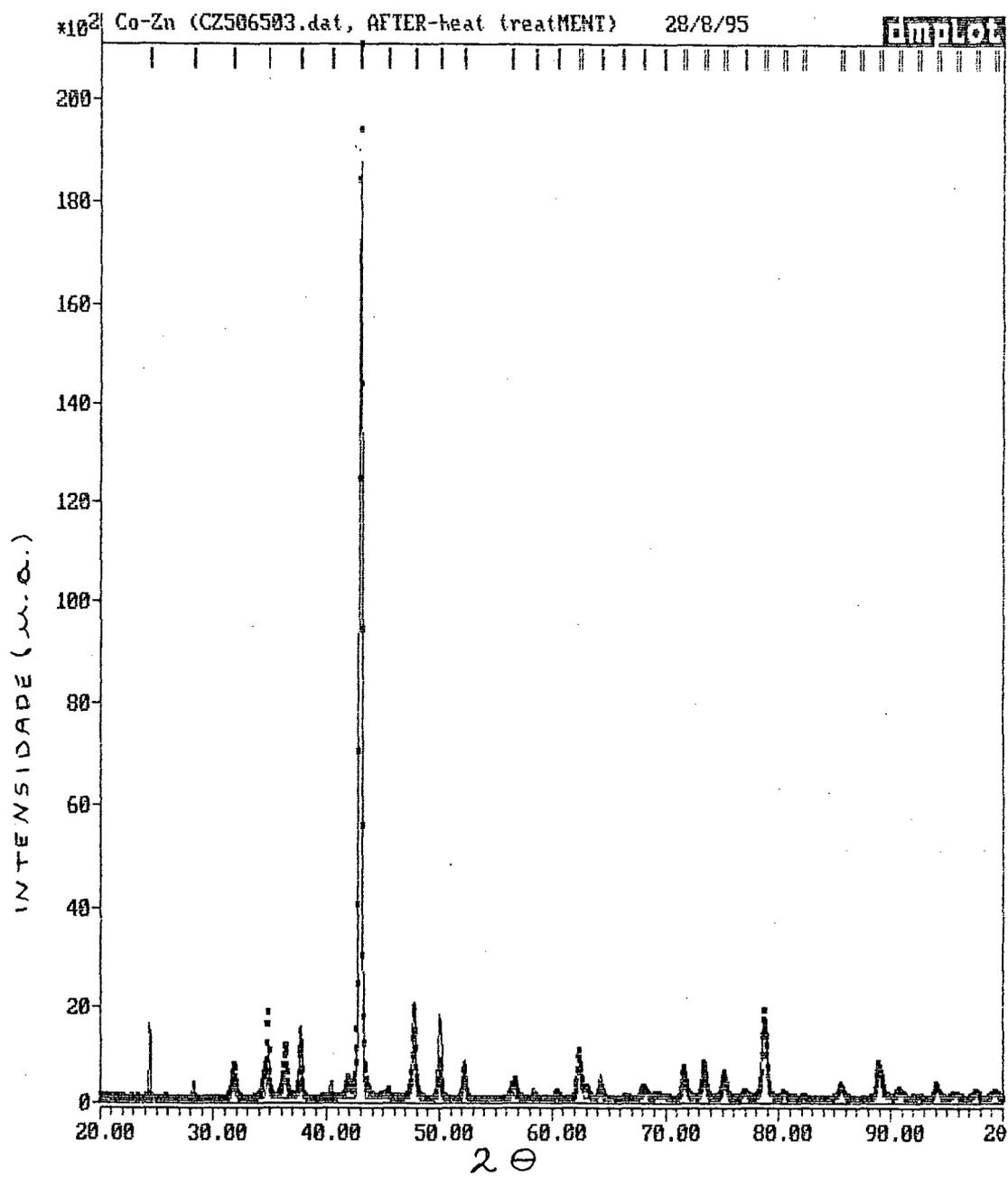


Fig. 7.11 - Padrão medido (linha tracejada) e padrão simulado por *Rietveld* (linha cheia).

