

Universidade Federal de Santa Catarina

Curso de Pós-Graduação em Física

# ESTUDO DAS LIGAS INTERMETÁLICAS

$\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  E  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$

## NANOESTRUTURADAS PREPARADAS

## POR MECHANICAL ALLOYING

Dissertação

Submetida ao Curso de Pós-Graduação em Física da

Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção de grau de

**MESTRE EM FÍSICA**

José dos Passos Fernandes

Florianópolis, março de 1998.

▷ 48817

**ESTUDO DAS LIGAS INTERMETÁLICAS  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$   
NANOESTRUTURADAS PREPARADAS POR  
MECHANICAL ALLOYING**

José dos Passos Fernandes

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

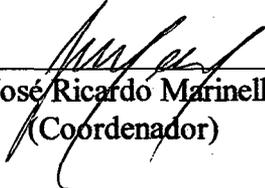
**MESTRE EM FÍSICA**

especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo Programa de  
Pós-Graduação.



---

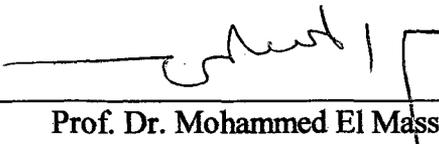
Prof. Dr. João Cardoso de Lima - UFSC  
(Orientador)



---

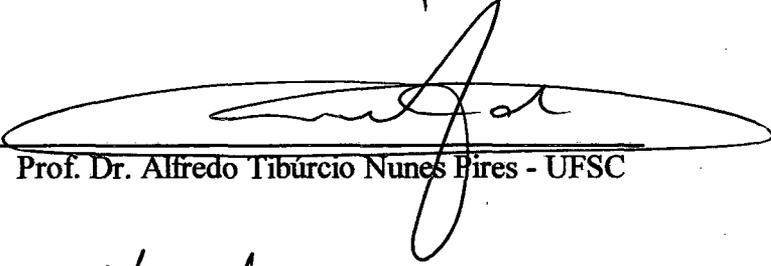
Prof. Dr. José Ricardo Marinelli - UFSC  
(Coordenador)

Banca examinadora



---

Prof. Dr. Mohammed El Massalami - UFRJ



---

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires - UFSC



---

Prof. Dr. Vitor Hugo Ferreira dos Santos - UFSC

À minha esposa Vivi e à minha filha Daphne

# ***SUMÁRIO***

AGRADECIMENTOS.....	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 - Referência Bibliográfica.....	16
<b>2 MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E A TÉCNICA MECHANICAL ALLOYING</b>	<b>17</b>
2.1 - Referência Bibliográfica.....	21
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>22</b>
3.1 - Equipamentos.....	23
3.2 - Liga $Cu_{33}Al_{67}$ .....	23
3.3 - Liga $Fe_{33}Sn_{67}$ .....	24
<b>4 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA <math>Cu_{33}Al_{67}</math> NANOESTRUTURADA</b>	<b>25</b>
4.1 - Resultados e discussões.....	26
4.1.1- Amostra como coletada.....	26
4.1.2 - Simulação do padrão de difração da amostra como coletada.....	35
4.1.3 - Caracterização térmica.....	39
4.1.4 - Tratamento térmico.....	39
4.1.5 - Simulação das fases presentes no padrão de difração da amostra tratada...46	
4.1.4.1 - Fase tetragonal C16.....	46
4.1.4.2 - Fase f.c.c. do alumínio.....	49
4.1.4.3 - Fase tetragonal e fase f.c.c. do alumínio.....	49
4.1.6 - Identificação da terceira fase presente no padrão de difração da amostra tratada.....	52
4.2- Referência bibliográfica.....	54
<b>5 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA <math>Fe_{33}Sn_{67}</math> NANOESTRUTURADA</b>	<b>55</b>
5.1 - Resultados e discussões.....	56
5.1.1 - Amostra como coletada.....	56
5.1.2 - Simulação do padrão de difração da amostra como coletada.....	63
5.1.3 - Caracterização térmica.....	65
5.1.4 - Tratamento térmico e análise da amostra tratada.....	66

5.1.5 - Simulação da fase tetragonal C16 nanoestruturada presente no padrão de difração da amostra tratada .....	69
5.2 - Referência bibliográfica.....	71

## **6 CONCLUSÕES**

**72**

# ***AGRADECIMENTOS***

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

Ao Prof. Dr Victor Hugo Ferreira dos Santos pelos ensinamentos transmitidos e pela medida de DSC.

Ao Prof. Tarcísio A. Grandi pelos vários auxílios durante a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Química da UFSC pelas medidas de DSC.

Ao técnico Sr. José Otelo Machado do Instituto de Física da UFRGS pelas medidas de difração de raio-x.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante este trabalho.

Aos professores do Curso de Pós – Graduação em Física da UFSC pelos ensinamentos transmitidos durante todo curso.

Às secretárias Sônia e Telma.

Aos meus colegas de curso pela amizade e pelo apoio durante a execução deste trabalho.

À minha família pela compreensão.

## ***RESUMO***

Este trabalho é parte de um amplo projeto de pesquisa sobre materiais nanoestruturados fabricados por Mechanical Alloying que o Grupo de Física do Estado Sólido da UFSC vem realizando. As ligas  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  e  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  possuem grande importância tecnológica. Devido as elevadas diferenças nos pontos de fusão dos elementos químicos, a obtenção destas ligas pelas técnicas convencionais apresentam grandes dificuldades, sendo estas superadas quando a técnica Mechanical Alloying é utilizada para a fabricação das mesmas.

As técnicas de difração de raios-x e calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram usadas no estudo das propriedades estruturais destas ligas. Os difratogramas de difração de raios-x da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  tal como coletada e tratada termicamente foram indexados a uma rede tetragonal denominada de fase  $\Theta$ , com parâmetros de rede  $a = b = 6,5234 \text{ \AA}$  e  $c = 5,3373 \text{ \AA}$  e,  $a = b = 6,5369 \text{ \AA}$  e  $c = 5,3328 \text{ \AA}$ , respectivamente. O tamanho médio encontrados para os cristalitos foram  $L = 164 \text{ \AA}$  e  $L = 297 \text{ \AA}$ , respectivamente. Os padrões de difração de raios-x da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  tal como foi coletada e tratada termicamente foram indexados a uma rede tetragonal denominada de fase  $\Theta$ , com parâmetros de rede  $a = b = 6,0636 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8848 \text{ \AA}$  e,  $a = b = 6,0547 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8719 \text{ \AA}$ , respectivamente e a uma rede cúbica de face centrada (alumínio) com parâmetros de rede  $a = 4,0994 \text{ \AA}$  e  $a = 4,0993 \text{ \AA}$ , respectivamente. O tamanho médio calculados para os cristalitos da fase tetragonal foram  $L = 80 \text{ \AA}$  e  $L = 358 \text{ \AA}$  e, para a rede f.c.c. foram  $L = 109 \text{ \AA}$  e  $L = 360 \text{ \AA}$ . O tratamento térmico precipitou uma nova fase na liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , sendo esta, possivelmente, monoclinica com o tamanho médio dos cristalitos em torno de  $L = 294 \text{ \AA}$ . Portanto, neste trabalho, obtemos ligas com uma estrutura nanométrica.

O programa DBWS, utilizado para simular padrões de difração de raios-x, confirmou a presença da fase tetragonal nestas ligas e de alumínio metálico na liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  nanoestruturada.

# ***ABSTRACT***

This work is part of a broader research project on nanostructured materials manufactured through Mechanical Alloying which the Solid State Physic Group at UFSC (Federal University of Santa Catarina) has been developing. The  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  and  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  alloys have great technological importance. Due to the dire differences of the melting points of each chemical element, the referred alloys would hardly be obtained through the conventional techniques. This obstacle was overcome by using the Mechanical Alloying technique.

For the study of the structural properties of these alloys, we used techniques such as the x-ray diffractions and the differential scanning calorimetry. The x-ray diffraction of the  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$ , as it was collected and thermally treated were indexed to a tetragonal lattice named  $\Theta$  phase with parameters the lattice  $a = b = 6.5234 \text{ \AA}$  and  $c = 5.3373 \text{ \AA}$  and  $a = b = 6.5369 \text{ \AA}$  and  $c = 5.3328 \text{ \AA}$ . The average size found for the crystallites were  $L = 164 \text{ \AA}$  and  $L = 297 \text{ \AA}$ , respectively. The x-ray diffraction patterns of the  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  alloy, as it was collected and thermally treated were indexed to a tetragonal lattice named  $\Theta$  phase, with parameters the lattice  $a = b = 6.0636 \text{ \AA}$  e  $c = 4.8848 \text{ \AA}$  and  $a = b = 6.0547 \text{ \AA}$  and  $c = 4.8719 \text{ \AA}$ , and to a face-centered cubic lattice (aluminium) with parameters de lattice  $a = 4.0994 \text{ \AA}$  and  $a = 4.0993 \text{ \AA}$ , respectively. The average size calculated for the crystallites of the tetragonal phase were  $L = 80 \text{ \AA}$  and  $L = 358 \text{ \AA}$  and, for the f.c.c. lattice,  $L = 109 \text{ \AA}$  and  $L = 360 \text{ \AA}$ . The thermal treatment precipitated a new phase in the  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  alloy, being this one, possibly, monoclinic with average size of the crystallites about  $L = 294 \text{ \AA}$ . Therefore, in this work, we got alloys with nanometric structure.

The DBWS programs, used to simulate x-ray diffraction patterns confirmed the presence of the presence of the tetragonal phase in these alloys and the presence of metallic aluminium in the  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  nanostructured alloy.

# ***CAPÍTULO 1***

## ***INTRODUÇÃO***

Desde 1992, ano da criação do laboratório de Preparação de Materiais Fora do Equilíbrio, teve início a implementação de um amplo projeto de preparação de materiais nanoestruturados e nanovidros semicondutores usando as técnicas Mechanical Milling (MM), Mechanical Alloying (MA) e Mechanical Grinding (MG). Nesta tese, somente a técnica MA foi usada. As diferenças entre essas três técnicas são dadas a seguir.

**Mechanical Milling:** Este termo é usado para caracterizar a moagem mecânica de um único elemento puro, em um moinho de bolas de alta energia, visando a obtenção deste elemento com uma estrutura nanométrica ou a sua amorfização.

**Mechanical Alloying:** Este termo é usado para caracterizar a obtenção de uma liga intermetálica, semicondutora ou cerâmica, nas fases cristalina ou amorfa, partindo da moagem mecânica da mistura composicional de pós de elementos puros, em um moinho de bolas de alta energia. Os materiais resultantes deste procedimento possuem uma estrutura nanométrica. No caso de obtenção de materiais na fase amorfa, estes são conhecidos como nanovidros.

**Mechanical Grinding:** Este termo é usado para caracterizar a moagem mecânica de uma liga intermetálica, semicondutora ou cerâmica, em um moinho de bolas de alta energia, visando a obtenção desta liga na fase amorfa (nanovidro) ou somente de uma estrutura nanométrica.

Do ponto de vista fundamental, as técnicas MM e MG diferem substancialmente da técnica MA, uma vez que as mudanças de fases ocorrendo pelo uso de MM e MG ocorrem pela incorporação de defeitos na rede cristalina do elemento puro ou da liga. Desta forma, MM e MG podem ser vistas como um processo do tipo **up-hill**, isto é, um processo em que a energia livre aumenta com a incorporação de defeitos na rede cristalina. Por outro lado, MA consiste em introduzir defeitos ou deformações nas redes cristalinas dos elementos constituindo a mistura composicional inicial (processo **up-hill**) e, a fim de minimizar a energia livre da mistura, novas ligações químicas se formam (processo **down-hill**), produzindo desta forma um composto que pode ter uma fase monocristalina ou amorfa (nanovidro).

Do ponto de vista tecnológico e, em particular na área de Ciência dos Materiais, ligas comercialmente importantes estão sendo fabricadas de maneira muito mais simples por MA, porém com uma nanoestrutura, o que possibilita mudanças em suas propriedades, as quais já são bem conhecidas e, conseqüentemente, surgem a possibilidade de novas aplicações para essas ligas. Tendo em vista as peculiaridades desta nova técnica, novas fases tanto cristalinas como amorfas e soluções sólidas têm sido descobertas. MA têm sido aplicada com sucesso para preparar ligas cujos constituintes apresentam uma grande diferença entre seus pontos de fusão.

Dentre os vários objetivos deste projeto em materiais nanoestruturados fabricados por Mechanical Alloying, encontra-se o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para aplicações em meios corrosivos e oxidantes, materiais nanoestruturados de baixa densidade para aplicações estruturais, materiais nanoestruturados semicondutores e nanovidros, além da formação de recursos humanos

nesta área de conhecimento. Na área de materiais nanoestruturados para aplicações em meios corrosivos e oxidantes, já foram produzidas e caracterizadas as ligas  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  [1],  $\text{Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$  [2],  $\text{Co}_{20}\text{Zn}_{80}$  [2],  $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$  [3],  $\text{Ag}_{31}\text{Cd}_{69}$  [3]. Na área de materiais nanoestruturados semicondutores, o sistema Se-Zn e Ge-Se estão sendo estudados e, na área de materiais nanoestruturados de baixa densidade para aplicações estruturais foi estudado o nanovidro  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  [1] e agora nesta tese, as ligas  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  e  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$ , uma vez que estas ligas nunca foram produzidas com uma estrutura nanométrica e suas preparações por técnica convencionais apresenta dificuldades devido a grande diferença entre os pontos de fusão dos elementos Cu (1083 °C), Al (660 °C), Fe (1536 °C) e Sn (232 °C). A Tabela 1 [4] mostra algumas ligas já preparadas por MA e caracterizadas por diversas técnicas, enquanto a Tabela 2 [5] apresenta uma relação de compostos possuindo estrutura cristalina do tipo  $\text{CuAl}_2$  (C16). Nesta tese, as técnicas de Difração de Raios-x e de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram usadas para caracterizar as duas ligas produzidas.

Tabela 1.1 - Sistemas investigados através da técnica Mechanical Alloying.

Elsevier Science B.V., Box 348, 1000 BR Amsterdam, The Netherlands Journal of Alloys and Compounds		ALL CORRESPONDENCE CONCERNING THIS PAPER REFER TO THESE ELCOMs	
AUTHOR	EDITOR	MASTER COPY	PAGE
ELCOMs	CORRECTION	Vol. No.	pp.
Only typographical correction will be accepted at this stage.			<b>ELCOM2 JALNEW7210</b> 09-75-97 15:50-13

2

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

TABLE 1. Overview of the alloy systems on which the mechanical processes have been performed  
 T1, Mechanical solutives: A stirrer, C combination, CR cold rolling, G grinding, P planetary, SBM special ball milling apparatus, SM Spex mill, V vibrating  
 T2, Ball material: St steel, Si<sup>o</sup> steel or CW, Si<sup>o</sup> steel and/or CuBe, Aga Agate, Cor ceramic  
 T3, Vial material (see T2)  
 T4, Protective atmosphere: Ar, argon, Ar<sup>o</sup>, argon and/or air, Ar<sup>o</sup>, argon and/or N<sub>2</sub>, Vac vacuum.  
 T5, Balls-to-powder ratio or powder weight (in grams).  
 T6, Initial state, the subscript denote nominal atomic percentages of the respective components: EP elemental foil, EP intermetallic powder, ICM intermetallic compound mixture, A-B<sup>o</sup> system exhibiting a positive heat of mixing.  
 T7, Investigated parameters: Δt milling duration, E shock energy, v shock frequency, E<sub>v</sub> coupled energy and frequency.  
 T8, Investigated composition range: cryt crystalline, am amorphous.  
 T9, End-product state: ms metastable, ESS extended solid solution, am amorphous phase, cryt crystalline phase, N-cryt nanocrystalline phase.  
 T10, Investigation methods: XRD X-ray diffraction, DSC differential scanning calorimetry, SEM scanning electron microscopy, TEM transmission electron microscopy, Mössb Mossbauer spectroscopy, TOA thermogravimetric analysis, EDX energy-dispersive X-ray analysis, EM electron microscopy, Mech, Magn, BSM, ultrason, NeutroXAS, 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 <sup>o</sup>	6	EP	Δt	Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am (72 h)	XRD, DSC	8
Al-La	V	ISI(60)	CW	Ar	-	M	Δt	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	β-La+Ag	XRD	9, 10
Ag-Fe <sup>o</sup>	P	St	St	Ar	90	EP	-	Ag-56.3Fe	P.c.c. Ag(Fe)+b.c.c. Fe(Ag) (600 h)	XRD, SEM, TEM, Mössb XRD, DTA, TGA	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	-	Ag <sub>2</sub>	Ar	-	-	-	Hydrated alumina	Quasi	XRD, DSC	13, 14
Al-Cu	P	St	St	Ar	15	EP	Δt	(15-25)Cu +(10-20)Mo	Cu + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SEM-EDX	15
Al-CuO	SM	3Si(8g)	St	Ar	3	EP	-	Al+CuO	N-cryt (180 h)	XRD, TEM, Mössb	16
Al-Fe	P	6Si(20)	St	-	10	EP	-	40 < Al < 50 50 < Al < 80 80 < Al < 90	Am (180 h)	-	-
Al-Fe	-	-	-	Ar	90	EP	-	Fe < 10	N-cryt (180 h)	XRD, DSC, TEM, Mössb	17
Al-Fe	CR	Si	Si	Ar	90	EP	Δt	17 < Fe < 33 Fe = 20, 24.4, 33 Al = 75.5, 80	Am (454 h)	XRD, DSC, TEM, Mössb	17
Al-Fe-Ti	P	-	-	-	-	EP	-	Al-40Fe-4Ti	Am (180 h)	XRD, DSC, EM, Mössb	11, 18
Al-FeO	P	Si	Si	-	4	EP	Δt	AlFe65+0.5% AlFe31% AlMg4.2%	Am (60 h)	XRD, TEM, Mössb	11
Al-Mo	P	-	-	-	-	EP	-	Al <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> > 70 at.% Al	Am+Oxyt Cryt	XRD, SEM, TEM Hardness, DSC, TEM	19
Al-Nb	P	-	-	-	-	EP	-	Al <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub>	Mg N-cryt b.c.c. (200 h)	XRD	20
Al-Nb	P	Si	Si	Ar	10	ICM EP	-	-	-	XRD, DSC, TEM	Zdujic 21
Al-Nb	P	Si	Si	Ar	10	ICM EP	-	-	-	XRD	22, 23

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

3

Al-Ni	SM	-	Si	Ar	-	EP	IC	Al <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> Ni <sub>3</sub> Al	IC AlNi (30 h) Am + Cryst (50 h)	XRD, DSC XRD, DSC, TEM, Hardness	24, 25, 26
Al-Fe	P	-	Ag <sub>2</sub> Si	Ar He	-	Ox/M EP	Ar	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Fe <sub>16</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ anneal) N-cryt AlPd > 66 h	XRD, DTA, XRD, DSC	12, 27
Al-Pd	SBM	-	Si	Ar	-	EP	Ar	Al <sub>3</sub> Pd <sub>16</sub>	Am (130 Passes)	XRD, DSC, SEM	28
Al-Pt	CW	4Si	Si	Ar	-	IC	Ar	Al <sub>3</sub> Pt <sub>16</sub>	Cryt (32 TBM)	XRD, DSC, TEM	29, 30
Al-Ru	SM	Si(14-19)	Si	Ar	10θ	EP	Ar	10 < Al < 70	Am (300 h)	XRD, DTA, SEM	31, 32
Al-Ta	RM	-	Si	Ar	-	EP	Ar	75 < Al < 90	Am + Cryst Al (300 h) Am (9 h)	XRD, DSC	24, 33, 34
Al-Ti	SM	-	Si*	Ar	-	EP	Ar	Al <sub>3</sub> Ti <sub>16</sub>	Cryt Al(Ti) (21 h)	XRD, DSC	35
Al-Ti	P	Si	Si	Ar	θ	EP	Ar	Al <sub>3</sub> Ti <sub>16</sub>	Am (150 h)	SEM, TEM, Mech	36
Al-Ti	-	-	-	-	-	EP	Ar	12.5 < Ti < 26	Low E <sub>r</sub> Am + Cryst	SEM, TEM, Mech	37
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	7.5 < wt% Ti < 15	High E <sub>r</sub> Am → 1 - C <sub>0</sub> B	XRD, DSC, TEM	38
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	Al < 15	Am	XRD, DSC, TEM	9, 10, 39
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	Al < 15	Cryt BSS (Zr)	XRD, DSC, SEM, TEM	40
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	Al < 15	Am + N-cryt	XRD, DSC, TEM	41
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	42
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	43
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	44
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	45
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	46
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	47
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	48
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	49
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	50
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	51
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	52
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	53
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	54
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	55
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	56
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	57
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	58
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	59
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	60
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	61
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	62
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	63
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	64
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	65
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	66
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	67
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	68
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	69
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	70
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	71
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	72
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	73
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	74
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	75
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	76
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	77
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	78
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	79
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	80
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	81
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	82
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	83
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	84
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	85
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	86
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	87
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	88
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	89
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	90
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	91
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	92
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	93
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	94
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	95
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	96
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	97
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	98
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	99
Al-Zr	SM	-	-	-	-	EP	Ar	BMC AlGa	Am	XRD, DSC, TEM	100

(continued)

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

TABLE 1. (continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
C-W	SDM										
Cd-Tc	P	Si(15)	Si	Ar	-	EP	-	C=30 C=50 CMT	N-crysl Am+N-crysl Crysl	XRD, DSC, SEM, TEM	44 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<O <sub>4</sub> Co<O <sub>5</sub>	Am+crysl	XRD Magn	56 57
Co-Lu	V	Si(60)	CW	Ar	-	ICM	Ar	Co<O <sub>5</sub> Co<O <sub>6</sub>	Am+crysl Co+P-La ESS Co(40% Mn) ESS Mn(90% Co)	XRD XRD, DSC, Magn	9, 10 45
Co-Nb	A	Si	Si	-	-	EP	-	Co < 85 Co > 85	Am (> 40 h) Crysl (> 40 h)	XRD, DSC, DSCM, Magn	38
Co-Nb	P	Si(13)	Si	Ar	10	EP	Ar	20 < Co < 85 10 < Co < 95	Am 30 < Co < 85 (20 h) Am 35 < Co < 85 (100 h)	XRD, DSC XRD, DSC, DTA	59 60
Co-Nb	A	Si	Si	Ar	-	EP	-	Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> 5 < Zr < 13 13 < Zr < 23	Am	XRD, DSC	61, 62
Co-NbZr	P	-	-	Ar	-	ICM	Ar	Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am Am+crysl	XRD, DSC	63
Co-NbZr + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	S	Si	Ar	-	-	-	Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am+crysl Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Am (Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> ) Am (Co <sub>10</sub> Nb <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> ) Am+crysl Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XRD, Magn XRD, Magn	62 62
Co-NiZr	A	Si	Si	Ar	-	EP	-	(Co <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> ) (Co <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>5</sub> ) Co <sub>10</sub> Si <sub>10</sub>	Am+crysl Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Am (-70 °C, 12 h) Crysl (RT, 14 h)	XRD, Magn XRD, Ultrason	62 64
Co-Sn	SM	Si	Si	Ar*	5.6	EP	-	Co <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> Co <sub>10</sub> Si <sub>10</sub> Co < 80	Am (64 h) Am (30 h) Am (> 40 h)	XRD XRD, DSC, Magn XRD, DSC	65 66 58
Co-Ti	G	Si	Si	N <sub>2</sub>	-	EP	Ar	Co <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub> Co <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub> Co < 80	Crysl Am Co <sub>10</sub> Ti <sub>10</sub> ESS V(40% Co)	XRD, DSC	67
Co-Ti + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SM	Si	Si	Ar	10	ICM	-	40 < Co < 67 67 < Co	Am ESS Co (33 V)	XRD, DSC	55
Co-V	P	-	-	Ar	-	EP	-	Co <sub>10</sub> Y YCo <sub>10</sub> Y <sub>10</sub> YCo <sub>10</sub> Y <sub>10</sub>	Am (300 h) Am+crysl (30 h) Am+ESS Zr(4% Co)	EXAFS, Magn XRD, Measb	51 1
Co-Y	P	2Si(14+19)	Si	Ar	-	IC	Ar	27 < Co < 91	Am	XRD	55
Co-Y CW	P	CW	CW	-	-	EP	-	92 < Co Co <sub>10</sub> Zr <sub>10</sub> 75 < Co < 90	Am+ESS Co(8% Zr) Am (20 h) Am (< 40 h)	XRD, DSC, Magn XRD, DSC	68, 69 58, 70-72
Co-Zr	P	-	-	-	-	EP	-	Co=95	Crysl		

AUTHOR	EDITOR	MANUSCRIPT	PPAGE
REVIEWS	CORRECTION	Vol.	No.

ELCOM2 JALNEW7210

09-25-92 15:50:13

Only typographical correction will be accepted at this stage.

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

5

Cu-Zr	Q	Si	Si	Si	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Zr <sub>11</sub>	Am	XRD, DSC	73
Cu-Cu	P	-	-	-	Ar	-	EP	-	Cu + 5vol.%Cr	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-Cu	V	Si	Si	Si	Ar**	-	EP	-	30 < Cu < 70	N <sub>2</sub> , Grain refinement and amorphisation	XRD, TEM	75
Cu-Nb	P	-	-	-	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Nb <sub>15</sub>	Cu/Nb (15 h) → Am (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
Cu-Nb	P	-	-	-	Ar	4	EP	-	25 < Cr < 80	Am 55 < Cr < 70 (100 h)	XRD, DSC, DTA	40
Cu-Si	P	-	-	-	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Si <sub>15</sub>	Cyst C2Si <sub>15</sub> (60 h)	XRD, SEM, TEM	60
Cu-Ti	P	Si	Si	Si	Ar	13	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am + cyst (30 h)	XRD, Magn	66
Cu-Ti	SM	Si	Si	Si	Ar	10	ICM	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am + cyst	XRD, DSC, TEM, SEM	67
Cu-Zr	V	Si(10)	Si	Si	Ar	13	EP	-	Cu <sub>2</sub> Zr <sub>16</sub>	F.c.c. Zr + Cr	XRD	10
Cu-Zr	P	-	-	-	Ar	13	EP	-	Cu <sub>2</sub> Zr <sub>16</sub>	Am + cyst (20 h)	XRD	69
Cu-Er	CR	Si	Si	Si	Ar	13	EP	-	Cu <sub>2</sub> Er <sub>16</sub>	Am	XRD, DSC	76
Cu-Er	SM	Si	Si	Si	Ar	-	EP	-	Cu <sub>2</sub> Er <sub>16</sub>	N-cyst (24 h)	XRD, DSC, TEM	29
Cu-Hf	P	Si	Si	Si	Ar	-	EP	-	30 < Cu < 70	Am	XRD, DSC	77
Cu-Nb	P	Si	Si	Si	Ar	4	EP	-	Cu + 3vol.%Mo	Cyst (12 h)	XRD, SEM, Mech	74
Cu-Nb	P	Si	Si	Si	Ar	4	EP	-	Cu + 3vol.%Mo	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM	74
Cu-Nb	R	WC(10)	WC	WC	Ar	50	EP	-	Cu - 5, 50	Cyst (> 100 h)	XRD, DSC, DTA	60
CuNb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	R	WC(10)	WC	WC	Ar	50	EP	-	Cu <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Am (24 h)	XRD, TEM	78
CuNb <sub>2</sub> Si	R	WC(10)	WC	WC	Ar	50	EP	-	Cu <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> Si <sub>16</sub>	Am (24 h)	XRD, TEM	78
CuNb <sub>2</sub> S <sub>16</sub>	R	WC(10)	WC	WC	Ar	50	EP	-	Cu <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> S <sub>16</sub>	F.c.c. → Am (24 h)	XRD, TEM	78
CuNiTi	P	3CW(15)	CW	CW	-	10	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ni <sub>16</sub> Ti <sub>16</sub>	Am + 20	XRD, TEM	79
Cu-Ru	SM	Si	Si	Si	Ar	-	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ru <sub>16</sub>	Am + cyst	XRD, DSC	24
Cu-Ti*	P	Si(11)**	Si**	Si	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Cubic (92 h)	XRD, DTA, SEM	80
Cu-Ti*	V	CB(10)	CB	Ar	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Cubic + MS(?) (130 h)	XRD, DTA, SEM	80
Cu-Ti*	P	Si	Si	Si	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am (Δt > 100 h)	XRD, Neutrons, XAFS	43
Cu-Ti*	P	CB(10)	CB	Ar	Ar	4	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-Ti*	SM	-	CB	Ar	Ar	7	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am (120 h)	XRD, DSC, EXAFS	81
Cu-Ti	P	-	Si	Si	Ar	-	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am (29 h)	XRD, DSC	24, 82, 83
Cu-Ti	SM	Si	Si	Si	Ar	13	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	F.c.c. Cu(Ti) (28 h)	Mech	66
Cu-Ti	P	Si	Si	Si	Ar	10	ICM	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am (30 h)	RX, DSC, Magn	66
Cu-Ti	P	Si	Si	Si	Ar	10	ICM	-	Cu <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	Am Co <sub>2</sub> Ti <sub>16</sub>	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Cu-V*	P	Si	Si	Si	Ar	3-10	EP	-	10 < Cu < 87	Am (9 h)	XRD, SEM, DSC	84
Cu-V*	P	Si	Si	Si	Ar	4	EP	-	Cu + 3vol.%V	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-W*	P	20CB(11)	CB	Ar	Ar	20	EP	-	Cu <sub>2</sub> W <sub>16</sub>	Am (120 h)	XRD, DSC, Neutron	85
Cu-W*	P	3Si(15)	Si	Ar	Ar	10	EP	-	0 < Cu < 100	Am + cyst	XRD, SEM-TEM, DTA	86
Cu-W*	P	Si	Si	Si	Ar	4	EP	-	Cu + 3vol.%W	Cyst (12 h)	XRD, SEM, TEM	74
Cu-Y	SM	Si(13)	Si	Hf	Ar	8	EP	-	Y = 28	Am	XRD, DSC	50
Cu-Zn	SM	Si(8)	Si	Ar	Ar	5	EP	-	Cu = 50, 52.5 <sup>m</sup>	Cyst (CuY + Y) B <sub>2</sub> CuZn + Martensite (3 h)	XRD, DSC, TEM	87

(continued)

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

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Cu-Zn	P	CB	CB	Ar	-	IC	Al	Cu <sub>2</sub> Zn	Cyst (60 h)	XRD, DSC	88
Cu-Zn	CW	-	-	-	EP	EP	-	18 < Cu < 75	Cyst	XRD, TEM	89
Cu-Zr	P	-	-	Ar	EP	EP	-	Cu <sub>2</sub> Zr	Am (20 h)	XRD, DSC	90
Cu-Zr	SM	20Si*(8)	Si*	Ar	EP	EP	-	Cu = 40, 50, 60	Am (15 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69
Cu-Zr	SM	Si	Si	Ar	IC	ICM	-	Cu <sub>2</sub> Zr, Cu <sub>2</sub> Zr <sub>1</sub>	Am (12-15 h)	XRD, DSC	91
Cu-Zr	SM	Si	Si	Ar	ICM	ICM	-	Cu <sub>2</sub> Zr + Cu <sub>2</sub> Zr <sub>1</sub>	Am Cu <sub>2</sub> Zr <sub>0</sub>	XRD, DSC, SEM, TEM	67
CuO-Fe	SM	3Si(8)	Si	Ar	3	EP	-	CuO+Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Cu	SEM-EDX	15
CuO-Ti	SM	3Si(8)	Si	Ar	3	EP	-	CuO+Ti	TiO <sub>2</sub> +Cu	SEM-EDX	15
Fe-Nb	P	-	-	Ar	-	EP	-	3 < Fe < 85	Am 33 < Fe < 75 (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Fe-Si	P	Si(9.5)	Si	Ar	12	EP	Al	Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	Am (7)	XRD, DSC, SEM, Magn	92
Fe-Sm-V	P	P	Si	Ar	-	EP	-	Fe <sub>2</sub> Sm <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	Cyst, TMs <sub>0.2</sub> (64 h)	XRD, Magn	93
Fe-Ti	O	Si	Si	N <sub>2</sub>	-	EP	Al	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	Am (64 h)	XRD, DSC, SEM	65
Fe-Ti	P	-	-	Ar	13	EP	-	Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	Am+cyst (30 h)	XRD, Magn	66
Fe-Ti	SM	Si	Si	Ar	10	ICM	-	FeTi+Fe <sub>2</sub> Ti	Am Fe <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub>	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Fe-V	SM	CW	CW	N <sub>2</sub>	6	EP	Al	Fe <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	Am+cyst (50 h)	TEM	94
Fe-V	SM	CW	CW	Ar*	3-10	EP	-	Fe <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	Am+N-cyst (48 h)	XRD, TEM, Mossb	34
Fe-Zr	P	Si(10)	Si	Ar	10	EP	Al	Fe <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	Am	Moss	95
Fe-Zr	P	-	-	-	-	IC	BMC	FeZn	Am+cyst (60 h)	XRD	96
Fe-Zr	P	Si(10)	Si	Ar	13	EP	Al	20 < Fe < 80	Am (60 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69, 97
Fe-Zr	P	-	-	Ar	13	EP	-	30 < Fe < 78	Am	XRD, Mossb	98
Ge-Nb	P	Si(15)	Si	Ar	10 g	EP	Al	80 < Fe < 95	Am+cyst	XRD, SEM, TEM	99
Ge-Nb	SM	-	-	-	-	EP	Al	BMC cyst Gc	Am+N-cyst (13 h)	XRD, TEM	100
Ge-Pb*	SM	Si(8)	Si	Ar	6	EP	Al	Ge <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub>	Am+cyst (32 h)	XRD, DSC, TEM	101
Ge-Si	SM	Si*(8)	Si*	Ar*	5	EP	Al	0 < Ge < 70	Am (7)+cyst (32 h)	XRD, DSC, SEM	102
Ge-Si	P	3Si(13)	Si	Ar	10 g	EP	-	0 < Ge < 100	Cyst Ge <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> (8 h)	XRD, DSC, SEM	103
O	-	3(4)	Si	Ar	6	EP	Al	Ge = 23, 30, 75 <sup>m</sup>	Am+N-cyst	XRD, DSC, DTA, EM	104
	-	3(8)	Si	Ar	6	EP	Al	0 < Ge < 100	Am+cyst (32 h)	XRD, DSC, TEM	102
	-	-	Si	Ar	6	EP	Al	Si = 10, 50, 70	Cyst (60 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	105
	-	-	CW	Ar	-	M	Al	La = 34, 43	β-La+Ni	XRD	9, 10
	-	-	-	-	EP	EP	Al	0.3 < Mg < 0.8	Am Mg <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	XRD, DSC, SEM	106
	-	-	Ar	-	EP	EP	Al	TiMg <sub>2</sub> Ni	M <sub>2</sub> f.c.c. Ti(6% Mg)	XRD, DSC, DTA, TEM	107
	-	-	-	-	ICM	ICM	Al	Mg <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub>	Am (38 h)	XRD, RBS, DSC, SEM	108
	-	-	-	-	-	-	-	45 < Mo < 55	Am (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
	-	-	-	-	-	-	-	Mn <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	Cyst	XRD	67
	-	-	-	-	-	-	-	MnSi+Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	-	-	-



AUTHOR	EDITOR	MASTER COPY	Page
OLUMES	CORRECTION	Vol. No.	28

**ELCOM2 JALNEW7210**

Only typographical corrections will be accepted at this stage.

09-26-92 15:50:13

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

TABLE I. (continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Ni-Zr	CW					EP	-	Ni=61 Ni=64 Ni=71 20 < Ni < 70 Ni=80 Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> NiZr <sub>5</sub> + Ni <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	Am + cryst (?) Am Am + cryst (?) + Ni Am Am + cryst (?) Am AM Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> AM Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Ni <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> Am 20-30 < Ni < 75-85 Am, or am+cryst	XRD, DSC, TEM XRD XRD, SEM XRD, SEM, DSC XRD, DSC XRD, DSC, SEM, TEM XRD, DSC, SEM, TEM	111, 129 130 131 52 132 133 134
Ni-Zr	-	Si	Si	Al	4	EP	-	Ni=61 Ni=64 Ni=71 20 < Ni < 70 Ni=80 Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> NiZr <sub>5</sub> + Ni <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	Am + cryst (?) Am Am + cryst (?) + Ni Am Am + cryst (?) Am AM Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> AM Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Ni <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> Am 20-30 < Ni < 75-85 Am, or am+cryst	XRD, DSC, TEM XRD XRD, SEM XRD, SEM, DSC XRD, DSC XRD, DSC, SEM, TEM XRD, DSC, SEM, TEM	111, 129 130 131 52 132 133 134
Ni-Zr	V	Si*(63)	Si	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5 g	IC	-	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> , Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub>	Am F <sup>2</sup> (E, v, T)	XRD, H <sub>2</sub> probe XRD, DTA XRD XRD XRD, DSC	135 136 68, 69 137 62 67, 138, 139
Ni-Zr	SM	Si	Si	Al*	5 g	ICM	-	31 < Ni < 83 27 < Ni < 78 Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> 24 < Ni < 85 10 < Ni < 22 Am + Ni (Zr)	Am (60 h) Am (20 h) Am (10 h) Am (16 h) Am Am + Zr (Ni) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (8 h) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (16 h) Am + cryst -120 °C < T < 200 °C	XRD, DSC XRD, DSC, SEM, TEM	43, 67, 143 141 142-144
Ni-Zr	P	Si	Si	Al	10	EP	Al	40 < Ni < 60	Am (60 h)	XRD, DSC	141
Ni-Zr	P	Si	Si	Al	4	EP	Al	30 < Ni < 70 Reversibility (?) Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Ni <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> 34 < Ni < 78	Am (120 h) Am - Am + cryst Am (Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> ) - am + cryst Am (8 h) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (400 h) Am + cryst	XRD, DSC, Auger XRD, ESCA-PS XRD, DSC, EPMA, Stage	145, 146 51 147-149
Ni-Zr	V	Si(60)	Si	-	0.5 g	ICM	-	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Ni <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	Am (20 h) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (21 h)	XRD, DSC	149, 150
Ni-Zr	V	Si	Si	Al	1-2 g	EP	BMC	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am Am + cryst (?) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (21 h)	XRD, DSC XRD, DSC, TEM XRD	151 127 61, 62
Ni-Zr	CR	Si	Si	Al	-	EP	-	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am + cryst (?) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (21 h)	XRD, DSC, TEM XRD	151 127 61, 62
Ni-Zr	A	Si	Si	Al	-	Am	-	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am + cryst (?) Am Ni <sub>10</sub> Zr <sub>90</sub> (21 h)	XRD, DSC, TEM XRD	151 127 61, 62

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

Pd-Si	P	Si(10)	Si	Ar	10	EP	-	Pd-Si <sub>6</sub>	Am + c-oyt	XRD, SEM-EDX	152
Pd-Ti	V	CW	CW	Ar	5	ICM	Δ	42 < Ti < 85	Am (11 h)	XRD, DTA	153
Pd-Zr	V	-	-	-	-	ICM	-	43 < Pd 45 > Pd	Am + c-oyt Am (60 h)	XRD, EDX	154
Pt-Sb	CW	-	-	-	-	EP	-	Pt <sub>2</sub> Sb <sub>8</sub>	Am + c-oyt	XRD, DSC, SEM	111
Ru	SM	Si	Si	Ar	-	EP	Δ	RuSi (CNCI)	C-oyt (32 h)	XRD, TEM, DSC	30
Ru-Si	SM	4Si	Si	Ar	13	IC	-	-	N-c-oyt (24 h)	XRD, TEM, DSC	97
Si	P	Si	Si	Ar	10 g	EP	-	-	Am + N-c-oyt (70 h)	XRD, DSC, SEM-TEM	155
Si-Ti	P	Si	Si	Ar	10	EP	Δ	Si <sub>2</sub> Ti <sub>13</sub>	N-c-oyt Si <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> (200 h)	XRD	23
Si-Ti	SBM	-	-	-	-	EP	Δ	Si <sub>2</sub> Ti <sub>13</sub>	Mx N-c-oyt b.c.c.	XRD	44
Si-Ti	P	Si	Si	Ar	15	EP	Δ	20 < Si < 80	AmZ5 < Si < 60 (25 h)	XRD, DSC, SEM	156
Si-Sn*	P	Si(15)Si	Si	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am + Si(Sn) + Sn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Si-Zn*	P	Si(15)	Si	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am + Si(Zn) + Zn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Si-Zr	-	-	-	-	-	EP	-	Ti <sub>2</sub> V <sub>6</sub>	C-oyt (163 h)	XRD	73
Ti-V	P	-	Si	Ar	13	EP	-	V <sub>2</sub> Zr <sub>6</sub>	BSS c-oyt (30 h)	XRD	66
V-Zr	P	Si	Si	Ar	13	EP	-	V <sub>2</sub> Zr <sub>6</sub>	C-oyt (30 h)	XRD, DTA	69
V-Zr	V	-	-	-	-	EP	-	V <sub>2</sub> Zr <sub>11</sub>	Am + c-oyt	XRD, DSC	73, 148
								V <sub>2</sub> Zr <sub>11</sub>	Am (160 h)		

Tabela 1.2 - Composição e métodos de preparação dos compostos com estruturas do tipo  $\text{CuAl}_2$  e a contaminação como determinada pelos diagramas de raios-x.