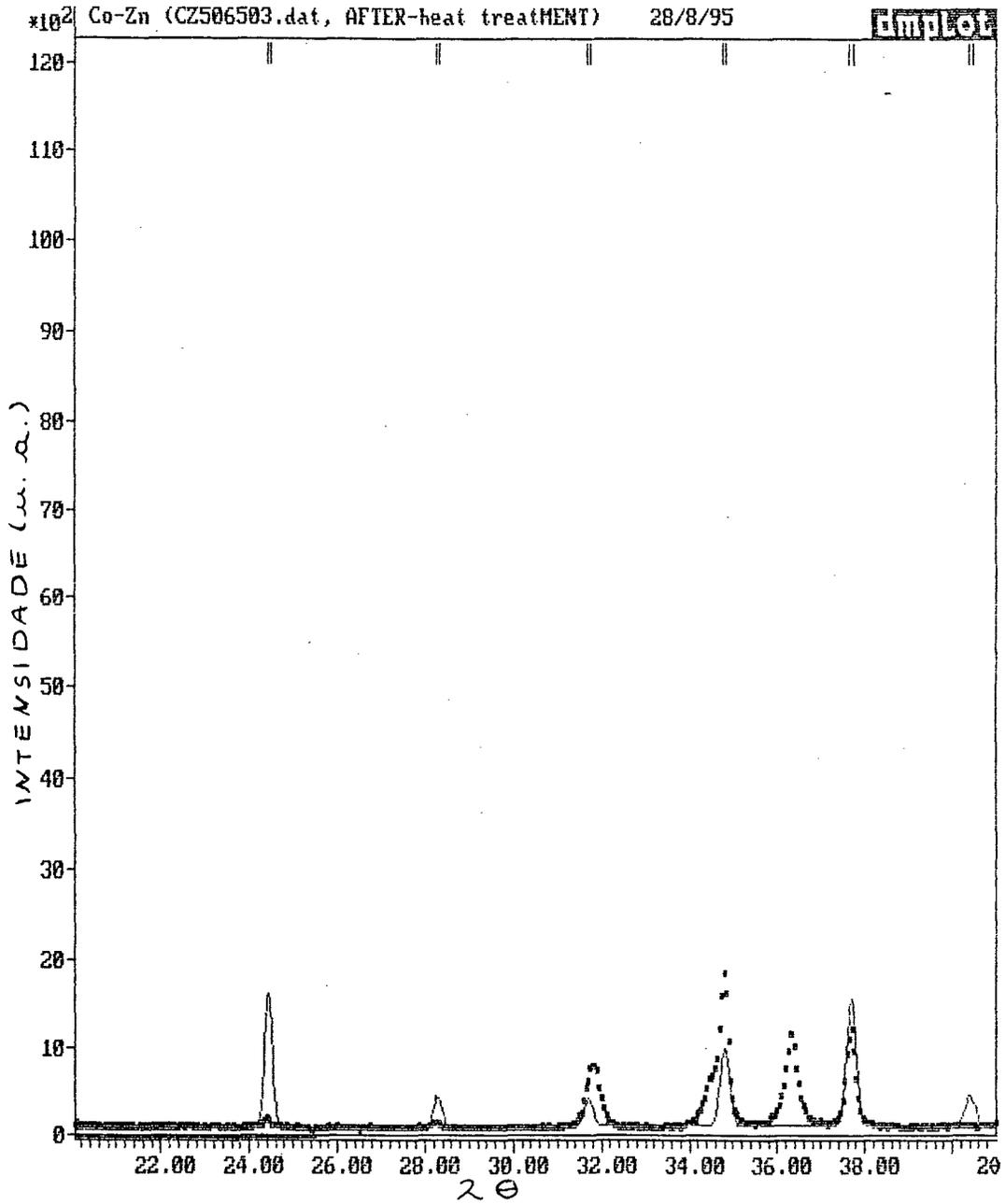


Fig. 7.12.a - Visão ampliada da Fig. 7.11 no intervalo de 20° a 40°.