<i>Composition</i>	<i>Melting method</i>	<i>After treatment</i>	<i>Contamination</i>
$\text{AuNa}_2$	special (see text)	140° C (3 days)	—
$\text{CuAl}_{2.06}$	argon arc	—	—
$\text{AgIn}_2$	argon arc	splat cooling	tr. (In + ?)
$\text{PdTi}_2$	furnace (c) 1100° C	330° C (1 week)	—
$\text{PtTi}_2$	argon arc	330° C (2 weeks)	—
$\text{AuTi}_2$	furnace (o)	splat cooling	much (Au + $\alpha$ Ti) + ?
$\text{FeGe}_2$	argon arc	800° C (5 weeks)	—
$\text{MnSn}_2$	furnace (o)	550° C (8 weeks)	tr. Sn
$\text{FeSn}_2$	furnace (o)	420° C (4 weeks)	—
$\text{CoSn}_2$	furnace (o)	420° C (4 weeks)	—
$\text{RhSn}_2$	furnace (o)	splat cooling	tr. Rh, Sn <sub>16</sub>
$\text{RhPb}_{1.9}$	argon arc	450° C (2 weeks)	—
$\text{PdPb}_2$	argon arc	200° C (2 weeks)	—
$\text{AuPb}_2$	argon arc	200° C (2 weeks)	—
$\text{TiSb}_2$	furnace (c) 1200° C	900° C (8 weeks)	—
$\text{VSb}_2$	furnace (c) 1300° C	900° C (2 weeks)	VSb <sub>2</sub> (low temp. form)
$\text{CoSc}_2$	argon arc	—	—
$\text{SiZr}_2$	argon arc	splat cooling	Zr + Si <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> (Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> type)
$\text{FeZr}_2$	argon arc (0-free)	—	tr. FeZr <sub>2</sub> (NiTi <sub>2</sub> type)
$\text{CoZr}_2$	argon arc	—	—
$\text{NiZr}_2$	argon arc	—	—
$\text{GaZr}_2$	argon arc	900° C (2 weeks)	Ga <sub>3</sub> Zr <sub>5</sub> (Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> type) + tr. $\alpha$ Zr
$\text{RhZr}_2$	argon arc	850° C (3 weeks)	tr. $\alpha$ Zr
$\text{SiHf}_2$	argon arc	—	tr. Si <sub>3</sub> Hf <sub>5</sub> (Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> type) + tr. $\alpha$ Hf
$\text{NiHf}_2$	argon arc (0-free)	—	tr. ?
$\text{GaHf}_2$	argon arc	1000° C (1 week)	much Ga <sub>3</sub> Hf <sub>5</sub> (Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> type) + $\alpha$ Hf
$\text{GeHf}_2$	argon arc	1000° C (10 days)	tr. Ge <sub>3</sub> Hf <sub>5</sub> (Mn <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> type) + tr. $\alpha$ Hf
$\text{AlTh}_2$	argon arc	—	tr. Al <sub>2</sub> Th <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> U <sub>3</sub> type)
$\text{CuTh}_2$	argon arc	700° C (2 weeks)	ThO <sub>2</sub>
$\text{ZnTh}_2$	furnace (c) 1100° C	900° C (4 weeks)	ThO <sub>2</sub>
$\text{GaTh}_2$	argon arc	1000° C (2 weeks)	ThO <sub>2</sub> + tr. ?
$\text{GeTh}_2$	furnace (c) 1400° C	—	ThO <sub>2</sub> + tr. Ge <sub>2</sub> Th <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> U <sub>3</sub> type)
$\text{PdTh}_2$	argon arc	—	ThO <sub>2</sub>
$\text{AgTh}_2$	argon arc	600° C (1 week)	ThO <sub>2</sub>
$\text{InTh}_2$	argon arc	900° C (1 week)	ThO <sub>2</sub>
$\text{AuTh}_2$	argon arc	—	ThO <sub>2</sub>
$\text{BeTa}_2$	argon arc	—	tr. Be <sub>2</sub> Ta <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> U <sub>3</sub> type) + tr. Ta
$\text{BTa}_3$	argon arc	—	much Ta
$\text{BTa}_2$	argon arc	—	much BTa (BCr type) + much Ta
$\text{SiTa}_{1.86}$	argon arc	—	—
$\text{CoTa}_2$	argon arc	—	—
$\text{NiTa}_2$	argon arc	—	tr. (Ta + $\mu$ phase)
$\text{BMo}_2$	argon arc	splat cooling	tr. $\beta$ MoB (BCr type) + tr. ( $\delta$ MoB + Mo)
$\text{BW}_2$	argon arc	—	tr. W
$\text{BMn}_2$	argon arc	—	tr. BMn (FeB type) + tr. $\alpha$ Mn
$\text{BFe}_2$	argon arc	—	—
$\text{BCo}_2$	argon arc	—	—
$\text{BNi}_2$	argon arc	—	—
$\text{PdTi}_{2-x}\text{Pb}_x$	furnace (c) 1100° C	330° C (1 week)	tr. NiAs type for $0 < x < 1.75$

$Rh_{1-x}Pd_xPb_{1.9}$	argon arc	450°C (2 weeks)	sometimes tr. Pb
$Pb_{1-x}Au_xPb_2$	argon arc	200°C (2 weeks)	—
$CoSc_{2-x}Zr_x$	argon arc (0-free)	(splat cooling)	$x > 1.75$ (S.S.) $CuAl_2$ type $x \leq 1.75$ $NiTi_2$ type + unknown phases decreasing with increasing $x$
$CoY_{2-x}Zr_x$	argon arc	—	$x > 1.87$ (S.S.) $CuAl_2$ type $1.5 < x < 1.87$ $CuAl_2$ type + Y
$RhZr_{1-x}Hf_x$	—	—	$x < 0.1$ (S.S.) $CuAl_2$ type $x > 0.1$ $NiTi_2$ type
$Rh_{1-x}Ru_xZr_2$	argon arc	850°C (4 weeks)	$x < 0.2$ (S.S.) $CuAl_2$ type $x > 0.2$ $NiTi_2$ type
$Rh_{1-x}Pd_xZr_2$	argon arc	850°C (4 weeks)	$x < 0.2$ (S.S.) $CuAl_2$ type $x > 0.2$ $MoSi_2$ type
$Fe_{1-x}Co_xZr_2$	argon arc (0-free)	—	—
$Fe_{1-x}Ni_xZr_2$	argon arc (0-free)	—	tr. $NiTi_2$ type
$Co_{1-x}Ni_xZr_2$	argon arc	—	—
$Ni_{1-x}Cu_xZr_2$	argon arc	—	$0 < x < 0.4$ tr. ( $MoSi_2$ type + $NiTi_2$ type) $0.4 < x < 0.6$ much $MoSi_2$ type $0.6 < x \leq 1$ $MoSi_2$ type only, no $CuAl_2$ type
$SiHf_{2-x}Ta_x$	argon arc	—	tr. ( $Mn_3Si_3$ type + $\alpha$ Hf)
$Pd_{1-x}Rh_xTh_2$	argon arc	—	$x < 0.1$ (S.S.) $CuAl_2$ type $x > 0.1$ $CuAl_2$ type + $Fe_3Th_7$ type
$Pd_{1-x}Ag_xTh_2$	argon arc	600°C (3 weeks)	$ThO_2$ (+ tr. ( $AlB_2$ type) for $x > 0.5$ )
$Ag_{1-x}Al_xTh_2$	argon arc	600°C (4 weeks)	$ThO_2$ (+ tr. ( $AlB_2$ type) for $0.1 < x < 0.4$ )
$Al_{1-x}Ge_xTh_2$	argon arc	900°C (8 weeks)	$ThO_2$ + tr. ( $Si_2U_3$ type)
$CoTa_{2-x}Zr_x$	argon arc	splat cooling	for $x > 0.3$ $\mu$ phase + Ta, increasing with $x$
$Co_{1-x}Ni_xTa_2$	argon arc	—	tr. ( $\mu$ phase + Ta)
$BTa_{2-x}Mo_x$	argon arc	splat cooling	for $x > 1.5$ (tr. (BCr type) + Mo (Ta)) for $x < 1.5$ no $CuAl_2$ type, but (BCr type + $Si_2U_3$ type + Mo (Ta)).
$BTa_{2-x}W_x$	argon arc	splat cooling	tr. W (Ta) and for $x < 1.0$ BTa (BCr type) + Ta (W))
$BMo_{2-x}Re_x$	argon arc	splat cooling	tr. $\beta$ MoB (BCr type) + tr. Mo (Re) and for $x > 1.0$ $B_3Re_7$ ( $Fe_3Th_7$ type) and $ReB_2$ , amounts increasing with $x$ .
$BW_{2-x}Re_x$	argon arc	splat cooling	tr. W (Re) and for $x > 1.3$ see system $BMo_{2-x}Re_x$ for $x > 1.0$

Os diagramas de fases em equilíbrio dos sistemas Cu-Al e Fe-Sn [37] mostrados nas Figuras 1.1 e 1.2.

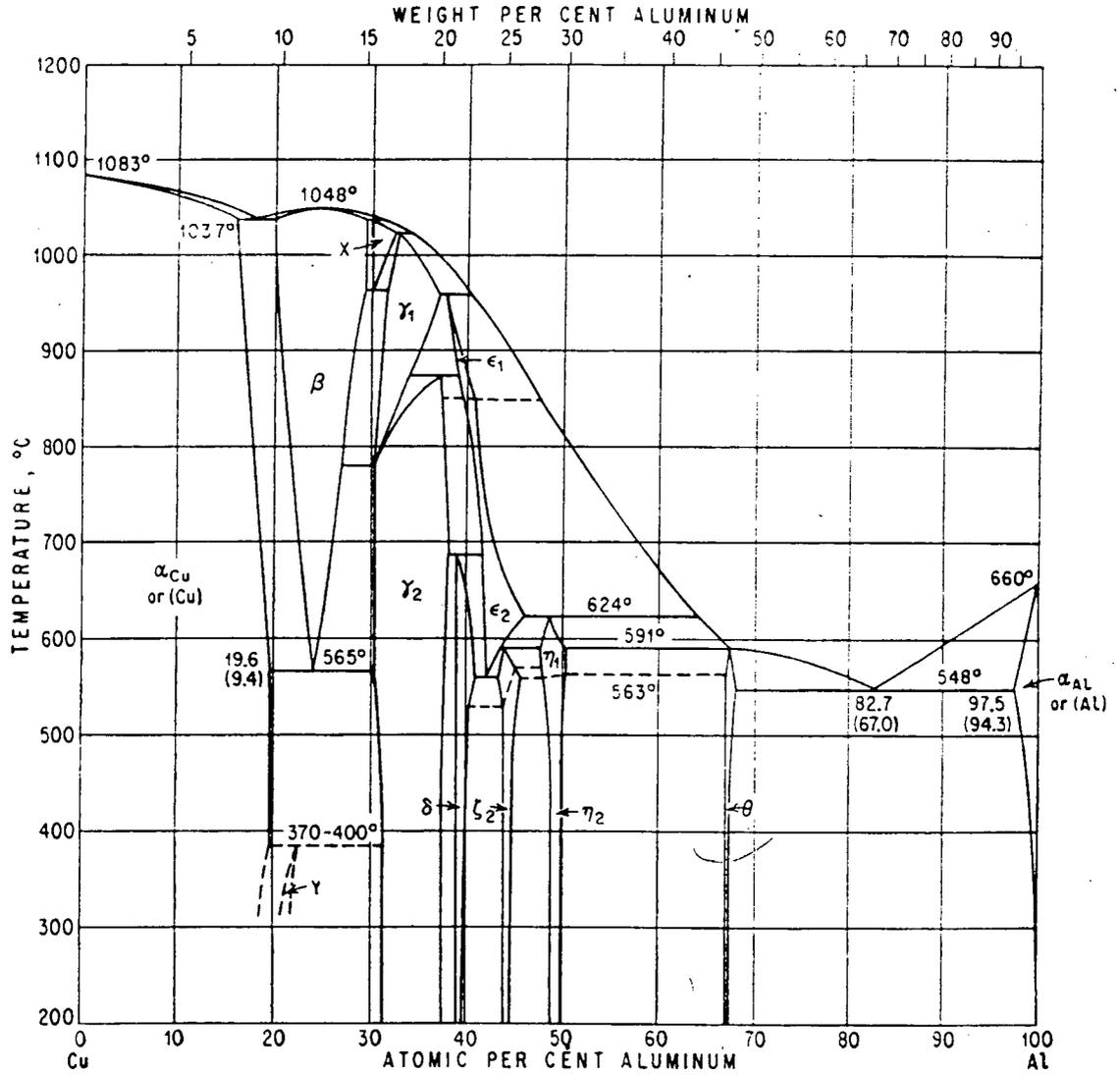


Figura 1.1 - Diagrama de fases do sistema Cu-Al.

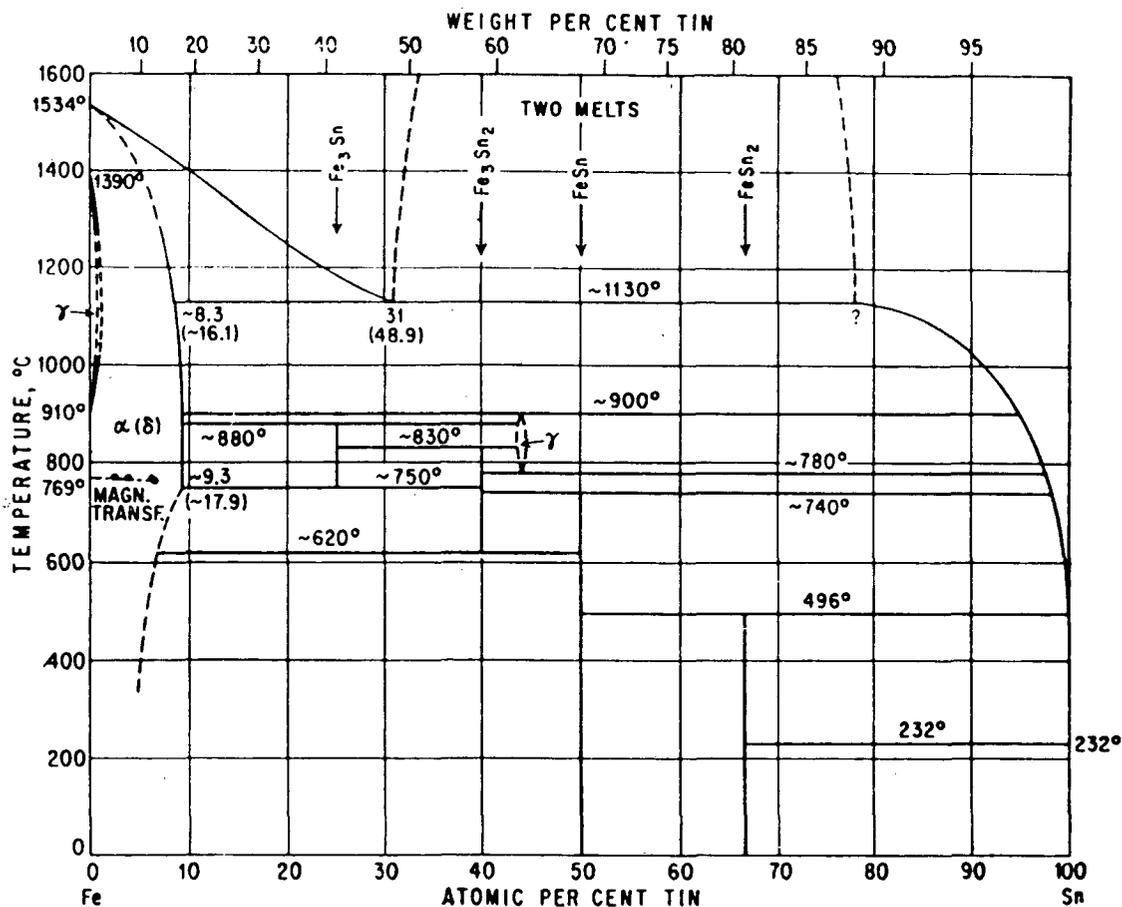


Figura 1.2 - Diagrama de fases do sistema Fe-Sn.

De acordo com os diagramas, mostrados nas figuras 1.1 e 1.2, as ligas  $\text{CuAl}_2$  e  $\text{FeSn}_2$  cujas as composições são, respectivamente, 67 at.% de Al e 67 at.% de Sn apresentam uma estrutura tetragonal de corpo centrado (tetragonal b.c.), conhecida como fase  $\Theta$ , e grupo espacial  $I4/mcm$  (No.140).

Dada a importância comercial de ligas destes sistemas, principalmente da liga  $\text{CuAl}_2$  a qual é usada na preparação da liga comercial conhecida como duraluminio, estes sistemas têm sido exaustivamente estudados [5,7]. Recentemente, E. E. Havinga et al. [5] realizaram um amplo estudo de vários compostos intermetálicos e pseudo ligas binárias possuindo estruturas do tipo  $\text{CuAl}_2$  (C16). De acordo com estes últimos pesquisadores, cujos resultados ratificam os estudos anteriores, os parâmetros de rede para o composto  $\text{CuAl}_2$  são  $a = b = 6,063 \text{ \AA}$  e  $c = 4,872 \text{ \AA}$  e para o composto  $\text{FeSn}_2$  são  $a = b = 6,539 \text{ \AA}$  e  $c = 5,325 \text{ \AA}$ . No interior da célula tetragonal b.c. C16, mostrada na Figura 3 [7], existem 4 moléculas  $\text{AB}_2$ . (A = Cu e Fe, B = Al e Sn).

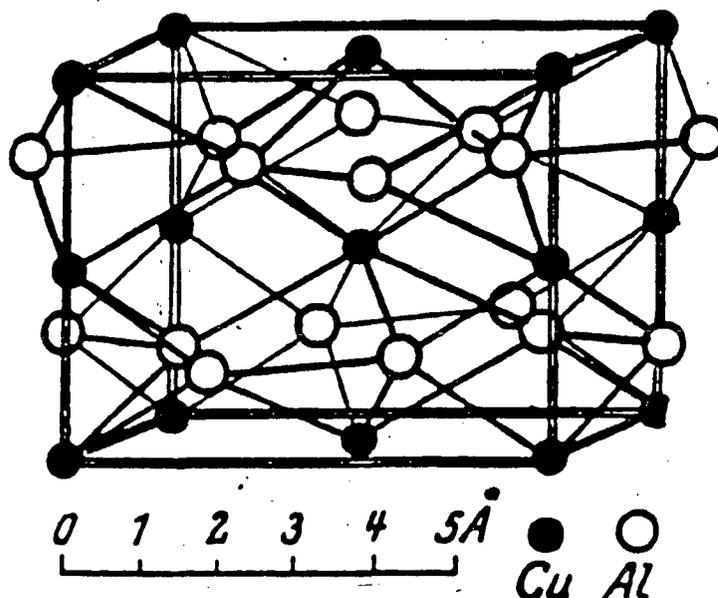


Figura 1.3 - Célula unitária para a fase  $\theta$ .

## 1.1 - Referência bibliográfica

- [1] E. C. Borba: Fabricação e Caracterização das Ligas  $Fe_{20}Al_{80}$  e  $Fe_{25}Zn_{75}$  por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1994.
- [2] A. F. Pimenta: Fabricação e Caracterização das Ligas  $Ni_{20}Zn_{80}$  e  $Co_{20}Zn_{80}$  por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1995.
- [3] D. M. Trichês: Estudo da Fase  $\gamma$  nas Ligas  $Cu_{67}Al_{33}$  e  $Ag_{39}Cd_{61}$  Fabricadas por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1997.
- [4] E. Gaffet, N. Malhouroux e M. Abdellaoui: *Journal of alloys and Compounds*, 1995.
- [5] E. E. Havinga e H. Damsma. *J. Less - Common Metals*, 27(1): , 1972.
- [6] Max Hansen e Kurt Anderko: Constitution of binary Alloys. McGraw-Hill, 2ª edição, 1985.
- [7] H. J. Wallbaum: *Z. Metallkunde*, 35: 218 - 221, 1943.

## ***CAPÍTULO 2***

# ***MATERIAIS NANOESTRUTURADOS E A TÉCNICA MECHANICAL ALLOYING***

O estado de menor energia livre de um sólido em baixa temperatura é o cristal perfeito, i.e., um arranjo de átomos periódico ou quase-periódico tridimensional. Por outro lado, é sabido que sólidos apresentando um desvio desta estrutura perfeitamente ordenada podem apresentar propriedades bastante interessantes. Numerosos estudos estruturais de sólidos revelaram uma ampla variedade de desvios. Os vários desvios podem ser divididos em duas classes, a saber: A primeira classe é obtida pelo desordenamento térmico da estrutura cristalina de um material e retendo-a neste estado desordenado por meio de um resfriamento rápido (quenching). Como ilustração de materiais pertencendo a esta classe, citamos os vidros (exemplo quartzo) que são obtidos pela solidificação rápida da fase líquida; as ligas apresentando uma estrutura parcialmente ou totalmente desordenadas, obtidas em altas temperaturas, a partir do tratamento térmico de ligas ordenadas. A maioria dos materiais apresentando uma estrutura vítrea, a qual é obtida por esta técnica, apresentam uma densidade e o número de coordenação dos primeiros vizinhos variando tipicamente de uns poucos porcentos em relação ao cristal perfeito.

Na segunda classe de materiais, o desvio do cristal perfeito é induzido pela incorporação de defeitos como lacunas, discordâncias, contornos de grãos ou de interfaces. Os deslocamentos atômicos associados com a incorporação de defeitos alteram significativamente a densidade atômica e a coordenação atômica na região contendo os centros de defeitos. Por exemplo, a densidade atômica na região contendo centros de defeitos formados por contornos de grãos é reduzida tipicamente de 15 a 30%, redução esta que é quase uma ordem de grandeza a mais do que a diferença de densidade atômica entre os estados cristalino e vítreo para a maioria dos materiais. Para um mesmo material, as mudanças estruturais causadas pela incorporação de defeitos diferem das mudanças estruturais obtidas pelo resfriamento rápido da fase líquida. As estruturas de defeitos possuem origens físicas diferentes: a estrutura de alta temperatura (obtida pelo resfriamento rápido) é devida ao armazenamento de energia térmica na rede, enquanto que a estrutura obtida pela incorporação de centros de defeitos é causada pela incompatibilidade introduzida na rede, sob forma de defeitos, a qual não necessita de nenhuma energia térmica.

Assim, a idéia básica de materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de sorte que 50% ou mais do número total de átomos ou moléculas estejam situados nestes centros de defeitos. Dependendo do tipo de defeitos utilizados (contornos de grãos, contornos de interfaces, discordâncias, etc.) materiais nanoestruturados com diferentes estruturas podem ser gerados. Todavia, todos estes materiais tem uma coisa em comum. Eles possuem uma grande fração de seus volumes formadas por centros de defeitos e muitas regiões de suas redes cristalinas deformadas. Desta forma, cristais nanoestruturados preservam uma estrutura de baixa energia às custas de regiões de contornos, as quais formam uma estrutura fora do equilíbrio. Uma estrutura similar não é formada em sólidos que são desordenados térmicamente, tais como os vidros. O desalinhamento entre os cristalitos não somente reduz a densidade atômica na região interfacial quando comparada com aquela encontrada para o cristal perfeito como também gera um campo de tensões que se estende das regiões de contornos para dentro dos cristalitos. Este campo de tensões deslocam os átomos de

suas posições ideais na rede. A magnitude destes deslocamentos depende fundamentalmente do potencial interatômico. Assim, pode ser visto que diferentes materiais podem exibir diferentes estruturas no estado nanoestrutural.

Até o momento, os estudos de materiais nanoestruturados relatados na literatura tem focalizado a atenção em materiais nanoestruturados obtidos pela introdução de uma alta densidade de contornos de grãos ou de interfaces (tipicamente  $10^{19}$  por  $\text{cm}^3$ ). A fim de atingir esta alta densidade de contornos, um tamanho de cristalito de cerca de 10 nm ou menor precisa ser alcançado.

Têm sido mostrado por vários autores [1, 2, 3] que a redução no tamanhos de cristalitos em amostras policristalinas para uns poucos nanômetros pode ser alcançada pelo uso da técnica Mechanical Alloying, onde uma mistura inicial é submetida a severas deformações mecânicas pelo uso de um moinho de bolas de alta energia, como por exemplo o moinho de atrito, modelo SPEX-8000, fabricado pelo empresa SPEX Inc. Tamanhos de cristalitos nanométricos têm sido alcançado fazendo a moagem mecânica (Mechanical Milling) de metais puros b.c.c. (Cr, Nb, W), metais puros h.c.p. (Zr, Hf, Co, Ru, Zn), de compostos intermetálicos (Mechanical Grinding) com estrutura do tipo CsCl (CuEr, NiTi, AlRu, SiRu) e durante a formação de compostos intermetálicos (Mechanical Alloying), partindo de uma mistura inicial de elementos puros na forma de pó ( $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ ,  $\text{Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ ,  $\text{Co}_{20}\text{Zn}_{80}$ ,  $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$ ,  $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$ ) [1, 2, 3].

Na formação de compostos intermetálicos, nos estágios iniciais da moagem mecânica, a deformação é localizada em bandas de cisalhamento com espessura da cerca de 1 micron. Cristalitos de dimensões nanométricas são nucleados dentro destas bandas de cisalhamento. Para períodos de moagem maiores, isto resulta em uma microestrutura formada por grãos extremamente finos, orientados aleatoriamente, os quais são formados por cristalitos de tamanhos nanométricos (5 - 13 nm de diâmetro). Também têm sido mostrado que Mechanical Alloying permite a obtenção de compostos intermetálicos, de compostos semicondutores tanto na fase amorfa quanto na fase cristalina, dependendo da composição química.

Mechanical Milling de metais puros fcc parece evidenciar um processo de sinterização formando partículas de diâmetro de até 1 milímetro. Estes metais parecem ser bastante maleáveis para armazenar energia efetiva.

Por outro lado, têm sido verificado por diversos autores que vários outros parâmetros influenciam na determinação do produto final quando as técnicas Mechanical Alloying ou Mechanical Grinding são usadas para a obtenção de materiais nanoestruturados. A seguir é apresentado um apanhado geral sobre alguns destes parâmetros:

#### **MOINHO:**

Devido aos diferentes tipos de equipamentos usados e as diferentes condições experimentais, surgem diferentes caminhos para as reações do estado sólido para a formação de ligas. O uso do moinho vibratório resulta na formação direta de uma liga na

fase amorfa, quando se parte de uma mistura inicial de pós elementares. Agora, para uma mistura inicial de mesma composição, mas usando um moinho do tipo planetário, surge um composto intermediário na reação de amorfização [4].

O que diferencia o processo Mechanical Alloying dos demais processos convencionais de moagem usados em Metalurgia, é a energia cinética alcançada pelas esferas, a qual depende do tipo de moinho usado. Em um moinho giratório, a energia cinética das esferas é pequena e assim, partículas de pós localizadas entre esferas colidindo sofrem fraturas, porém a pressão máxima exercida pelas esferas sobre as partículas de pós é insuficiente para produzir uma grande quantidade de deformação plástica. Desta maneira, o resultado é somente uma redução no tamanho dos grãos. Em moinhos do tipo atrito (exemplo SPEX, modelo 8000) ou do tipo planetário (exemplo Pulverisette), as esferas atingem velocidades da ordem de metros por segundo, o que causa não somente fraturas nas partículas de pós durante as colisões mas também severas deformações plásticas e, conseqüentemente soldagem a frio dessas partículas. Assim, o resultado final é um produto final cristalino ou amorfo com estrutura nanométrica.

### **TEMPERATURA:**

Os aspectos termodinâmicos associados com o armazenamento de energia, na forma de defeitos, na rede são de importância fundamental no processo Mechanical Alloying ou Mechanical Grinding. Assim, a temperatura é considerada um dos parâmetros mais críticos na amorfização de elementos cristalinos. A influência da temperatura no processo Mechanical Alloying foi estudado por Lee e colaboradores [5] no sistema Ni-Zr. Esses pesquisadores concluíram que o tempo necessário para a formação da liga, na fase amorfa, foi menor para temperaturas superiores à temperatura ambiente, mostrando que a temperatura é realmente um parâmetro importante neste processo.

### **ATMOSFERA:**

A influência da atmosfera no interior do cilindro sobre o produto final foi estudado por Koch e colaboradores [6] durante a preparação da liga amorfa  $Ni_{60}Nb_{40}$ , onde um moinho do tipo SPEX 8000 foi usado. A liga foi produzida usando dois tipos de atmosferas: ar e hélio. As principais conclusões desses pesquisadores foram:

- Para a liga fabricada sob atmosfera de hélio, a posição angular do pico principal era a mesma do pico correspondente para uma liga preparada por técnicas convencionais, enquanto que para a liga preparada sob atmosfera de ar, a posição deste pico estava ligeiramente deslocada para valores maiores de  $2\theta$ .
- Para ambas atmosferas foi observado que o tamanho médio dos cristalitos decrescia com o tempo de moagem.
- Medidas de calorimetria diferencial de varredura indicaram que o início do primeiro pico exotérmico correspondente à cristalização estava em torno de 920 K, para a liga fabricada usando hélio como atmosfera e, em torno de 850 K para a liga fabricada

usando ar como atmosfera. Esta diferença pode ser explicada pelas diferentes concentrações de oxigênio nas ligas, sendo muito maior para a liga preparada sob atmosfera de ar. Logo, a presença de oxigênio na liga amorfa diminui a temperatura de cristalização.

### **RAZÃO ENTRE AS MASSAS DAS ESFERAS E DA MISTURA:**

El-Eskandarany e colaboradores [7] investigaram o efeito da variação da razão entre as massas das esferas e da mistura inicial (aqui chamada de 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 cilindro.

### **MEIO DE MOAGEM:**

Rodriguez e colaboradores [8] 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 cilindro de aço, porém variando somente 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 e tendo cada uma um diâmetro de 10 mm. Foi verificado que o uso dos cilindros reduz o tempo de moagem, porém aumenta a contaminação por Fe proveniente do cilindro (container) e dos cilindros.

## **2.2 - Referência bibliográfica**

- [1] E. C. Borba: Fabricação e Caracterização das Ligas  $Fe_{20}Al_{80}$  e  $Fe_{25}Zn_{75}$  por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1994.
- [2] A. F. Pimenta: Fabricação e Caracterização das Ligas  $Ni_{20}Zn_{80}$  e  $Co_{20}Zn_{80}$  por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1995.
- [3] D. M. Trichês: Estudo da Fase  $\gamma$  nas Ligas  $Cu_{67}Al_{33}$  e  $Ag_{39}Cd_{61}$  Fabricadas por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1997.
- [4] A. W. Weber, H. Bakker e F. R. de Boer: The Preparation of Amorphous Ni-Zr powder by Grinding the Crystalline Alloys. *Europhys. Lett.*, 2(6): 445 - 448, 1986.
- [5] C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga e 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, 1990.
- [6] C. Koch, O. B. Cavin, C. G. Mckamey e J. O. Scarbrough: Preparation of Amorphous  $Ni_{60}Zr_{40}$  by Mechanical Alloying. *Appl. Phys. Letts.*, 43: 1017 - 1019, 1983.
- [7] M. S. El-Eskandarany e 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.
- [8] V. A. P. Rodriguez, E. Baggio-Saitovitch, S. K. Xia, C. Larica e J. C. de lima: Mechanical Alloying of Fe and Cr: Structural and Magnetic Studies. *Hyperfine Interactions*, 69: 721 - 724, 1991.

## ***CAPÍTULO 3***

### ***PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL***

### 3.1 – Equipamentos

Para a preparação das ligas metálicas investigadas neste trabalho, usando a técnica Mechanical Alloying, foram usados os seguintes equipamentos:

1. Para a mistura  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  foi usado um cilindro de aço de 3,5 cm de diâmetro interno e 5 cm de altura interna, e para a mistura  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  um outro cilindro de aço de 3,8 cm de diâmetro interno e 5,7 cm de altura interna. Com o objetivo de manter uma atmosfera inerte no interior do cilindro, foi usado uma tampa rosqueada com um anel de borracha.
2. Um conjunto de esferas de aço foi utilizado com o objetivo de reduzir o tamanho de grão dos elementos da mistura, através de sucessivos impactos mecânicos. O número de esferas e seus diâmetros são escolhidos de acordo com o valor da razão entre a massas das esferas e da mistura, ao qual ao longo deste trabalho será chamado BPR. Para a mistura  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , a BPR foi de 3:1, o que nos levou a escolher 4 esferas com 9,55 mm de diâmetro e massas de 3,53 g e 1 esfera com 15,19 mm de diâmetro e 13,77 g de massa. E para a mistura  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$ , a BPR usada foi de 2,17:1, o que nos levou a escolher 4 esferas com 9,55 mm de diâmetro e massa de 3,53 g, 1 esfera de 10,50 mm de diâmetro e 4,70 g de massa, e 1 esfera de 15,19 mm de diâmetro e 13,77 g de massa.
3. Foi utilizado o Glove box (saco plástico com luvas) conectado a um cilindro contendo argônio, de alta pureza, com a finalidade de criar uma atmosfera inerte no interior do cilindro e, também, para manipulação das amostras.
4. O moinho de bolas utilizado neste trabalho foi do tipo vibratório modelo Spex 8000.

No interior do cilindro foram colocados além das esferas de aço, a mistura dos elementos a serem moídos, na forma de pó. O conjunto foi vedado no interior do Glove box sob atmosfera de argônio.

### 3.2 - Liga $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$

A tabela 3.1 mostra os dados referentes à preparação do material utilizado para a fabricação da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ .

Tabela 3.1 - dados para preparação da moagem dos pós dos elementos Cu e Al.

	Diâmetros das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de cobre (g)	Massa de alumínio (g)	Massa de material (g)	BPR
	9,55	3,53	4	4,99	4,30	9,29	3:1
	15,19	13,77	1				
$\Sigma$		27,87	5				

O processo de moagem foi interrompido após 100 horas de moagem. Após este período, a amostra foi retirada do moinho e analisada por difração de raio-x e pela técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). O DSC foi utilizado para

determinar a temperatura em que ocorre a relaxação estrutural. Com base no resultado do DSC, a amostra foi selada em tubo de quartzo, evacuado a cerca de  $10^{-5}$  Torr e, em seguida, levada ao forno. A amostra foi tratada a  $480^{\circ}\text{C}$  durante 70 horas. Após o tratamento térmico a amostra foi analisada novamente por difração de raio-x. Para a realização dos espectros de DSC a varredura foi feita de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $500^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O calorímetro usado foi do tipo Shimadzu, modelo Bs-50.

### 3.3 Liga $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$

A tabela 3.2 mostra os dados referentes à preparação do material usado para a fabricação da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$ .

Tabela 3.2 – dados usados para preparação da moagem dos pós dos elementos Fe e Sn.

	Diâmetro das esferas (mm)	Massa das esferas (g)	Número de esferas	Massa de ferro (g)	Massa de estanho (g)	Massa de material (g)	BPR
	9,55	3,53	4	2,82	12,18	15,00	2.17:1
	10,50	4,70	1				
	15,19	13,77	1				
$\Sigma$		32,57	6				

Em Mechanical Alloying a evolução estrutural dos pós depende do tempo de moagem e este depende dos módulos de compressibilidade dos elementos puros. Como os módulos de compressibilidade do ferro e do estanho são maiores que os do cobre e do alumínio, o processo de moagem foi interrompido em 150 horas. Após este período, a amostra foi retirada e analisada por difração de raio-x e DSC. Sendo que, para a realização do espectro de DSC, a varredura foi feita de  $30^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$  com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , em um calorímetro da TA Instruments, modelo 2010 DSC. Com base no resultado obtido da medida de DSC, foi realizado o tratamento térmico. Novamente a amostra foi selada em tubo de quartzo, evacuada a cerca de  $10^{-6}$  Torr e, em seguida levada ao forno. A amostra foi tratada a  $410^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Após o tratamento térmico a amostra foi analisada por difração de raio-x.

Para todas as amostras deste trabalho, os padrões de difração de raios-x foram medidos usando a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ).

## ***CAPÍTULO 4***

# ***FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Cu_{33}Al_{67}$ NANOESTRUTURADA***

## 4.1 - Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  nanoestruturada. Os dados sobre o meio de moagem, massa do material, BPR e atmosfera estão descritos na Tabela 3.1, no capítulo 3.

Uma ampla pesquisa bibliográfica foi realizada e encontrou-se que a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  estudada nesta tese, já havia sido estudada por diversos pesquisadores: J. B. Friauf [1], H. J. Waullbaum [2] e A. J. Bradley [3]. Mais recentemente, E. E. Havinga e colaboradores [4] redeterminaram as estruturas cristalinas de diversos compostos intermetálicos, incluindo as dos compostos  $\text{CuAl}_2$  e  $\text{FeSn}_2$ , e de ligas pseudo-binárias, possuindo estruturas do tipo  $\text{CuAl}_2$  (C16), a qual é do tipo tetragonal de corpo centrado (tetragonal b.c.) e grupo espacial  $I4/mcm$  (No.140). No interior desta célula tetragonal C16 estão quatro moléculas  $\text{AB}_2$ . A Tabela 4.1 mostra as propriedades cristalográficas para o composto  $\text{CuAl}_2$  [4]. Uma visão da célula tetragonal C16 está mostrada na Figura 1.3, do capítulo 1. Em todos os estudos acima, as ligas foram preparadas usando técnicas convencionais, as quais não permitem a obtenção de materiais nanoestruturados.

Tabela 4.1 - Posições atômicas dos átomos de Cu e Al na célula do composto  $\text{CuAl}_2$ .

Átomos	Posições atômicas
Cu	(0, 0, 0; 0.5, 0.5,0.5; 0,0,0.25; 0,0,0.75)
Al	(0,0,0; 0.5,0.5,0.5; 0.1541,0.6541,0; -0.1541,0.3459,0; 0.6541,-0.1541,0; 0.3459,0.1541,0)

Considerando a importância comercial da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , a qual não possui uma nanoestrutura, sua preparação com uma estrutura nanométrica é de grande importância, uma vez que permite comparar os efeitos das duas estruturas sobre as diversas propriedades dessa liga. Nesta tese, nos limitamos a mostrar que é possível a obtenção das ligas  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  e  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturadas, usando a técnica Mechanical Alloying e realizamos um amplo estudo de caracterização estrutural das mesmas. Deste ponto de vista, este estudo é uma contribuição original.

Baseado em estudos anteriores sobre a preparação da liga  $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$  [5] nanoestruturada e no conhecimento do padrão de difração de raios-x da fase tetragonal C16 (chamada de fase  $\Theta$  no diagrama de fases em equilíbrio), interrompemos o processo de moagem após 100 horas para retirada de uma pequena quantidade da mistura (daqui em diante chamada de amostra como coletada) para ser examinada por difração de raios-x, visando acompanhar o processo de formação da liga.

### 4.1.1 - Amostra como coletada

A amostra como coletada era composta de um pó muito fino de cor cinza opaca. A Figura 4.1 mostra o padrão de difração de raios-x (daqui em diante será denominado somente por padrão de difração) medido para esta amostra. A fim de acompanhar a

evolução estrutural ocorrida na mistura inicial com o aumento do tempo de moagem, mostramos nas Figuras 4.2 e 4.3 os padrões de difração dos elementos Cu e Al metálicos juntamente com o padrão de difração da amostra como coletada. As propriedades cristalográficas dos elementos Cu e Al estão mostradas nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

### Cobre

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo  $\theta$ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

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

HKL	d (Å)	$\theta$
1 1 1	2,0842	21,708
2 0 0	1,850	25,283
2 2 0	1,2763	37,157
3 1 1	1,0885	45,093
2 2 2	1,0421	47,710

Tabela 4.2 – Índices de Miller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos ( $\theta$ ) para as reflexões permitidas do cobre.

### Alumínio

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo  $\theta$ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

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

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

Tabela 4.3 – Índices de Miller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos ( $\theta$ ) para as reflexões permitidas do alumínio.

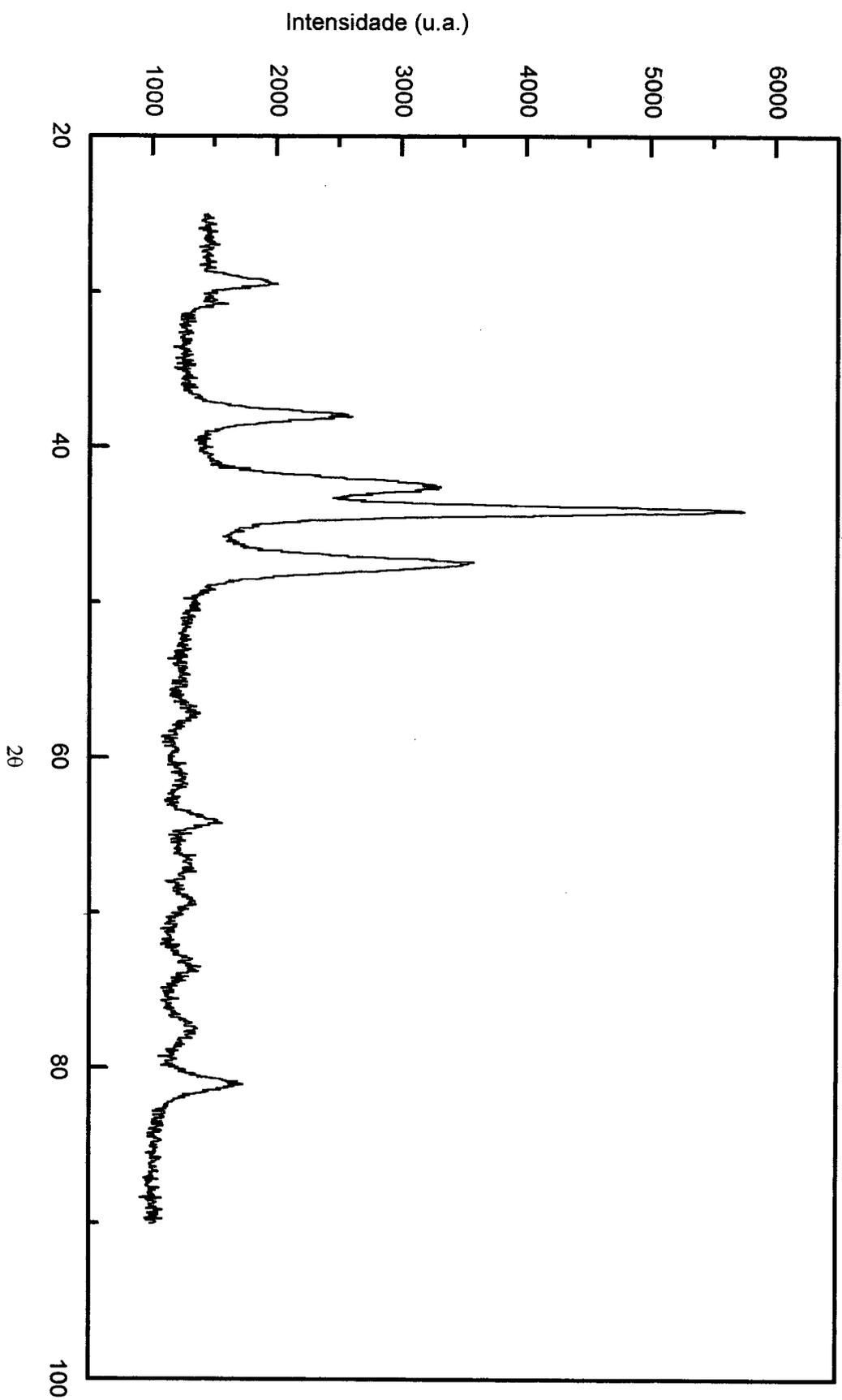


Figura 4.1 - Padrão de difração da amostra como coletada.

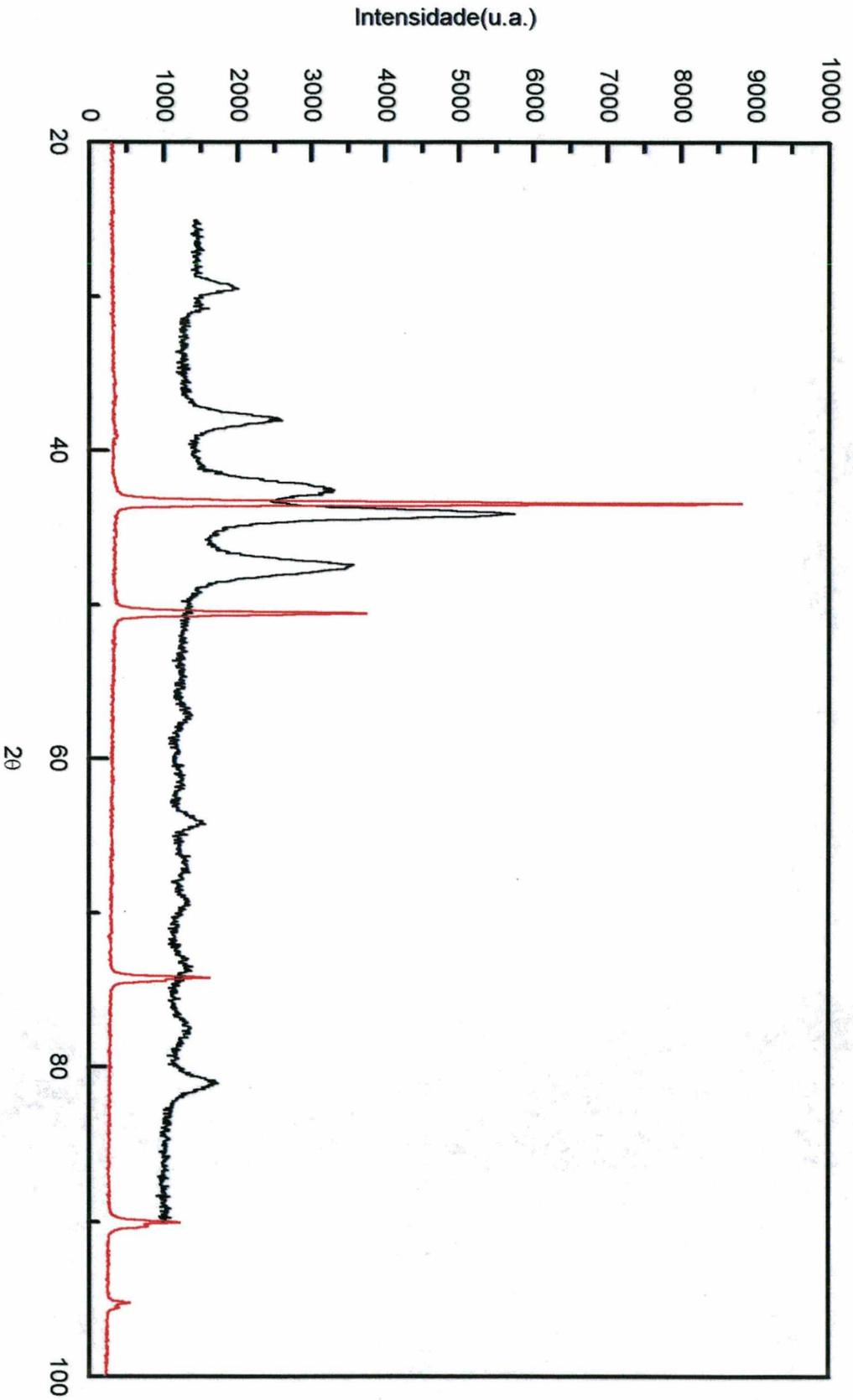


Figura 4.2 - Padrões de difração de raios-x para:

— Amostra coletada.