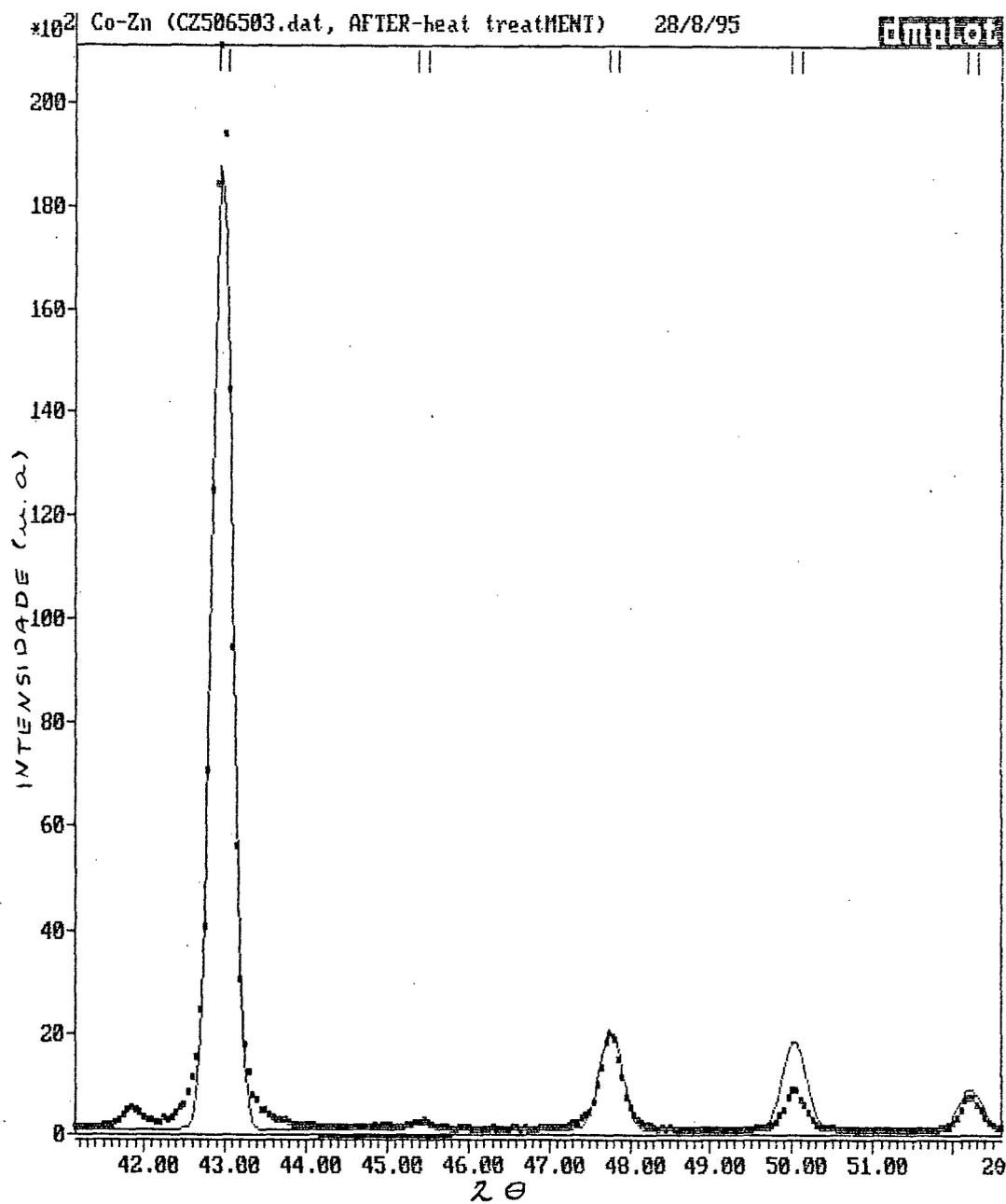


Fig. 7.12.b - Visão ampliada da Fig. 7.11 no intervalo de 40° a 53°.