— Cobre puro com as intensidades divididas por 4 para melhor comparação.

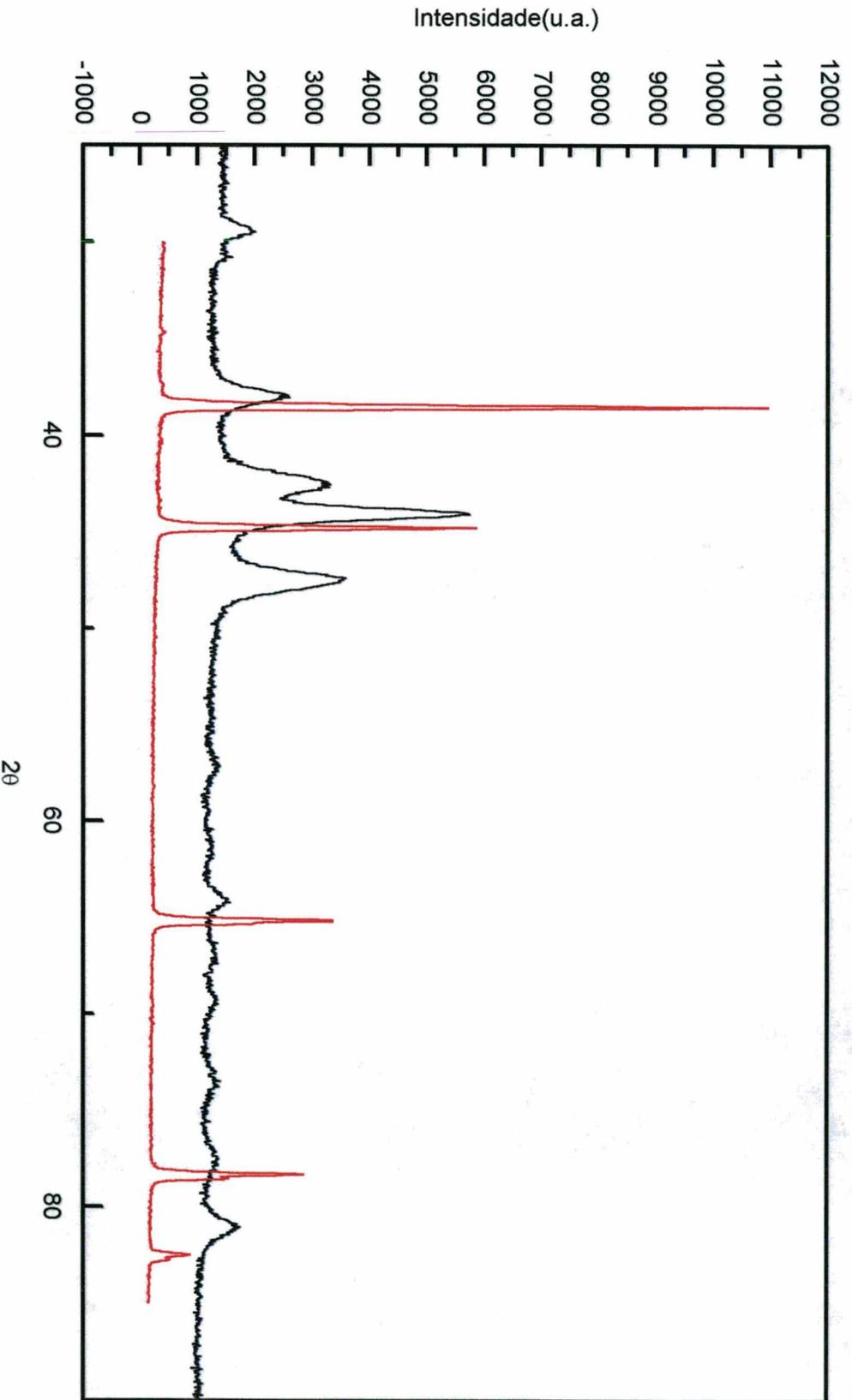


Figura 4.3 - Padrões de difração de raios-x para:  
— Amostra como coletada.  
— Alumínio puro com as intensidades divididas por 2 para melhor comparação.

Da Figura 4.2, observamos o desaparecimento total dos picos do cobre associados aos planos atômicos (111), (200), (220), (311) e (222), e, também, que o pico mais intenso da amostra como coletada está ligeiramente deslocado para valores maiores de  $2\theta$  em relação ao pico associado ao plano atômico (111). Da Figura 4.3, somos induzidos a dizer que os picos do alumínio associados aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) desapareceram. Porém, durante a análise do padrão de difração da amostra como coletada constatamos que além da presença da fase  $\Theta$  (tetragonal b.c.), existe também a presença de alumínio metálico nanoestruturado, como será visto mais adiante. Da comparação dos padrões de difração mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3, concluímos que após 100 horas de moagem uma nova fase cristalográfica está presente na amostra.

Conforme explicado detalhadamente no capítulo 2, os materiais nanoestruturados são caracterizados pela presença de uma grande fração de volumes livres, centros de defeitos, tensões, regiões da rede cristalina contendo deformações e tamanho de cristalitos de algumas dezenas de Angstroms. Como consequência da combinação de todos estes fatores, os padrões de difração destes materiais mostram picos largos, mal resolvidos e de baixas intensidades. Isto é confirmado nos padrões de difração da amostra como coletada apresentados nas Figuras 4.1 a 4.3.

Usando o padrão de difração mostrada na Figura 4.1, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado considerando os picos localizados em  $2\theta = 37,9^\circ$  e  $47,4^\circ$  e a fórmula de Scherrer [6].

$$L = 0,91\lambda/(\beta\cos\theta)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos fótons de raios-x (em Angstrom),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico (em radianos) e  $\theta$  é a posição angular do pico. O valor encontrado foi  $L = 80 \text{ \AA}$ . Assim, confirmamos que o produto final obtido, após 100 horas de moagem, apresenta uma estrutura nanométrica.

Nesta tese, a composição nominal da mistura inicial era de 33 at.% de Cu e 67 at.% de Al. Portanto, de acordo com o diagrama de fases em equilíbrio mostrado na Figura 1.1, esperávamos obter uma liga possuindo a fase tetragonal C16 (fase  $\Theta$ ). Porém, de acordo com Havinga et al. [4], a obtenção do composto  $\text{CuAl}_2$  contendo a fase  $\Theta$  pura, é possível somente fazendo um desvio da concentração ideal  $\text{AB}_2$ . Estes pesquisadores obtiveram a fase  $\Theta$  pura preparando o composto  $\text{CuAl}_{2,06}$  (67,32 at.% Al). Fato similar também foi observado por Bradley et al. [3] na preparação do composto  $\text{Cr}_2\text{Al}$ . Em todas as tentativas feitas por estes últimos pesquisadores para a obtenção do composto  $\text{Cr}_2\text{Al}$ , sempre era encontrado um excesso de alumínio juntamente com a fase  $\beta$  Cr-Al. De acordo com estes pesquisadores, a fase  $\Theta$  pura nos sistemas  $\text{Cr}_2\text{Al}$  e  $\text{CuAl}_2$  é obtida somente se existe um excesso de alumínio na composição inicial. Seguindo estes dois trabalhos, para a composição estudada nesta tese (67 at.% Al), devemos obter um produto final contendo mais de uma fase.

Para a determinação estrutural de materiais policristalinos, nós usamos os programas computacionais INDEX, CELREF e DBWS. O programa INDEX permite calcular os índices de Muller (HKL), as distâncias interplanares (d) e as posições angulares das linhas de difração de um padrão de difração para as 14 redes espaciais de Bravais. O programa CELREF, baseado em um ajuste através do método dos mínimos quadrados não-lineares, permite o refinamento dos parâmetros de rede das 14 redes espaciais de Bravais, partindo das posições angulares ( $2\theta$ ) dos picos medidos no padrão de difração experimental e dos seus respectivos índices de Muller. O programa DBWS [7] permite simular um padrão de difração de uma liga policristalina contendo até 8 fases em equilíbrio.

A fim de identificarmos as linhas de difração pertencentes a fase tetragonal C16 da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  no padrão de difração, partimos dos valores dados por Havinga et al. [4] para os parâmetros de rede  $a=b=6,063 \text{ \AA}$  e  $c=4,872 \text{ \AA}$  e do cartão JCPDS-ICDD 25-12 correspondente a este composto. A Figura 4.4 mostra a superposição do padrão de difração do cartão acima e o padrão de difração medido para a amostra coletada (Figura 4.1).

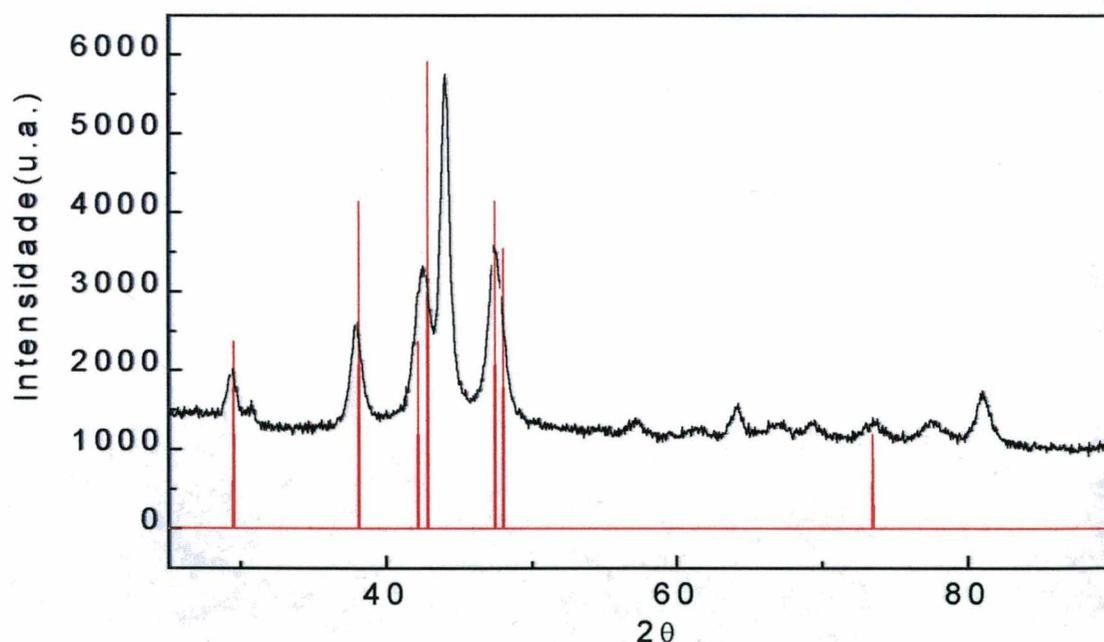


Figura 4.4 - Padrões de difração para:

— Amostra  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  como coletada.

— Cartão JCPDS - ICDD 25 - 12 do composto  $\text{CuAl}_2$ .

Da figura acima, observamos que os principais detalhes do padrão de difração desta fase são reproduzidos no padrão da amostra nanoestruturada. O uso destes valores juntamente com o programa INDEX permitiu-nos identificar todas as linhas de difração desta fase. Após essa identificação, verificamos a presença de vários outros picos, os quais se ajustam com aqueles pertencentes ao alumínio metálico. Esta constatação

ratifica resultados anteriores observados por [3,4]. De posse desta indexação inicial, dos índices HKL, das posições angulares e dos valores iniciais dos parâmetros de rede, usamos o programa CELREF para fazer o refinamento dos parâmetros de rede. Os valores finais dos parâmetros de rede refinados para a fase tetragonal C16 presente na amostra como coletada foram  $a = b = 6,0636 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8848 \text{ \AA}$ . Usando o mesmo procedimento e, partindo do parâmetro de rede do alumínio ( $a = 4,05 \text{ \AA}$ ), as linhas de difração que não pertencem a fase tetragonal C16 foram indexadas a uma rede cúbica do tipo face centrada (f.c.c.), com parâmetro de rede  $a = 4,0994 \text{ \AA}$ . As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram os índices HKL, as distâncias interplanares ( $d$ ) e as posições angulares ( $2\theta$ ) para as fases tetragonal C16 e f.c.c., respectivamente. As tabelas exibem todos os planos atômicos, para os quais as reflexões são permitidas nas referidas células unitárias, porém os valores em negrito correspondem as reflexões observadas no padrão de difração experimental mostrado na Figura 4.1.

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

Variação do ângulo  $\theta$ :  $10^\circ$  a  $50^\circ$

Tipo de rede cristalina: tetragonal

Parâmetros de rede refinados:  $a = b = 6,0636 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,8848 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

HKL	$d(\text{\AA})$	$\theta$	HKL	$d(\text{\AA})$	$\theta$
<b>110</b>	<b>4,2876</b>	<b>10,358</b>	<b>420</b>	<b>1,3559</b>	<b>34,650</b>
111	3,2224	13,841	421	1,3065	36,162
<b>200</b>	<b>3,0318</b>	<b>14,730</b>	<b>332</b>	<b>1,2335</b>	<b>38,679</b>
210	2,7112	16,516	500	1,2127	39,470
<b>211</b>	<b>2,3709</b>	<b>18,975</b>	430	1,2127	39,470
<b>220</b>	<b>2,1438</b>	<b>21,075</b>	<b>510</b>	<b>1,1892</b>	<b>40,411</b>
300	2,0212	22,421	<b>422</b>	<b>1,1854</b>	<b>40,564</b>
221	1,9631	23,123	<b>431</b>	<b>1,1770</b>	<b>40,918</b>
<b>310</b>	<b>1,9175</b>	<b>23,706</b>	511	1,5454	41,851
311	1,7849	25,588	520	1,1260	43,208
320	1,6817	27,284	<b>521</b>	<b>1,0972</b>	<b>44,636</b>
<b>222</b>	<b>1,6112</b>	<b>28,585</b>	432	1,0862	45,213
<b>321</b>	<b>1,5901</b>	<b>28,999</b>	333	1,0741	45,865
<b>400</b>	<b>1,5159</b>	<b>30,567</b>	<b>440</b>	<b>1,0719</b>	<b>45,987</b>
410	1,4706	31,614	441	1,0470	47,417
<b>330</b>	<b>1,4292</b>	<b>32,642</b>	<b>530</b>	<b>1,0399</b>	<b>47,844</b>
<b>411</b>	<b>1,4082</b>	<b>33,191</b>	522	1,0225	48,929
322	1,3851	33,818	531	1,0171	49,282
331	1,3717	34,195	<b>600</b>	<b>1,0106</b>	<b>49,713</b>

Tabela 4.4 – Índices de Miller (HKL), distâncias interplanares ( $d$ ) e ângulos ( $\theta$ ) para a fase tetragonal.

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

Variação da posição angular  $\theta$ :  $10^\circ$  a  $50^\circ$

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

Parâmetros de rede refinados:  $a = b = c = 4,0994 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

HKL	d(Å)	$\theta$	HKL	d(Å)	$\theta$
100	4,1109	10,808	300	1,3703	34,234
110	2,9068	15,379	310	1,3000	36,371
<b>111</b>	<b>2,3734</b>	<b>18,954</b>	<b>311</b>	<b>1,2395</b>	<b>38,459</b>
<b>200</b>	<b>2,0554</b>	<b>22,028</b>	<b>222</b>	<b>1,1867</b>	<b>40,512</b>
210	1,8385	24,792	320	1,1402	42,542
211	1,6783	27,345	321	1,0987	44,560
<b>220</b>	<b>1,4534</b>	<b>32,033</b>	<b>400</b>	<b>1,0277</b>	<b>48,599</b>
221	1,3703	34,234			

Tabela 4.5 - Índices de Müller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos ( $\theta$ ) para as reflexões permitidas do alumínio

Destas tabelas vemos um excelente acordo entre os valores calculados e aqueles observados no padrão de difração.

Uma comparação dos parâmetros de rede encontrados para a fase tetragonal C16 com aqueles dados por Havinga et al. [4], mostra que nossos valores são ligeiramente maiores, conduzindo a uma razão  $c/a = 0,8056$ , enquanto um valor de  $0,8036$  foi encontrada por [4]. Esta razão está relacionada com a concentração de elétrons de valência na liga. Porém, devido a existência de uma grande fração de volume livre, defeitos de vários tipos, tensões e deformações em materiais nanoestruturados, não podemos atribuir um aumento na razão  $c/a$  a um aumento ou redução na concentração de elétrons de valência. Esta razão também está associada com as posições dos átomos no interior da célula tetragonal C16. Para o alumínio, o aumento do parâmetro de rede de  $a = 4,05 \text{ \AA}$  para  $4,0994 \text{ \AA}$  é atribuído somente a presença de defeitos, tensões e deformações na rede cristalina do alumínio em excesso, uma vez que a presença da fase tetragonal C16 indica que não existe cobre atômico livre.

No capítulo 2, foi visto que Mechanical Milling de metais f.c.c. puros parece evidenciar um processo de sinterização formando partículas de diâmetro de até 1 milímetro. Porém, no caso do alumínio, este estudo mostra que quando este metal está dissolvido em uma matriz é possível obtê-lo em uma estrutura nanométrica. Usando a fórmula de Scherrer acima e a linha de difração localizada em  $2\theta = 44,056^\circ$ , correspondente ao plano atômico (200), o tamanho médio dos cristalitos calculado foi  $L = 109 \text{ \AA}$ .

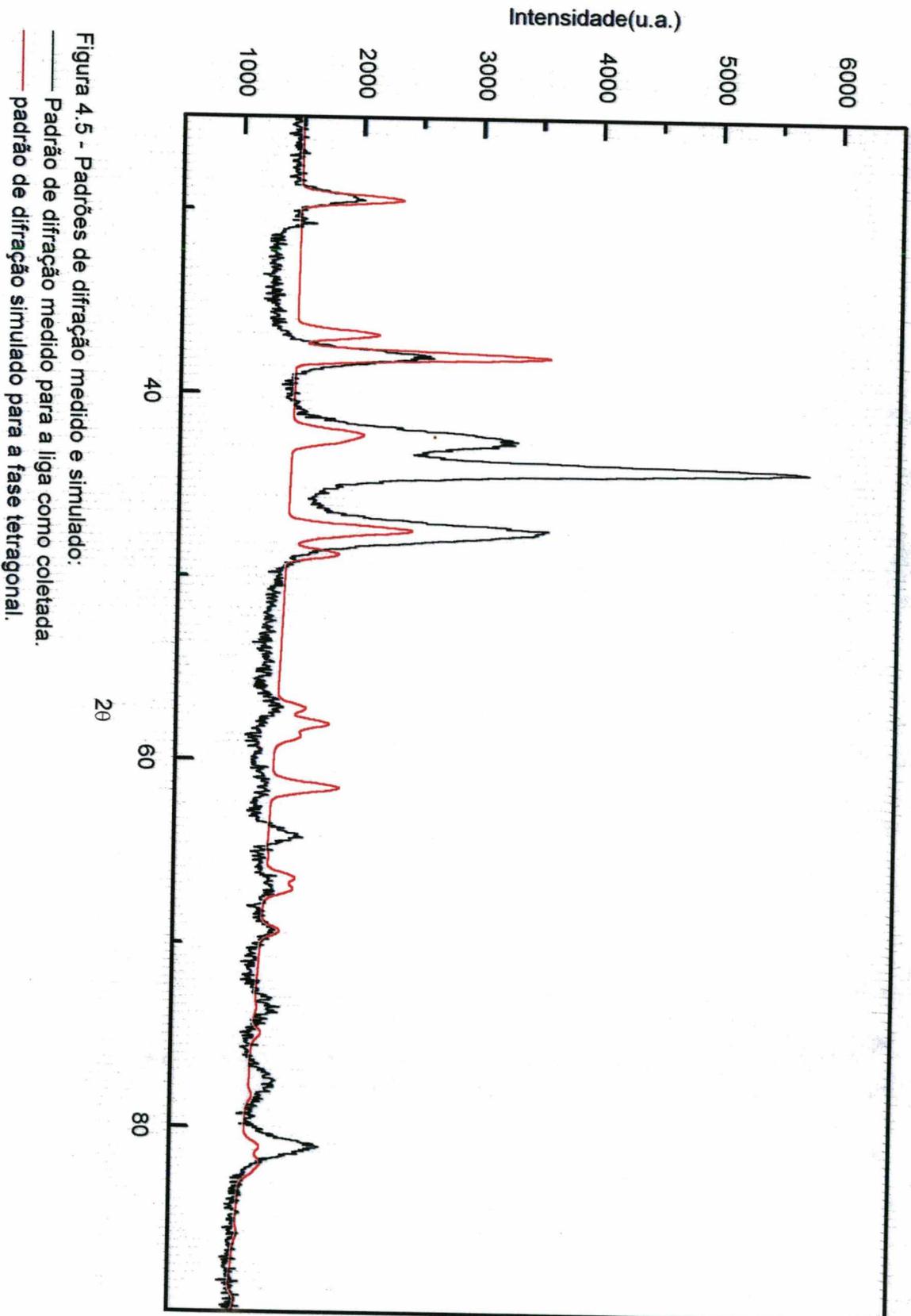
Partindo dos valores dos parâmetros de rede calculados para a célula tetragonal C16 presente na amostra como coletada, podemos ter uma idéia do número de células unitárias contidas em um cristalito e em uma casca esférica de largura igual ao parâmetro  $c$ . Assumindo um cristalito esférico com raio igual a  $L/2 = 40 \text{ \AA}$ , temos um volume igual a  $V = 268.082 \text{ \AA}^3$ . O volume da célula unitária tetragonal C16 é  $V_{\text{cel}} = 179.60 \text{ \AA}^3$ . Assim, o número total de células unitárias contidas em um cristalito médio é 1493. Considerando uma casca esférica de largura igual a  $c = 4,8848 \text{ \AA}$  e volume igual a  $V = 4\pi/3[(L/2)^3 - (L/2 - c)^3]$ , o número de células unitárias tetragonal C16 contidas nesta casca é 483. Assim, 32,3 % do número total de células contidas em um cristalito estão localizadas nesta casca esférica. Como cada célula unitária contém 4 moléculas  $\text{CuAl}_2$