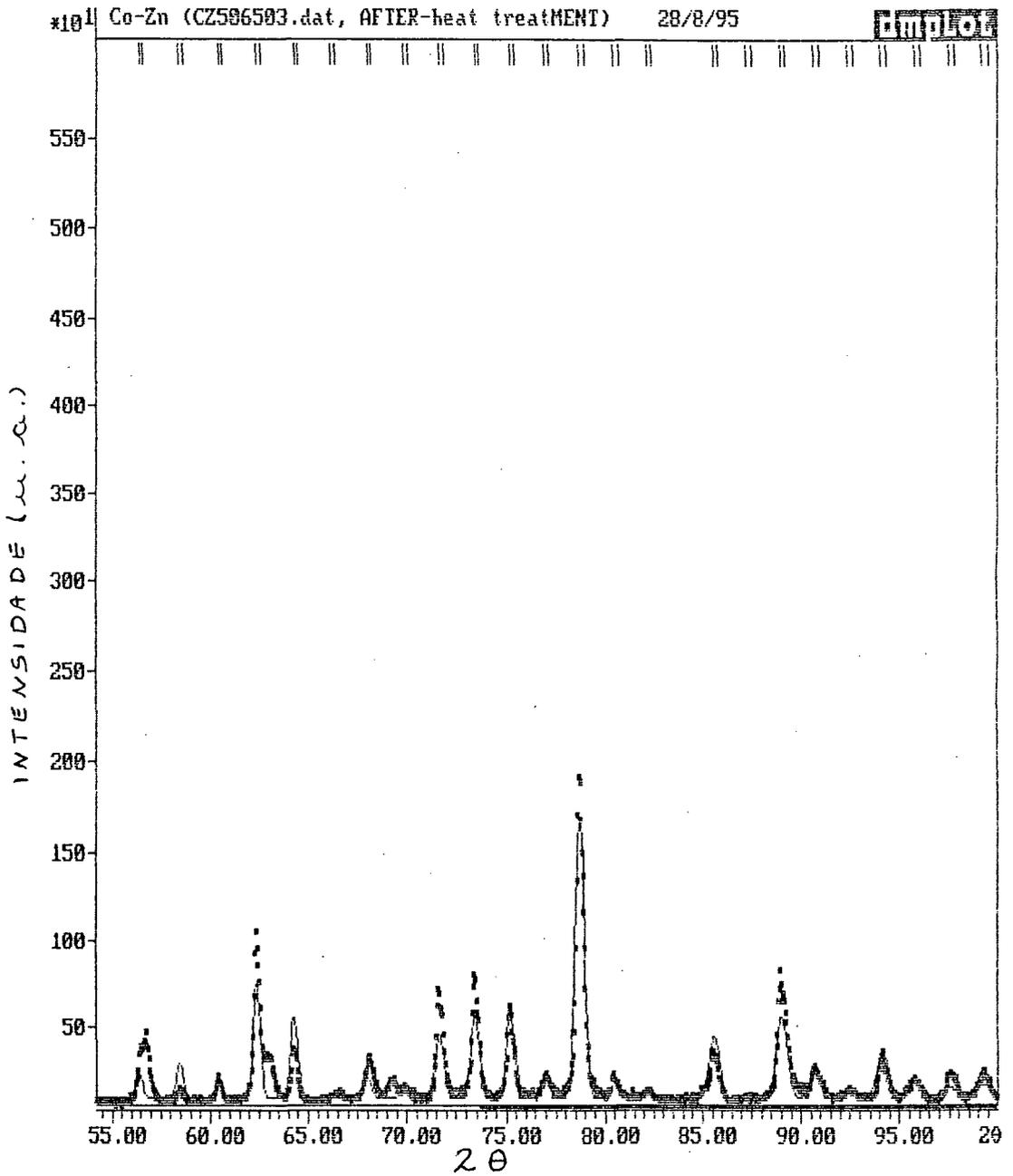


Fig. 7.12.c - Visão ampliada da Fig. 7.11 no intervalo de 55° a 97°.

7.1.6 Crescimento da fase Γ a partir de uma semente nucleada

Recentemente, Niu *et al.*[31] mostraram que as ligas *Al-Fe* e *Al-Fe-Mn* podem ser preparadas através de uma combinação da técnica *MA* com um tratamento térmico. Estes pesquisadores publicaram resultados para as ligas acima, nas quais foi nucleada uma fase usando *MA* e esta fase cresceu com um tratamento térmico em uma temperatura apropriada. Para algumas composições, uma nova moagem foi necessária para atingir a fração volumétrica máxima da fase.

Embasados nesses estudos e, considerando que os grãos em forma de lentilha observados durante toda a moagem apresentavam uma pequena fração volumétrica da fase Γ , conforme pudemos observar no padrão de difração de raios-X mostrado na Fig. 7.6, fizemos um tratamento térmico a 503°C de uma amostra obtida desses grãos, limando-os com uma lima de diamante. A Fig. 7.13.a mostra o padrão de difração de raios-X para esta amostra após o tratamento térmico. Para uma melhor comparação, na Fig. 7.13.b mostramos novamente o padrão medido para a amostra retirada do fundo do container após ser tratada na mesma temperatura. Nesta figura, podemos observar a presença marcante da fase Γ . Picos do cobalto puro são ainda visíveis em torno de 41° e $47,5^{\circ}$. O pico localizado a cerca de $36,5^{\circ}$ parece pertencer ao zinco puro. Este pico vem sendo observado nos padrões de todas as amostras estudadas anteriormente. Uma segunda moagem não foi realizada devido à pequena quantidade de material disponível desta amostra. Porém, o crescimento da fase Γ através do tratamento térmico foi observado para o sistema *Co-Zn*, conforme mostra a Fig. 7.13.a.

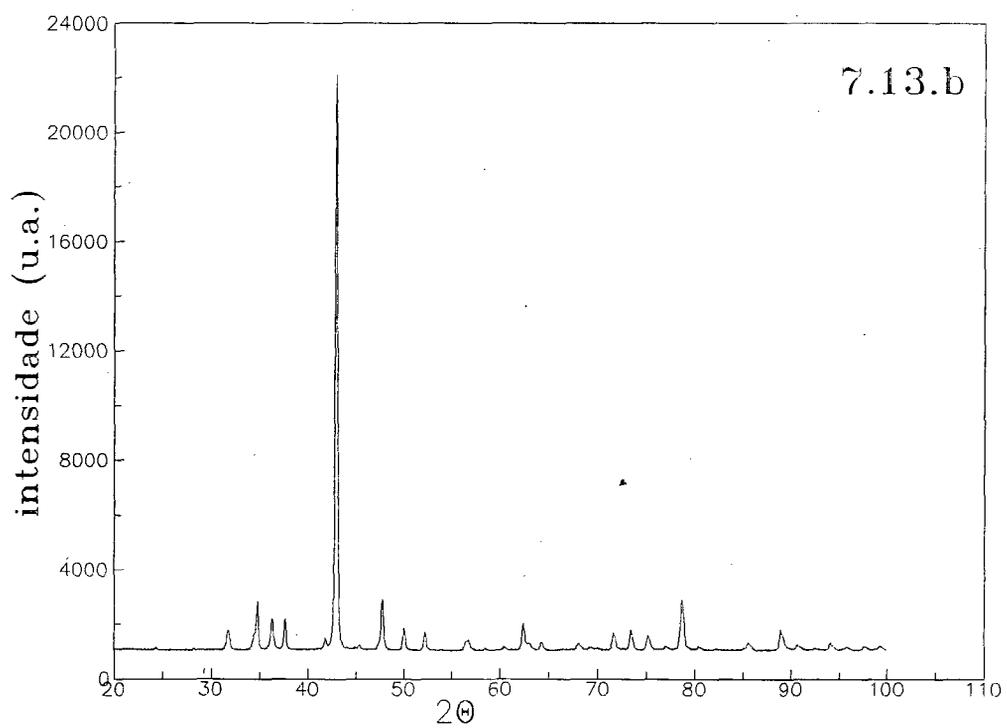
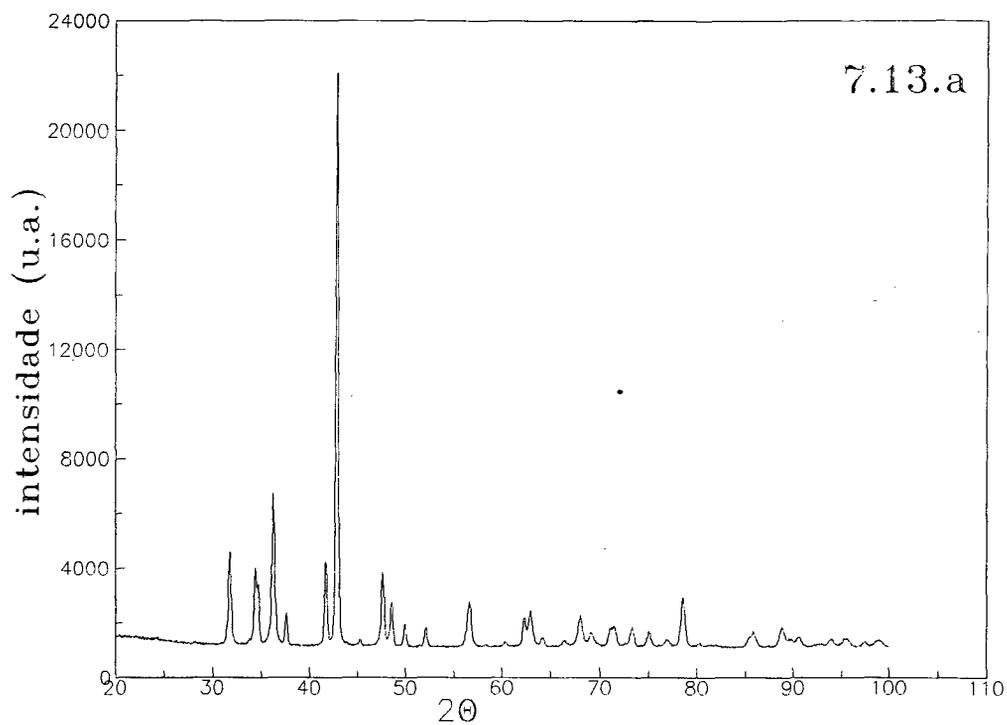


Fig. 7.13.a - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - $503^\circ C$ - grãos.

Fig. 7.13.b - $Co_{20}Zn_{80}$ - 506h - $503^\circ C$ - container.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES

Com base nos experimentos aqui desenvolvidos e nos resultados obtidos neste trabalho, foi possível chegar às conclusões abaixo:

- a utilização da técnica *MA* mostrou ser um processo opcional, simples, eficaz e de baixo custo para a produção de ligas entre elementos com pontos de fusão bastante diferentes, como é o caso do *Ni*, *Co* e *Zn*;
- neste trabalho, as ligas cristalinas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ foram produzidas pela técnica *MA*. Os padrões de difração de raios-X medidos para estas ligas tal como foram produzidas, foram refinados e indexados a uma rede cúbica de corpo centrado (BCC), com parâmetros de rede $a = 8,8998\text{Å}$ e $a = 8,9523\text{Å}$, respectivamente;
- o uso da técnica DSC foi de grande importância no que se refere à cinética de reação, determinando as faixas de temperatura em que ocorre a relaxação estrutural (remoção de defeitos);

- após as ligas $Ni_{20}Zn_{80}$ e $Co_{20}Zn_{80}$ serem tratadas termicamente, seus padrões de difração de raios-X medidos foram novamente refinados e indexados a uma rede cúbica de corpo centrado, com parâmetros de rede $a = 8,9271\text{\AA}$ e $a = 8,9382\text{\AA}$, respectivamente;
- as estruturas cristalinas das ligas produzidas neste trabalho são do tipo cúbica de corpo centrado (BCC), denotada por fase Γ , a qual é isotípica com a fase Γ do latão;
- o método de *Rietveld* para simulação de espectros policristalinos de difração de raios-X foi utilizado para simular padrões da fase Γ presente nos compostos obtidos, a partir de dados da literatura para esta fase. Os resultados estão em excelente acordo com os padrões medidos;
- também foi mostrado que a técnica *MA* pode ser usada opcionalmente para nuclear uma fase em uma mistura e, por meio de um tratamento térmico adequado, aumentar a quantidade desta fase nucleada. Isto foi demonstrado para a fase Γ presente na liga $Co_{20}Zn_{80}$.

Sugerimos para trabalhos futuros o estudo de outros sistemas ainda não investigados por *MA*, ou ainda, os mesmos sistemas por nós estudados, mas varrendo uma faixa de composição variada.

APÊNDICE A

TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E FATOR DE ESTRUTURA

A.1 Técnica de difração de raios-X

Para que se possa compreender as propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, óticas e térmicas dos sólidos, é necessário o conhecimento de sua estrutura cristalina. As técnicas de difração de raios-X e de difração de nêutrons permitem uma observação direta dessas estruturas.