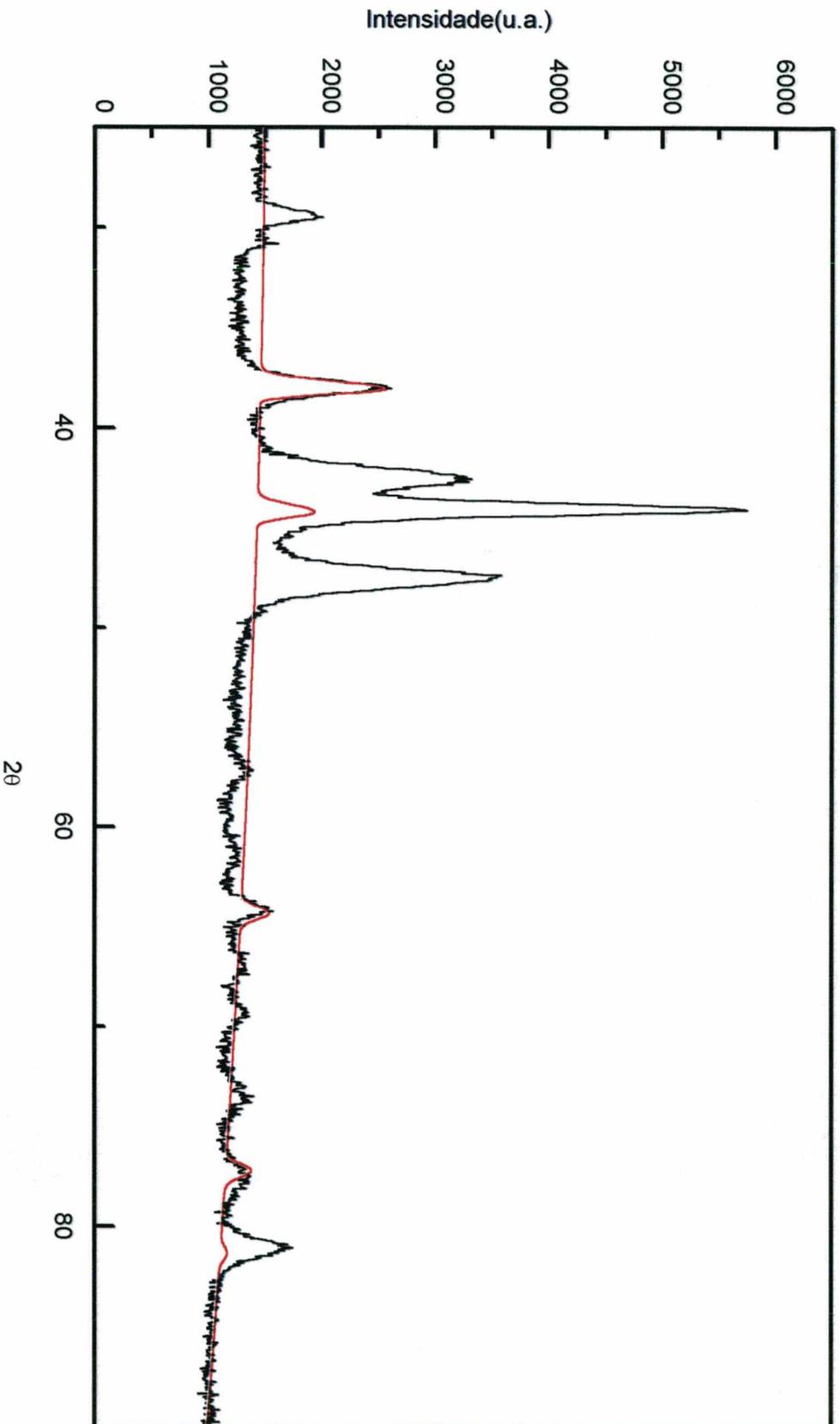
(12 átomos), temos que cada átomo ocupará um volume igual  $14,97 \text{ \AA}^3$ . Considerando este volume por átomo, podemos supor que, após a formação da liga, a prolongação da moagem não causará grandes efeitos no padrão de difração, em particular nas intensidades dos picos, pois esperamos que a probabilidade de um átomo ser atingido em uma colisão seja pequena, mesmo para as células unitárias localizadas na casca esférica. Como para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  nanoestruturada o maior número de células unitárias (67,7 %) estão localizadas em regiões mais internas do cristalito, conseqüentemente, os átomos localizados nestas células são menos sensíveis aos impactos mecânicos da moagem como também ao campo de tensões gerado nos contornos de grãos. Assim, o padrão de difração é melhor definido.

### 4.1.2 - Simulação do padrão de difração da amostra como coletada

Foi visto no capítulo 2 que a idéia básica de materiais nanoestruturados é gerar uma nova classe de sólidos desordenados obtidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de sorte que 50% ou mais do número total de átomos ou moléculas estejam situados nestes centros de defeitos. Nestes sólidos, o desalinhamento entre os cristalitos não somente reduz a densidade atômica na região interfacial como também gera um campo de tensões que se estende das regiões de contornos para dentro dos cristalitos. Este campo de tensões deslocam os átomos de suas posições ideais na rede. Adicionalmente, existem ainda a presença de uma grande fração de volumes livres, regiões da rede cristalina contendo deformações e tamanho de cristalitos de algumas dezenas de Angstroms. Devido a combinação de todos estes fatores, é esperado que os padrões de difração destes materiais mostrem picos largos, mal resolvidos e de baixas intensidades. Assim, é praticamente impossível gerar uma coletânea de dados cristalográficos para materiais nanoestruturados. Porém, de acordo com a argumentação dada anteriormente, esperamos um padrão de difração para a fase tetragonal C16 bem definido. A fim de simularmos o padrão de difração medido para a amostra como coletada, usamos os dados cristalográficos mostrados na Tabela 4.1 para o composto  $\text{CuAl}_{2,06}$ , os parâmetros de rede calculados por nós ( $a = b = 6,0636 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8848 \text{ \AA}$ ) e o programa DBWS. Dados cristalográficos de outros autores [1] não foram considerados, uma vez que em muitos casos estes dados são apresentados somente como aproximações grosseiras. Da Figura 4.4 fica evidente que todos os detalhes do padrão de difração mostrado na Figura 4.1 não serão reproduzidos, porém, os principais serão.

As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram os padrões simulados para a fase tetragonal C16, para a fase f.c.c. do alumínio e a soma destes dois padrões superpostos ao padrão de difração da amostra como coletada.





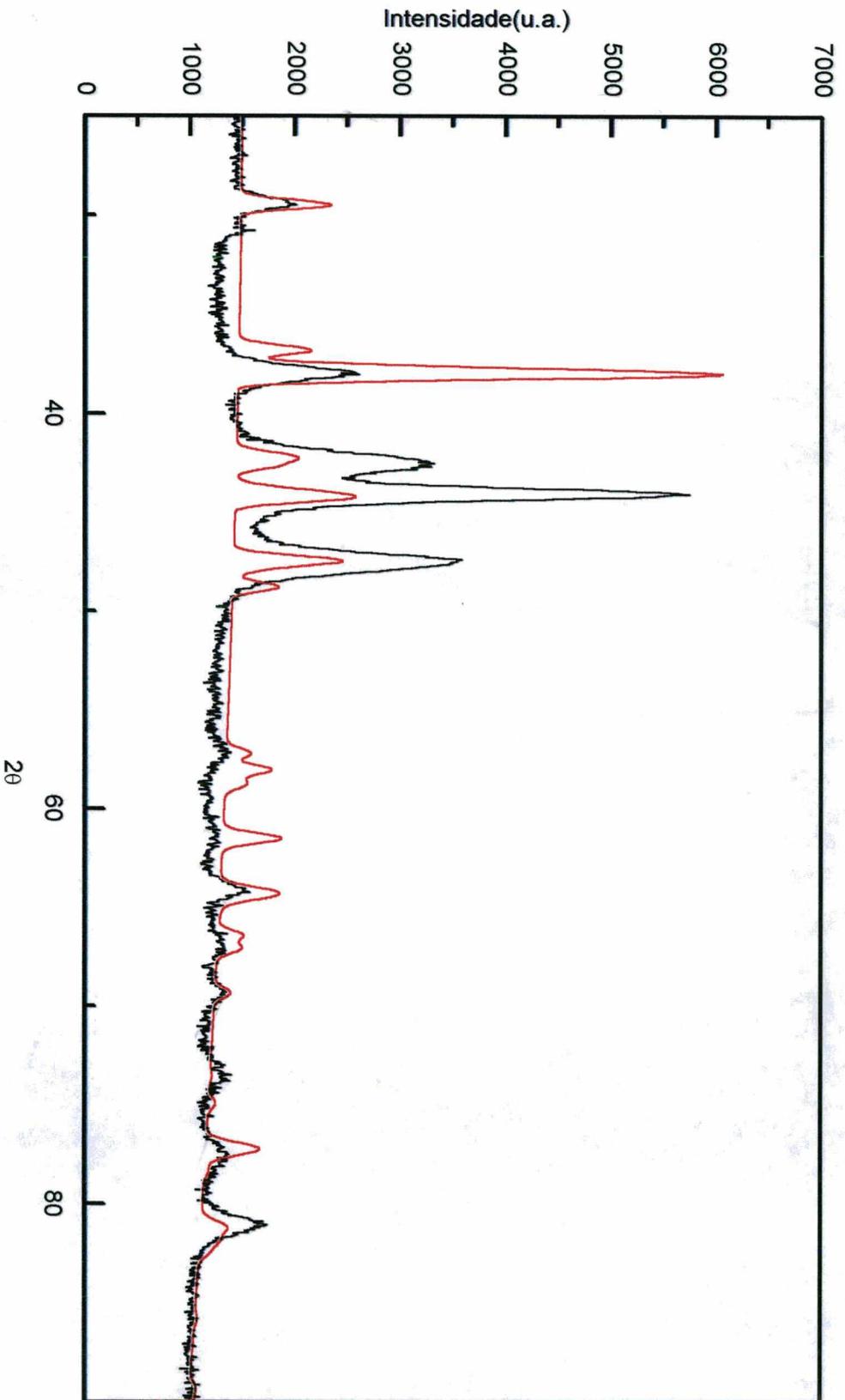


Figura 4.7 - Padrões de difração medido e simulado para:

— Padrão de difração medido para a liga como coletada.

— Padrão de difração simulado da fase tetragonal e do alumínio.

Das figuras 4.5, 4.6 e 4.7, podemos observar um bom acordo entre os padrões simulados e o experimental.

### 4.1.3 - Caracterização térmica

Da idéia básica de materiais nanoestruturados descrita no capítulo 2, pode ser visto que as propriedades destes materiais podem ser alteradas fazendo variar a alta densidade de centros de defeitos. A variação desta densidade pode ser feita através de tratamentos térmicos em temperaturas variadas. Para verificar as possíveis temperaturas para a realização de tratamentos térmicos, uma pequena quantidade da amostra como coletada (cerca de 5,70 mg) foi analisada pela técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), no intervalo de 30 °C a 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. A Figura 4.8 mostra o espectro DSC medido.

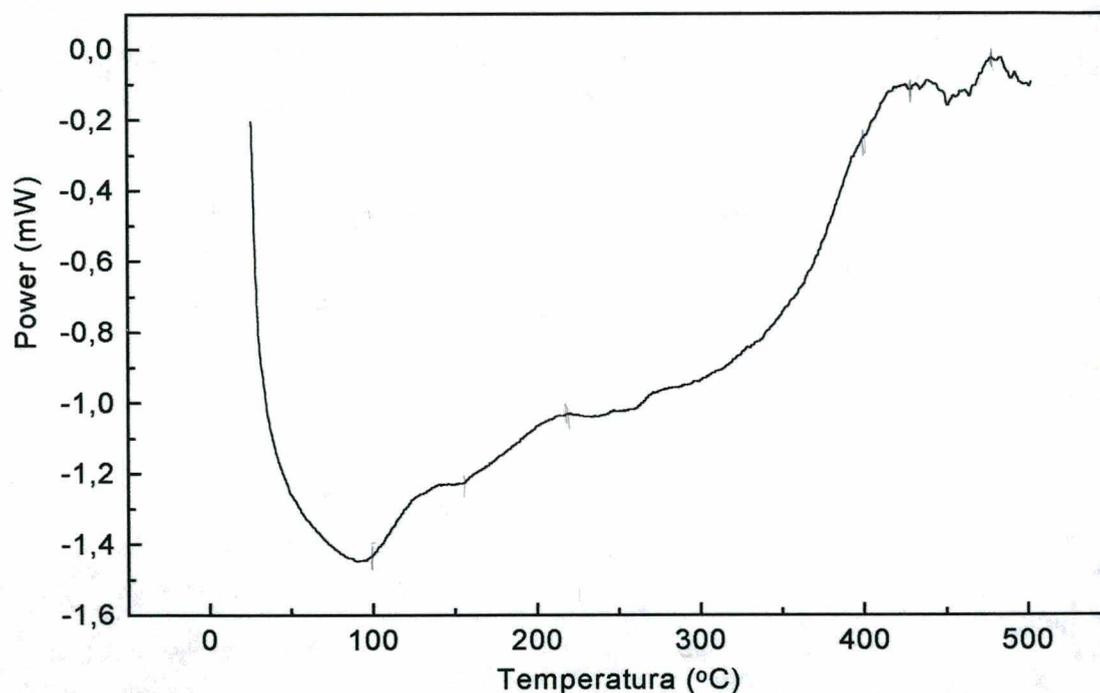


Figura 4.8 - Espectro de DSC da liga Cu<sub>33</sub>Al<sub>67</sub> como coletada.

Apesar do problema existente com a definição da linha de base, podemos observar um pequeno e fraco pico exotérmico existente entre 100 °C e 165 °C, um largo pico endotérmico localizado entre 225 °C e 400 °C e outro pico endotérmico, porém pequeno, entre 425 °C e 485 °C.

### 4.1.4 - Tratamento térmico

Baseado no espectro DSC mostrado na Figura 4.8, o tratamento térmico da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  foi realizado à temperatura de 480 °C durante 70 horas. Após este tempo, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada lentamente. Com a escolha desta temperatura, era evidente que novas fases poderiam nuclear e crescer na amostra. A seguir, o padrão de difração para esta amostra tratada (daqui em diante será chamada de amostra tratada) foi medido e está apresentado na Figura 4.9. A fim de uma melhor avaliação dos efeitos do tratamento térmico, o padrão de difração medido para esta amostra antes do tratamento térmico e o padrão de difração medido após o tratamento térmico são mostrados na Figura 4.10. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam ampliações destes padrões de difração.

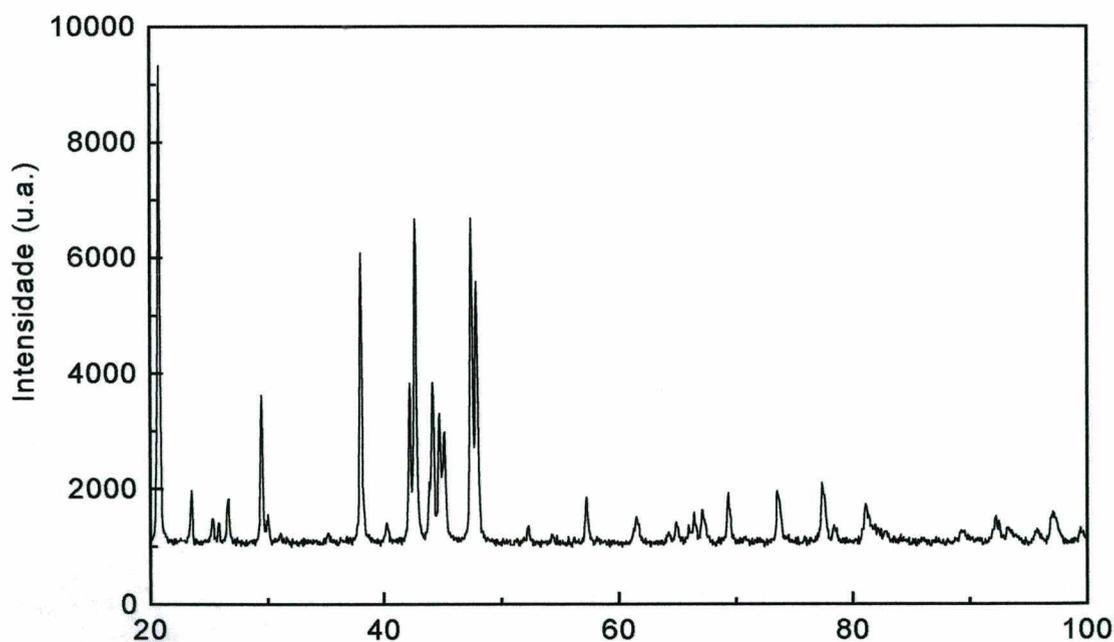


Figura 4.9 - Padrão de difração da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  tratada termicamente.

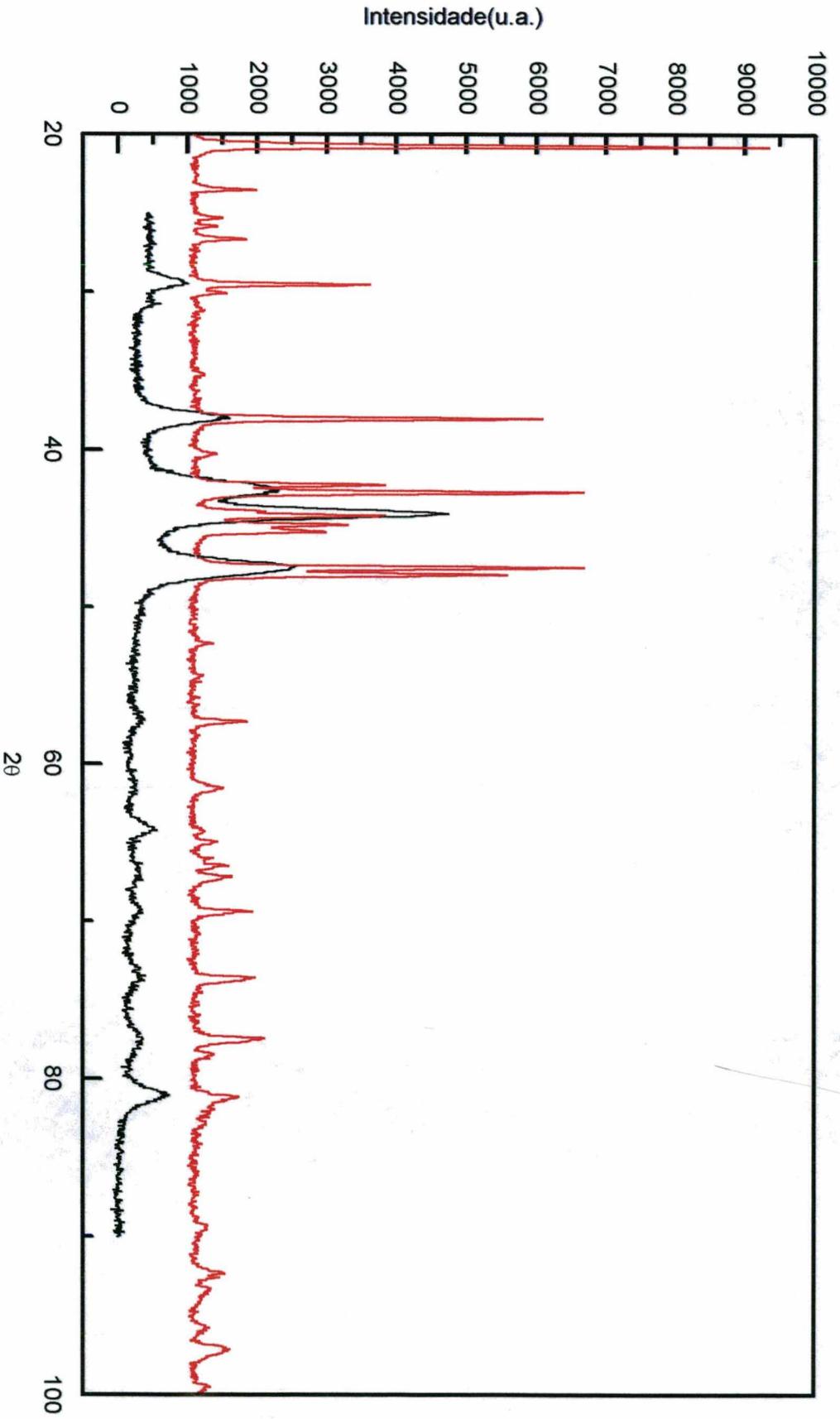
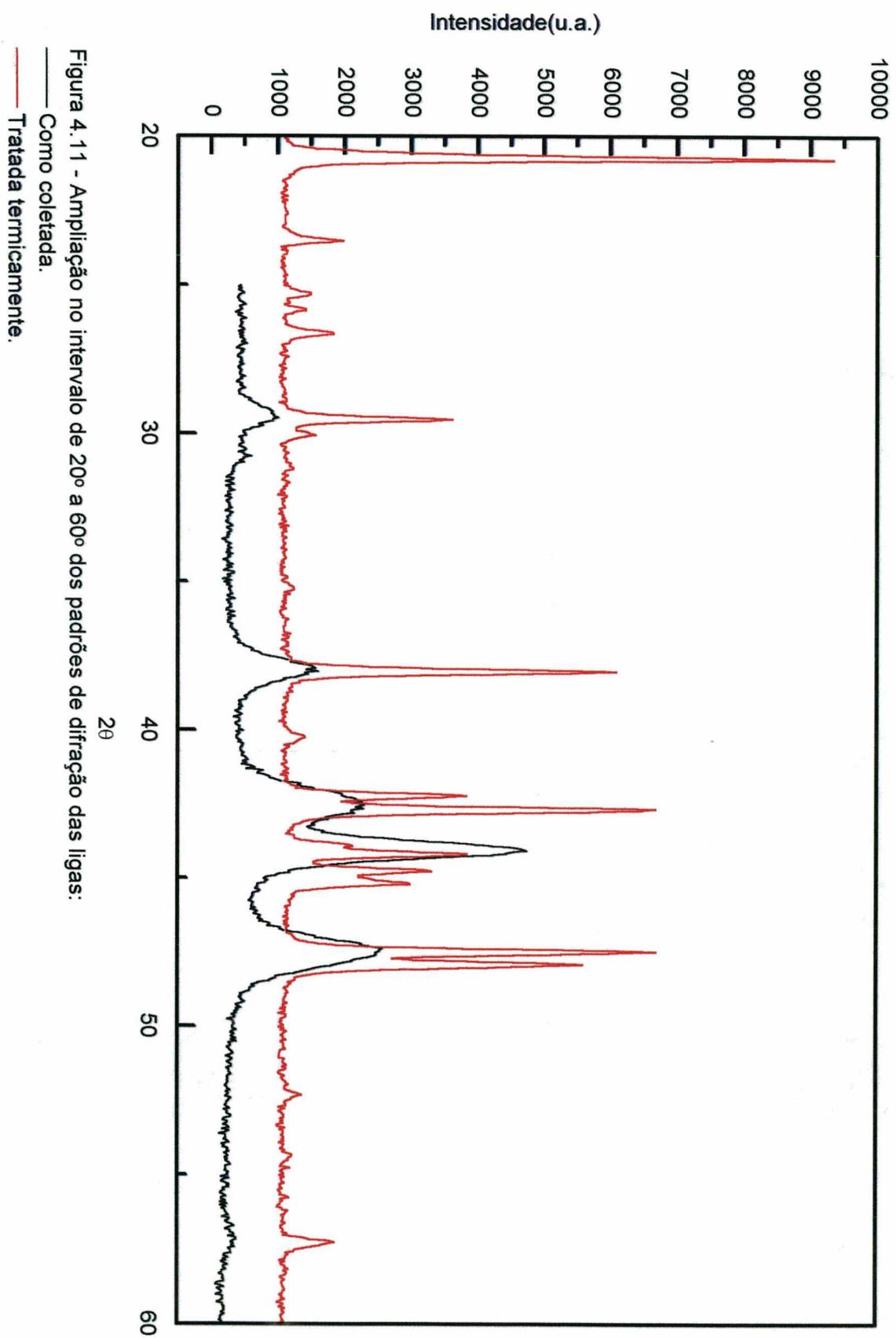


Figura 4.10 - Padrões de difração para:

— Amostra como coletada.