A relação entre a energia ϵ de um fóton de raios-X e seu comprimento de onda λ é dada por:

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

onde h é a constante de Planck. Na prática, é utilizado

$$\lambda = \frac{12,4}{\varepsilon},$$

na qual λ é medido em Angstrom e ε em quiloelétron-Volt.

Para ser possível estudar os cristais, a energia dos fótons deve estar no intervalo entre 10 e 50KeV, pois λ deve ser da ordem de grandeza das dimensões atômicas para que sejam verificados efeitos de interferência. Estas dimensões são da ordem de Angstroms e, portanto, impõe-se o intervalo de energia acima.

A produção de raios-X ocorre quando um feixe de elétrons de alta energia, acelerados por um d.d.p de alguns milhares de volts, atingem um alvo metálico e são bruscamente freados. Ocorre então emissão de fótons para compensar a perda de energia cinética. Estes fótons têm comprimento de onda na faixa dos raios-X. Dependendo do alvo utilizado, o feixe de raios-X apresentará diferentes características. Neste trabalho foi utilizado o alvo de cobre, o qual tem uma emissão predominante num comprimento de onda chamado K_{α} , com $\lambda = 1.5418\text{Å}$.

Apresentamos em seguida uma explicação simples de como os feixes de difração de raios-X nos auxiliam na determinação da estrutura cristalina de um sólido.

Quando se incide um feixe de raios-X sobre um cristal observa-se a formação de figuras de difração num anteparo. Estas figuras possuem regiões de máximos e

mínimos. Como sabemos da ótica, estes máximos surgem quando há interferência construtiva dos feixes difratados e isto só acontece se a diferença de caminho ótico entre eles é igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente.

A Fig. A.1 mostra o desenho esquemático de dois feixes incidindo sobre os planos de um cristal.

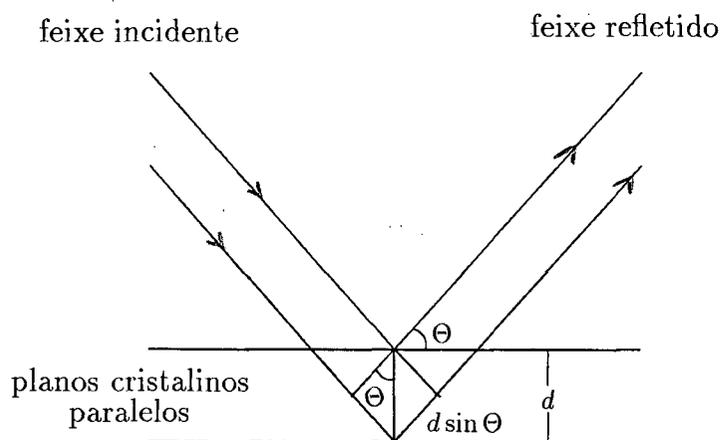


Fig. A.1 - Desenho esquemático para uma reflexão num cristal.

Da figura anterior é fácil notar que a diferença de caminho ótico vale $2d \sin \Theta$, onde d é a distância interplanar e Θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano do cristal. Podemos então escrever a seguinte relação para a ocorrência de um máximo de difração:

$$n\lambda = 2d \sin \Theta, \quad (\text{A.1})$$

a qual recebe o nome de lei de Bragg.

Como os padrões de raios-X nos fornecem os ângulos Θ , podemos calcular as distâncias interplanares correspondentes.

A.2 Fator de estrutura

A.2.1 Amplitude da onda espalhada

A amplitude de espalhamento para um cristal com N células é dada por:

$$a_G = N\mathcal{S}(hkl), \quad (\text{A.2})$$

sendo $\mathcal{S}(hkl)$ a expressão geral para o fator de estrutura da rede, o qual é escrito como:

$$\mathcal{S}(hkl) = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)], \quad (\text{A.3})$$

onde (x_j, y_j, z_j) são as coordenadas do j -ésimo átomo no interior da célula, (hkl) são os índices de Miller e f_j é o fator de forma geométrico do átomo j , o qual depende do número e da distribuição espacial dos elétrons atômicos, do comprimento de onda e do ângulo de espalhamento da radiação. O somatório estende-se sobre todos os átomos da base.

A.2.2 Fator de estrutura para a rede BCC

A base da estrutura BCC referida à célula cúbica possui átomos idênticos para $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ e para $x_2 = y_2 = z_2 = 1/2$. Portanto a relação A.3 é escrita como:

$$\mathcal{S}(hkl) = f\{1 + \exp[-i\pi(h + k + l)]\}. \quad (\text{A.4})$$

O valor de \mathcal{S} se anula quando a exponencial for igual a -1, o que acontece quando seu argumento for igual a $-i\pi$ vezes um número inteiro ímpar.

Portanto,

$$\begin{aligned} S = 0 & \quad \text{quando} \quad h + k + l = \text{inteiro ímpar} \\ S = 2f & \quad \text{quando} \quad h + k + l = \text{inteiro par.} \end{aligned}$$

A intensidade do feixe difratado é dada pelo produto da amplitude da onda espalhada pelo seu complexo conjugado, como segue:

$$I(hkl) = a_G a_G^*. \quad (\text{A.5})$$

Assim, quando a_G for diferente de zero, $I(hkl)$ também o será. A isto corresponderá um pico no padrão de difração de raios-X.

APÊNDICE B

PROGRAMAS

COMPUTACIONAIS

Neste apêndice são apresentados os procedimentos para utilização dos programas *INDEX*, *CELREF* e o mais recente instalado em nosso laboratório para simulação de padrões de difração para materiais policristalinos usando o método de *Rietveld*.

B.1 *INDEX*

O *INDEX* é um programa que calcula as posições angulares (Θ) dos picos permitidos para uma dada rede cristalina, suas respectivas distâncias interplanares, bem como os índices de Miller (*hkl*) correspondentes. Para tanto, é necessário fornecer os seguintes dados de entrada:

- valor do comprimento de onda da radiação utilizada para obtenção do padrão de difração de raios-X;
- região angular, na qual foi obtido o padrão de difração de raios-X;
- tipo de rede cristalina à qual será indexado o padrão de difração de raios-X medido e,
- valores dos parâmetros de rede e os ângulos entre os eixos cristalinos α , β e γ .

A seqüência de passos para a utilização deste programa é a seguinte:

a) seleciona-se um máximo de difração no padrão de difração de raios-X medido. Em geral, escolhemos o pico mais intenso. Calcula-se a distância interplanar correspondente, fazendo uso da lei de Bragg,

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta, \quad (\text{B.1})$$

onde λ representa o comprimento de onda da radiação utilizada, hkl são os índices de Miller para os planos atômicos difratantes e Θ é o semi-ângulo de difração referente ao pico selecionado;

b) assumindo um certo tipo de rede cristalina e partindo de valores de parâmetro de rede arbitrários iniciais, executamos o programa. Procuramos na listagem de saída, o valor da distância interplanar calculada e comparamos com o valor da distância calculada para o pico selecionado no padrão de difração de raios-X. Caso a distância calculada pelo programa seja diferente daquela obtido do padrão, variamos os valores do parâmetro de rede. Este procedimento é repetido até encontrarmos um acordo entre essas distâncias. Quando isto

ocorre, verificamos a coerência destes parâmetros para outros picos do padrão. Também verificamos o acordo entre os semi-ângulos calculados pelo programa com aqueles medidos diretamente no padrão de difração de raios-X. Quando temos a concordância das distâncias e dos semi-ângulos calculados pelo programa com aqueles medidos, os últimos valores dos parâmetros de rede são os que estão mais próximos dos valores reais.

A fim de refinar esses parâmetros de rede usando o programa *CELREF* que é explicado a seguir, devemos anotar os valores dos índices de Miller (hkl) e o valor do semi-ângulo correspondente medido no padrão de difração.

Esta seqüência é enormemente simplificada quando temos informações adicionais a respeito do tipo de rede cristalina e dos parâmetros de rede, como é o caso dos compostos investigados neste trabalho.

B.2 *CELREF*

O programa *CELREF*, através de um ajuste de mínimos quadrados, faz o refinamento do parâmetro de rede inicial, que é fornecido pelo programa anterior. Os dados de entrada necessários são:

- valor do comprimento de onda da radiação utilizada para obtenção do padrão de difração de raios-X;
- tipo de rede cristalina;
- valores dos parâmetros de rede e os ângulos α , β e γ ,

- o conjunto de posições Θ dos picos presentes no padrão de difração, acompanhadas de seus respectivos valores hkl .

Os passos a serem seguidos são:

a) executado o programa, temos como saída, os parâmetros de entrada, os valores de Θ calculados, a diferença entre esses valores calculados e os observados no padrão, além do parâmetro de rede refinado.

b) vamos então fazendo pequenas modificações nos valores de Θ observados, já que existem erros decorrentes de fatores como: leitura, superposição de picos devido ao tamanho de grão, etc. Estas mudanças são feitas até que a coluna que apresenta as diferenças entre o valor de Θ observado e o calculado seja da ordem de milésimos. Quando isto acontecer, teremos o parâmetro de rede refinado para o composto em análise.

c) de posse deste parâmetro de rede final, voltamos ao programa *INDEX* para obter a listagem de todos os picos possíveis para o composto analisado.