— Amostra tratada termicamente.



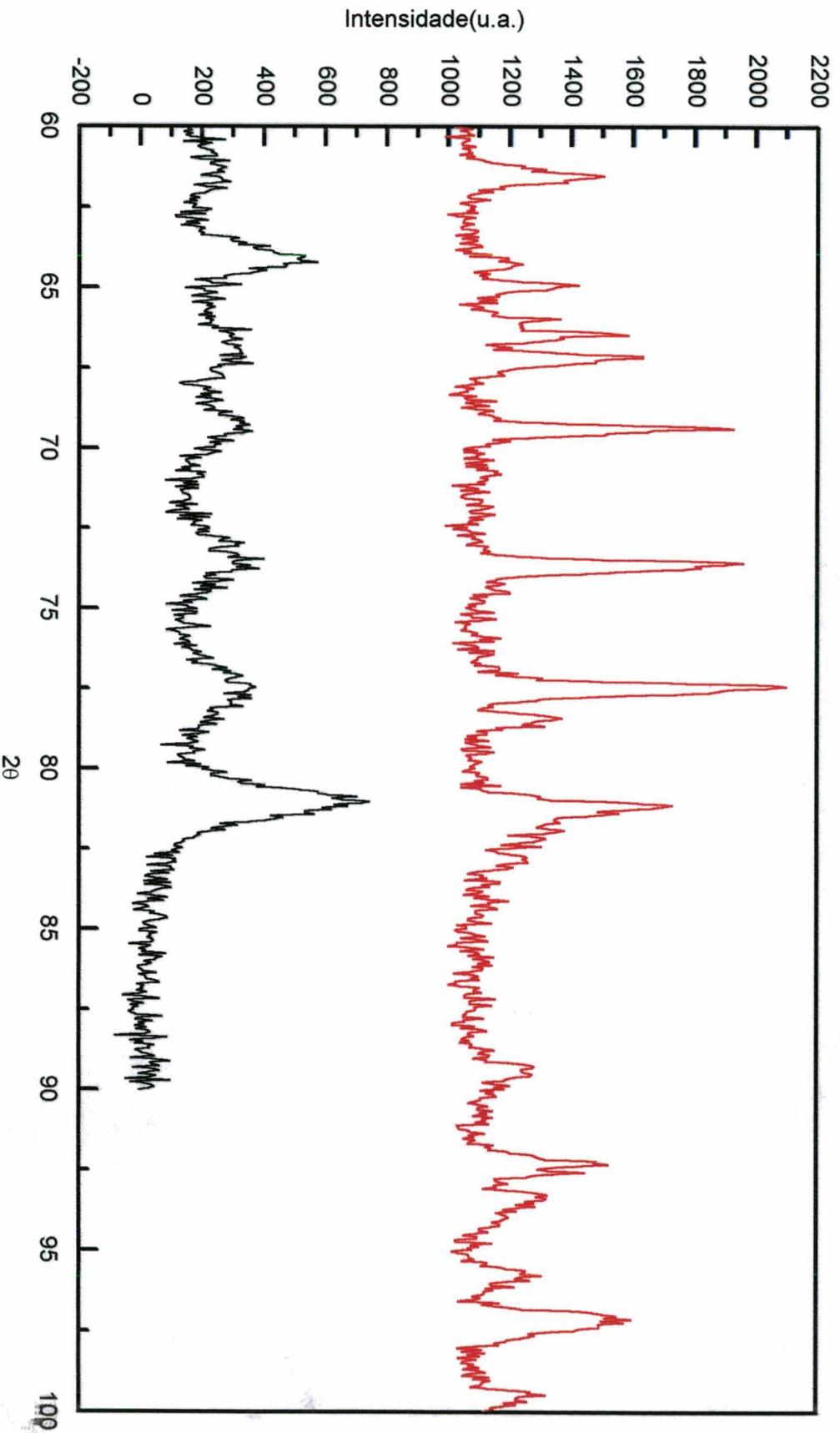


Figura 4.12 - Ampliação no intervalo de 60° a 100° dos padrões de difração das ligas:

Destas duas figuras ampliadas, podemos observar que a presença da fase tetragonal C16 (fase  $\Theta$ ) e da fase f.c.c. do alumínio metálico continuam presentes no padrão de difração da amostra tratada, porém, agora com picos mais intensos e mais estreitos. Alguns dos picos mais intensos presentes no padrão da amostra como coletada agora estão desdobrados em dois outros picos. Também é visto o aparecimento de vários outros picos em posições angulares, onde antes do tratamento térmico não havia picos. Isto mostra que o tratamento térmico deu surgimento a uma outra fase, o que pode ser compreendido pela presença de um pico endotérmico localizado entre 425 °C e 485 °C no espectro DSC.

O estreitamento e o aumento das intensidades dos picos das fases tetragonal C16 e f.c.c. do alumínio podem ser explicados através do aumento do tamanho dos cristalitos, da redução da densidade de centros de defeitos (lacunas, átomos intersticiais, discordâncias, contornos de grãos e contornos de interfases), eliminações de tensões causando um retorno dos átomos para suas posições ideais na rede e das deformações em regiões das células unitárias. Destas constatações, podemos observar as dificuldades encontradas para estabelecer dados para os materiais nanoestruturados, uma vez que a cada tratamento térmico, em diferentes temperaturas, as propriedades podem alterar.

Usando o mesmo procedimento descrito anteriormente para calcular o tamanho médio dos cristalitos, os valores calculados para as fases tetragonal C16 e f.c.c. do alumínio presentes na amostra tratada foram  $L = 358 \text{ \AA}$  e  $360 \text{ \AA}$ , respectivamente. Para a nova fase, este valor está em torno de  $L = 294 \text{ \AA}$ . Estes valores confirmam a presença de fases nanométricas na amostra tratada.

Tendo em vista que o padrão de difração medido para amostra tratada contém as fases tetragonal C16 e f.c.c. do alumínio (ver Figuras 4.5 a 4.7), é natural partir dos valores dos parâmetros de rede calculados para a amostra como coletada para se tentar uma indexação para este novo padrão. O mesmo procedimento para refinamento e indexação, já descrito anteriormente para a análise da amostra como coletada, foi aqui repetido. Para a fase tetragonal C16, os parâmetros de rede calculados foram  $a = b = 6,0547 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8719 \text{ \AA}$  (razão  $c/a = 0,8046$ ) e para a fase f.c.c. do alumínio o parâmetro de rede calculado foi  $a = 4,0993 \text{ \AA}$ . A identificação da nova fase presente no padrão de difração será descrita mais adiante. As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram as propriedades cristalográficas para as fases tetragonal C16 e f.c.c. Como anteriormente, elas mostram todas as reflexões permitidas para estas células e aquelas em negrito são as observadas no padrão de difração.

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

Variação da posição angular  $\theta$ :  $10^\circ$  a  $50^\circ$

Tipo de rede cristalina: tetragonal

Parâmetros de rede refinados:  $a = b = 6,0547 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,8719 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

HKL	$d(\text{\AA})$	$\theta$	HKL	$d(\text{\AA})$	$\theta$
<b>110</b>	<b>4,2813</b>	<b>10,373</b>	<b>420</b>	<b>1,3539</b>	<b>34,709</b>
111	3,2160	13,869	421	1,3044	36,227
<b>200</b>	<b>3,0273</b>	<b>14,753</b>	<b>332</b>	<b>1,2314</b>	<b>38,760</b>

210	2,7077	16,541	500	1,2109	39,540
<b>211</b>	<b>2,3668</b>	<b>19,009</b>	430	1,2109	39,540
<b>220</b>	<b>2,1407</b>	<b>21,108</b>	<b>510</b>	<b>1,1874</b>	<b>40,483</b>
300	2,0182	22,456	<b>422</b>	<b>1,1834</b>	<b>40,650</b>
221	1,9598	23,163	<b>431</b>	<b>1,1752</b>	<b>40,994</b>
<b>310</b>	<b>1,9147</b>	<b>23,743</b>	511	1,1537	41,930
311	1,7820	23,163	520	1,1243	43,287
320	1,6793	27,327	<b>521</b>	<b>1,0955</b>	<b>44,723</b>
<b>222</b>	<b>1,6080</b>	<b>28,647</b>	432	1,0843	45,311
<b>321</b>	<b>1,5876</b>	<b>29,050</b>	333	1,0720	45,982
<b>400</b>	<b>1,5137</b>	<b>30,617</b>	<b>440</b>	<b>1,0703</b>	<b>46,075</b>
410	1,4685	31,666	441	1,0454	47,512
<b>330</b>	<b>1,4271</b>	<b>32,696</b>	<b>530</b>	<b>1,0384</b>	<b>47,937</b>
<b>411</b>	<b>1,4060</b>	<b>33,250</b>	522	1,0208	49,040
322	1,3826	33,889	531	1,0156	49,384
331	1,3696	34,255	<b>600</b>	<b>1,0091</b>	<b>49,812</b>

Tabela 4.6 - Índices de Miller (HKL), posições interplanares (d) e os ângulos ( $\theta$ ) da fase tetragonal após o tratamento térmico.

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

Variação da posição angular  $\theta$ :  $10^\circ$  a  $50^\circ$

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

Parâmetros de rede refinados:  $a = b = c = 4,0993 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

HKL	d(Å)	$\theta$	HKL	d(Å)	$\theta$
100	4,0994	10,839	300	1,3665	34,344
110	2,8987	15,423	310	1,2963	36,489
<b>111</b>	<b>2,3668</b>	<b>19,009</b>	<b>311</b>	<b>1,2360</b>	<b>38,587</b>
<b>200</b>	<b>2,0497</b>	<b>22,093</b>	<b>222</b>	<b>1,1834</b>	<b>40,650</b>
210	1,8333	24,866	320	1,1370	42,690
211	1,6736	27,428	321	1,0956	44,718
<b>220</b>	<b>1,4494</b>	<b>32,133</b>	<b>400</b>	<b>1,0249</b>	<b>48,782</b>
221	1,3665	34,344			

Tabela 4.7 - Índices de Miller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos ( $\theta$ ) da fase f.c.c. do alumínio puro.

É observado um excelente acordo entre os valores calculados e aqueles observados. A diferença entre os valores da razão  $c/a = 0,8046$  encontrado para a amostra tratada e o valor  $c/a = 0,8036$  encontrado por Havinga et al. [4], pode ser explicada pela presença da estrutura nanométrica na amostra tratada, agora contendo uma taxa menor de centros de defeitos. Como esta razão está relacionada com a concentração de elétrons na camada de valência da liga e com as posições dos átomos no interior da célula tetragonal C16, é possível que para materiais nanoestruturados, como é o caso da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  estudada nesta tese, haja uma pequena variação nesta razão. Para o alumínio, não houve alteração no parâmetro de rede.

Para a fase tetragonal C16 presente na amostra tratada, as mudanças no padrão de difração também podem ser explicadas parcialmente pela variação do número de células unitárias contidas no interior do cristalito médio e em uma casca esférica. Usando o mesmo procedimento, já descrito anteriormente, encontramos 134.513 células unitárias tetragonal C16 no interior do cristalito médio e 10.687 células em uma casca esférica de largura igual a  $c = 4,8719 \text{ \AA}$ . Primeiramente, podemos observar que houve um aumento muito grande do número de células unitárias no interior e na casca esférica, após o tratamento térmico. Este aumento se deve ao crescimento do cristalito, redução da taxa de centros de defeitos (discordâncias, átomos intersticiais, contornos de grãos e contornos de interfases, lacunas), eliminação de tensões e deformações existentes nas células unitárias, permitindo que os átomos ocupem as posições ideais na rede. Assim, apesar de ainda existir uma estrutura nanométrica, o padrão de difração torna-se melhor definido.

## **4.1.5 - Simulação das fases presentes no padrão de difração da amostra tratada**

### **4.1.5.1 - Fase tetragonal C16**

O programa DBWS, baseado no método desenvolvido por H. Rietveld [7], é usado para simular padrões de difração de materiais policristalinos contendo até 8 fases cristalográficas. Este método baseia-se no refinamento de estruturas cristalinas e não de perfis, como é o caso dos programas CELREF e INDEX, descritos anteriormente. No método de Rietveld, são refinados os parâmetros contidos nos modelos usados para descrever a estrutura do cristal e outros efeitos, tais como do espécime e instrumentais, os quais influenciam a forma do padrão de difração. Neste método existe a possibilidade de extrair informações detalhadas da estrutura do cristal a partir de um padrão de difração de um material policristalino. Assim, podemos notar que o trabalho de Rietveld nesta tese é de grande importância, uma vez que os produtos finais obtidos pelo uso da técnica Mechanical Alloying são sempre materiais policristalinos ou amorfos, na forma de pós.

Por outro lado, a análise de estruturas cristalinas são realizadas, em sua maioria, para fases em equilíbrio. Também é bem conhecido que as intensidades das linhas de difração dependem das posições dos átomos no interior da célula e do número de fases presentes no padrão de difração. Como a amostra tratada apresenta uma estrutura nanométrica e três fases cristalinas, é esperado que o padrão de difração mostrado na Figura 4.9 não seja reproduzido em todos seus detalhes.

As propriedades cristalográficas para o composto  $\text{CuAl}_2$  determinadas por Havinga et al. [4] estão dadas na Tabela 4.1. Para simular a fase tetragonal C16, usamos os parâmetros de rede calculados para esta amostra tratada e as posições atômicas dadas na Tabela 4.1. As Figuras 4.13 a 4.14 mostram os padrões experimental e simulado para esta fase.

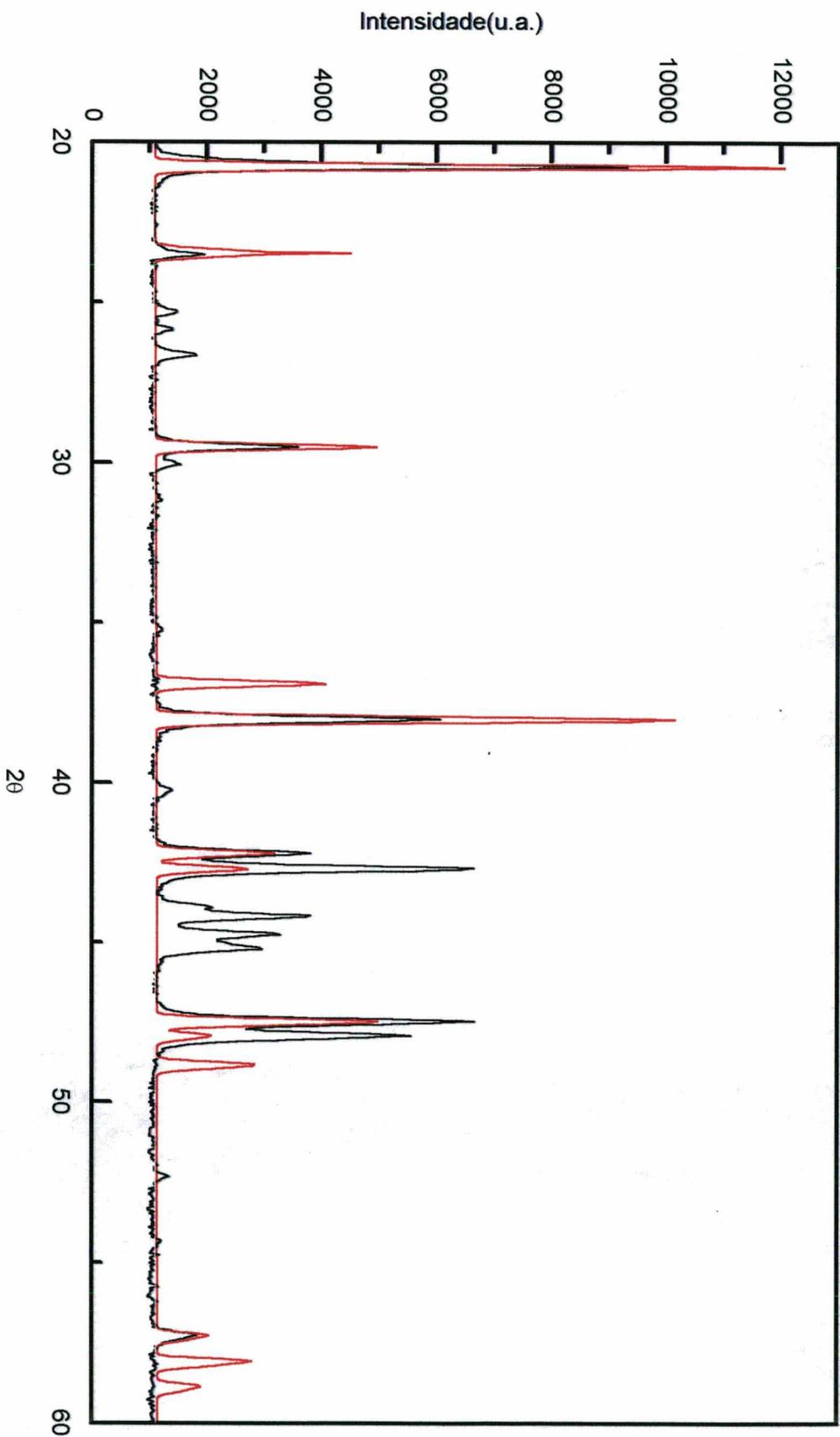
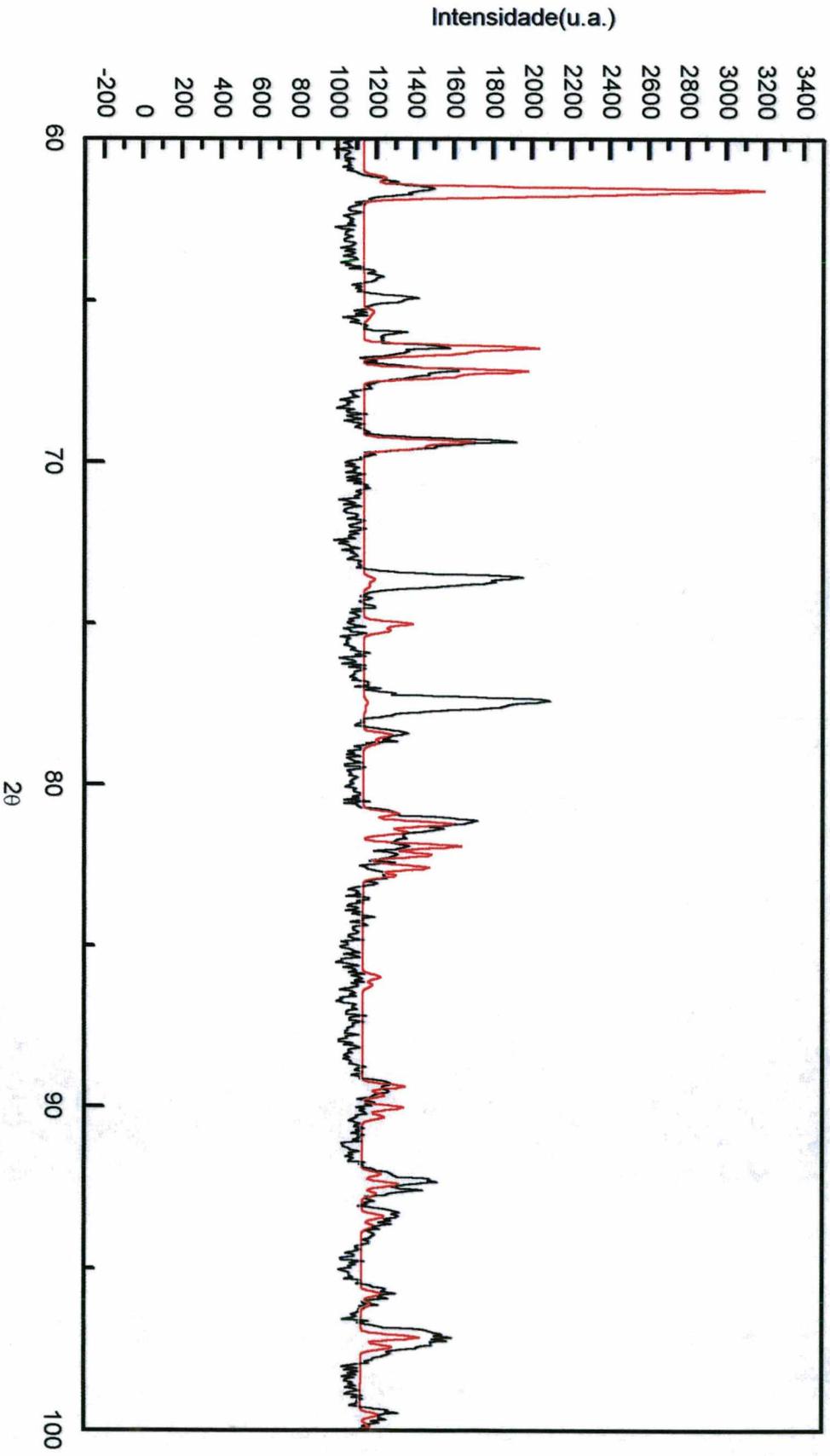


Figura 4.13 - Ampliação dos padrões de difração no intervalo de  $20^\circ$  a  $60^\circ$  para:

— Padrão de difração medido.