B.3 Simulação de padrões de difração para materiais policristalinos usando o método de *Rietveld*

Recentemente, foi instalado em nosso laboratório um pacote de programas para simular padrões de difração de raios-X de materiais policristalinos usando o método de *Rietveld*. Devido à complexidade em se descrever toda a sistemática utilizada para o

fornecimento dos dados de entrada, bem como sua manipulação, não é possível fazer um resumo do mesmo neste apêndice. Por outro lado, os manuais para a utilização deste pacote de programas encontram-se à disposição dos interessados em nosso laboratório.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. S. Koster and J. C. Schoone. *Acta Crystallogr.*, 37B:1905, 1981.
- [2] E. Gaffet, N. Malhouroux, and M. Abdellaoui. Far from Equilibrium Phase Transition Induced by Solid-State Reaction in the Fe-Si System. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995.
- [3] Max Hansen and Kurt Anderko. *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, second edition, January 1985.
- [4] A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, and V. A. Barinov. *Fiz. Metal. Metalloved.*, 52:1184, 1981.
- [5] A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, and V. A. Barinov. *Fiz. Metal. Metalloved.*, 54:935, 1982.
- [6] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, and J. O. Scarbrough. Preparation of Amorphous $Ni_{60}Zr_{40}$ by Mechanical Alloying. *Appl. Phys. Letts.*, 43:1017-1019, 1983.

- [7] R. B. Schwarz and W. L. Johnson. Formation of an Amorphous Alloy by Solid-State Reaction of the Pure Polycrystalline Metals. *Phys. Rev. Letts.*, 51:415–418, May 1983.
- [8] A. R. Miedema and A. K. Niessen. Non-Equilibrium Solid Phases of Metals and Alloys. *Proc Conf. JIMISV*, Kyoto, Japão, March 1988.
- [9] J. M. Poole and J. J. Fischer. Recent Developments in Mechanical Alloying. *Math Tech*, 9(1/2):21–25, 1994.
- [10] A. W. Weeber, H. Bakker, and F. R. de Boer. The Preparation of Amorphous Ni-Zr Powder by Grinding the Crystalline Alloy. *Europhys. Lett.*, 2(6):445–448, 1986.
- [11] C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga, and U. Mizutani. Effect of Ambient Temperature on the MA and MG Processes in Ni-Zr Alloy System. *Japanese Journal of Applied Physics*, 29(3):540–544, March 1990.
- [12] M. S. El-Eskandarany and K. Aoki. Effect of Ball-to-Powder Weigth Ratio on the Amorphization Reaction of $Al_{50}Ta_{50}$ by Ball Milling. *Journal of the Less-Common Metals*, 169:235–244, 1991.
- [13] V. A. P. Rodríguez, E. Baggio-Saitovitch, S. K. Xia, C. Larica, and J. C. de Lima. Mechanical Alloying of Fe and Cr: Structural and Magnetic Studies. *Hyperfine Interactions*, 69:721–724, 1991.
- [14] D. R. Maurice and T. H. Courtney. *Metall. Trans. A.*, 21A:289, 1990.
- [15] N. Burgio, A. Lasonna, M. Magini, S. Martelli, and F. Padella. *Il Nuovo Cimento*, 13:459, 1991.

- [16] M. Magini. *Mater. Sci. For.*, 121:88–90, 1992.
- [17] H. Hachimoto and R. Watanabe. *Mater. Trans. JIM*, 31:219, 1990.
- [18] M. Abdellaoui and E. Gaffet. The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill: Mathematical Treatment. *Acta Metall. Mater.*, 43(3):1087–1098, 1995.
- [19] E. Gaffet and L. Yousfi. *Mater. Sci. Forum*, 51:88–90, 1992.
- [20] J.S. Benjamin. *Metall. Trans.*, 1:2943, 1970.
- [21] G.H. Gessinger. *Powder Metallurgy of Superalloys*. Butterworths, 1984.
- [22] C.C. Koch. *Processing of Metals and Alloys*, volume 15 of *Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment*, page 193. R. W. Canh, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, F. R. Germany, 1991.
- [23] C.C. Koch. *Processing of Metals and Alloys. Ann. Rev. Mater. Sci.*, 19:121, 1989.
- [24] C. Suryanarayana and F.H. Froes. *Proceedings da Conferência Internacional sobre Mechanical Alloying*, Kyoto, Japão, 1991.
- [25] P.S. Gilman and J.S. Benjamin. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 13:279, 1983.
- [26] C. Suryanarayana, Guo-Hao Chen, and F.H. Froes. Milling Maps for Phase Identification during Mechanical Alloying. *Scripta Metall. et Materialia*, 26:1727–1732, 1992.
- [27] E. C. Borba. *Fabricação e Caracterização das Ligas Binárias Fe₂₀Al₈₀ e Fe₂₅Zn₇₅ pelo Método Mechanical Alloying*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Janeiro de 1994.

- [28] C. Kittel. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois, fifth edition, January 1994.
- [29] A. Johansson, H. Ljung, and S. Westman. X-Ray and Neutron Diffraction Studies on Γ -Ni, Zn and Γ -Fe, Zn. *Acta Chem. Scand.*, 22(9):2743, 1968.
- [30] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, 2:65, 1969.
- [31] X. P. Niu, A. Mulaba-Bafubiandi, L. Froyen, L. Delaey, and C. Peytour. Mössbauer Study of Phase Formation in Mechanically Alloyed Al-Fe and Al-Fe-Mn Powders. *Scripta Metallurgica et. Materialia*, 31(9):1157–1162, 1994.