— Padrão de difração simulado para a fase tetragonal.



Das figuras mostrando os padrões de difração ampliados, podemos observar que todos os principais detalhes da fase tetragonal C16 são reproduzidos na simulação. Com exceção das discrepâncias nas intensidades, as quais já foram comentadas, podemos concluir que a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  preparada por Mechanical Alloying apresenta uma fase tetragonal C16 nanoestruturada.

#### 4.1.4.2 - Fase f.c.c. do alumínio

Como para a fase tetragonal C16, para a simulação do padrão de difração da fase f.c.c. do alumínio presente na amostra tratada, usamos o parâmetro de rede calculado por nós ( $a = 4,0993 \text{ \AA}$ ), o grupo espacial FM3M e 4 átomos de alumínio localizadas nas posições  $(0\ 0\ 0)$ ,  $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$  e  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ . A Figura 4.15 mostra os padrões experimental e simulado para esta fase f.c.c. nanoestruturada.

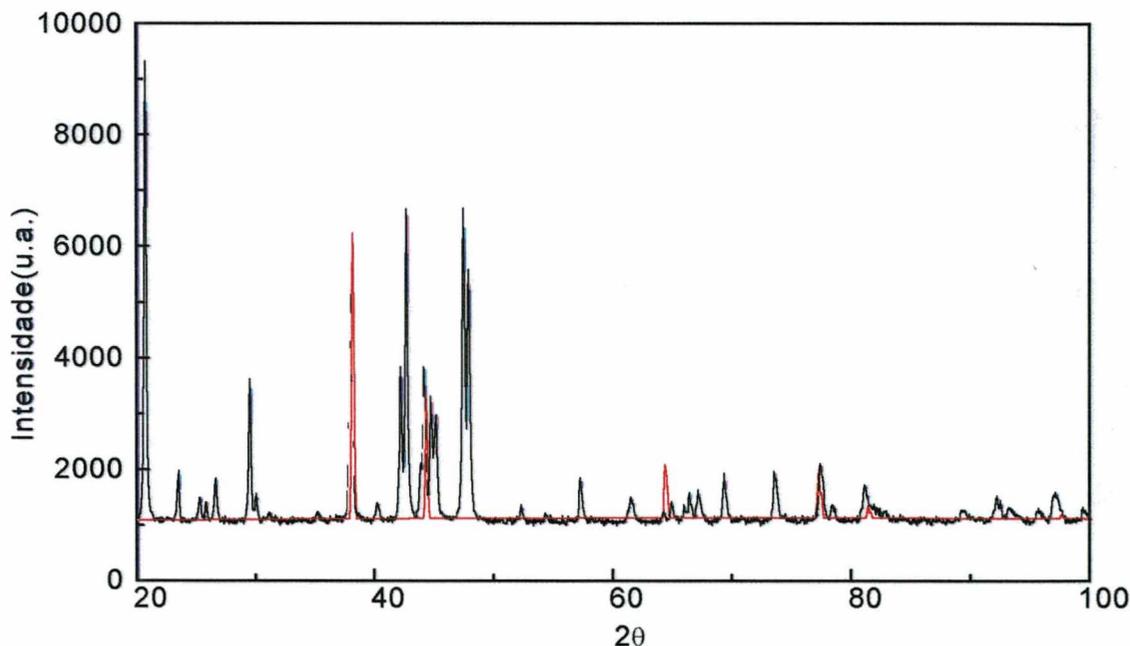


Figura 4.15 - Padrões de difração medido e simulado para:  
 — Padrão de difração medido da liga tratada termicamente.  
 — Padrão de difração simulado da fase f.c.c. do alumínio.

Desta figura, podemos observar que todos os picos do alumínio são reproduzidos na simulação e estão em bom acordo com o alumínio dissolvido na liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  preparada por Mechanical Alloying.

#### 4.1.4.3 - Fase tetragonal e fase f.c.c. do alumínio

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam as ampliações do padrão de difração simulado contendo as fases tetragonal e f.c.c. juntamente com o padrão de difração experimental da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  tratada termicamente.

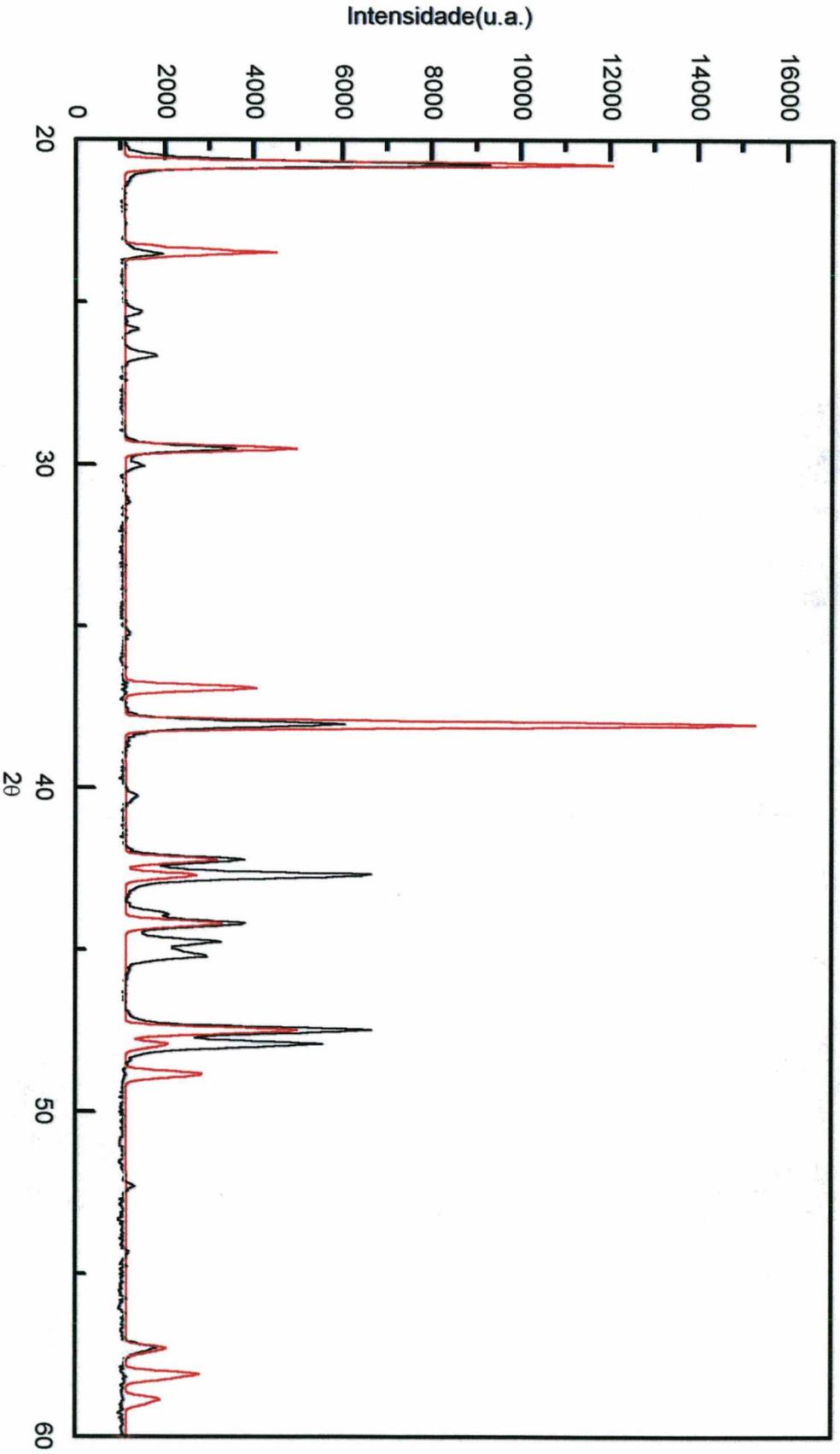


Figura 4.16 - Ampliação dos padrões de difração no intervalo de 60° a 100°.  
— Padrão de difração medido.  
— Padrão de difração simulado para as fases tetragonal e f.c.c..

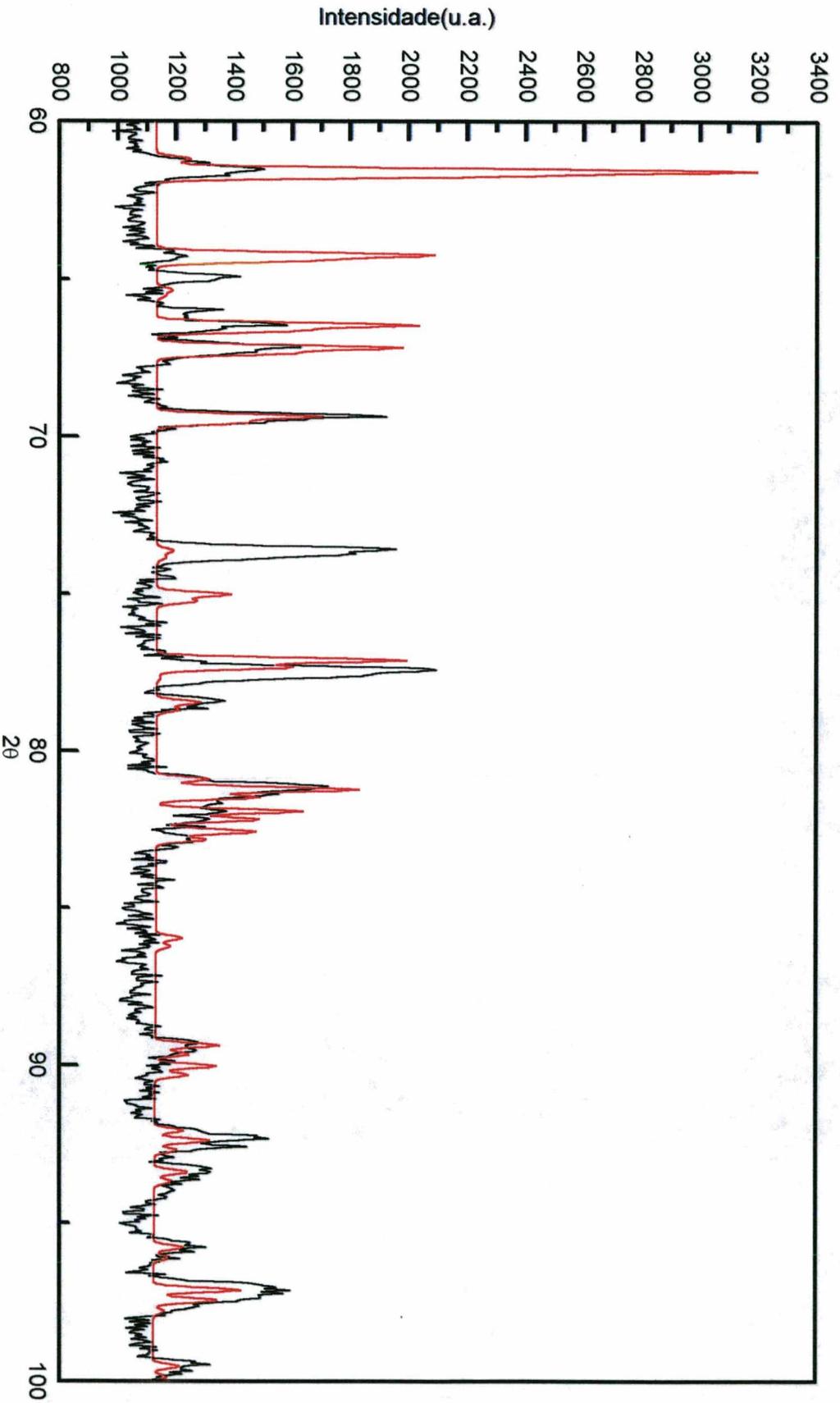


Figura 4.17 - Ampliação dos padrões de difração no intervalo de 60° a 100° para:  
— Padrão de difração medido.  
— Padrão de difração simulado para as fases tetragonal e f.c.c..

Destas figuras, constatamos que o padrão de difração simulado das fases tetragonal e f.c.c. explica parcialmente o padrão de difração experimental da liga tratada termicamente.

#### 4.1.6 - Identificação da terceira fase presente no padrão de difração da amostra tratada

De acordo com Bradley et al. [3], ligas  $\text{CuAl}_2$  preparadas com a composição exata apresenta uma mistura da fase tetragonal C16 com a fase  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$ . Nesta tese, a presença de uma outra fase, além daquelas já descritas, foi observada somente após o tratamento térmico. Usando os padrões de difração dados nos cartões JCPDS-ICDD para ligas do sistema Cu-Al, verificamos que nenhuma das fases, com exceção da composição equiatômica, reproduzia as linhas de difração não identificadas presentes no padrão de difração da amostra tratada. O composto  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$  existe em duas fases, a saber: 1) na fase monoclinica, com parâmetros de rede  $a = 12,066 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,105 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,913 \text{ \AA}$ , grupo espacial C2/m (no. 12), descrita por El Boragy et al. [8] (cartão JCPDS-ICDD 26-16) e, 2) na fase ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 6,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,16 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,04 \text{ \AA}$ , grupo espacial P, descrita por Razin et al. [9] (cartão JCPDS-ICDD 39-1371). As Figuras 4.18 e 4.19 mostram as linhas de difração destas duas fases superpostas ao padrão de difração da amostra tratada.

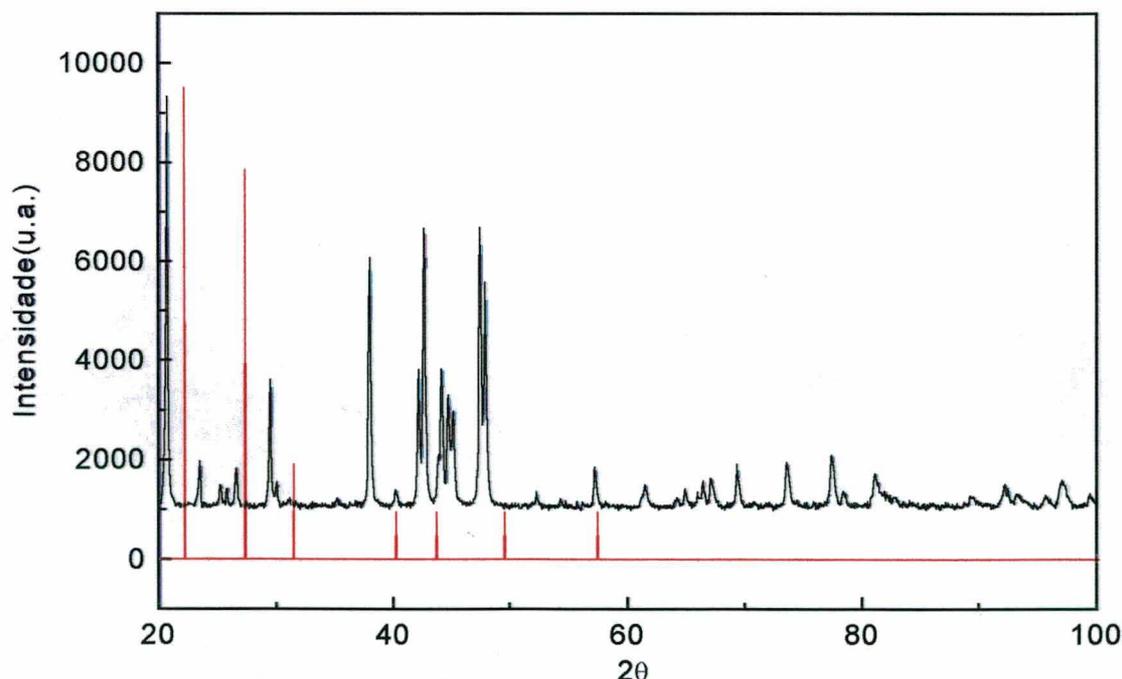


Figura 4.18 - Padrão de difração da liga tratada e o cartão JCPDS-ICDD 39-1371 da fase  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$ .

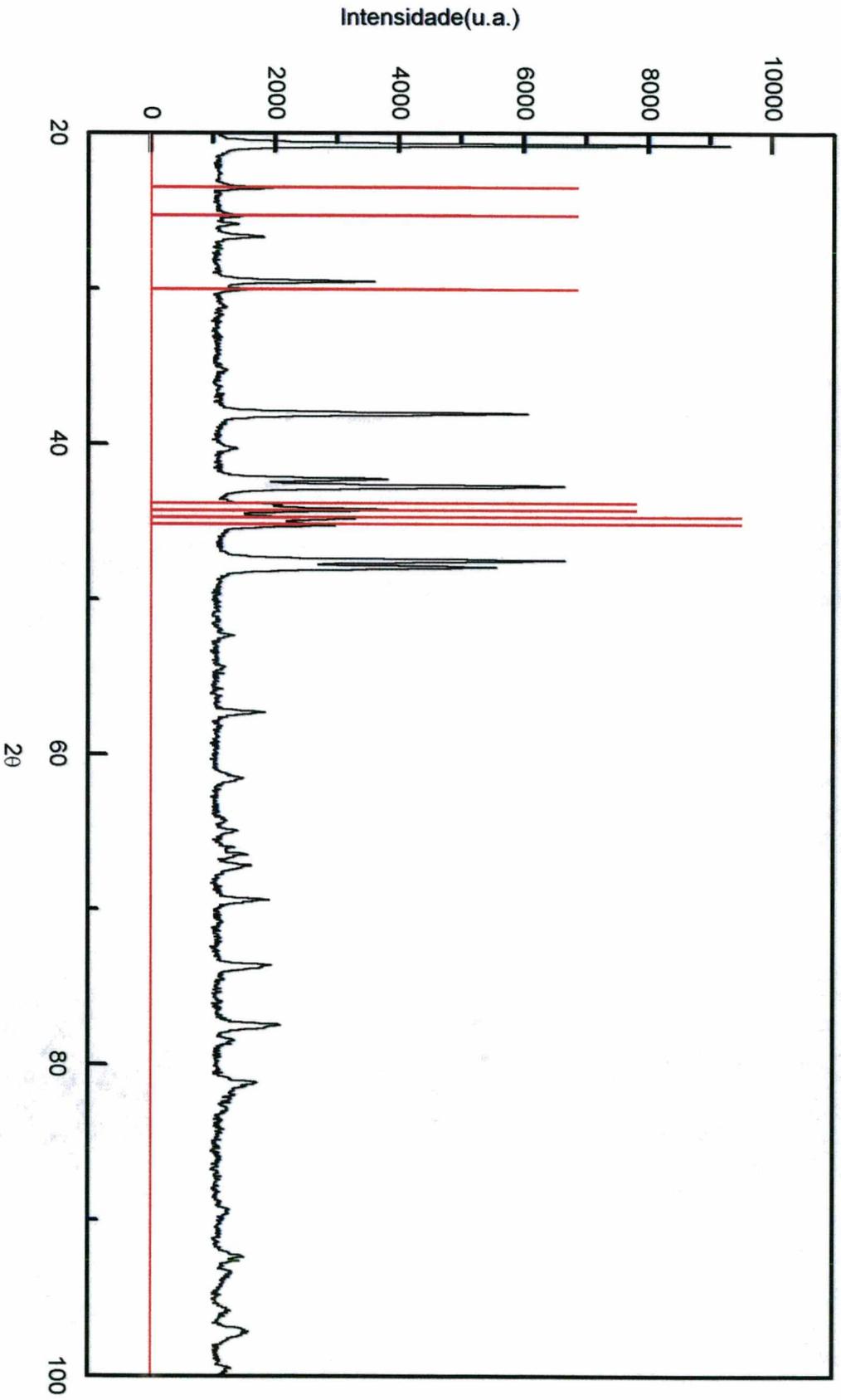


Figura 4.19 - Padrão de difração da liga tratada e o cartão JCPDS - ICDD 26-16 da fase  $\text{Cu}_{50}\text{Al}_{50}$ .

Da Figura 4.18, vemos que a fase ortorrômbica explica somente 2 picos de baixas intensidades do padrão da amostra tratada, enquanto as linhas de difração da fase monocínica (Figura 4.19) explica vários picos de alta e baixa intensidades do padrão da amostra tratada. Assim, com certa reserva, concluímos que a fase mais provável presente na amostra tratada é aquela descrita por El Boragy et al. [8]. Não foi possível simular esta fase pela falta das posições dos átomos no interior desta célula monocínica.

## 4.2- Referência bibliográfica

- [1] J. B. Friauf: *J. Amer. Chem. Soc.*, 49: 3107, 1927.
- [2] H. B. Wallbaum: *Z. Metallkunde*, 35: 218-221, 1943.
- [3] A. J. Bradley e S. S. Lu: *Z. Krist.* 96: 20, 1937.
- [4] E. E. Havinga e H Damsma: *J. Less-Common Metals*, 27: 160, 1972.
- [5] D. M. Trichês: Estudo da Fase  $\gamma$  nas ligas Cu<sub>67</sub>Al<sub>33</sub> e Ag<sub>39</sub>Cd<sub>61</sub> Fabricadas por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado, UFSC, 1997.
- [6] H. P. Klug e L. E. Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 2<sup>a</sup> edição.
- [7] H. M. Rietveld: *J. Appl. Crystallogr.*, 2: 65, 1969.
- [8] El-Boragy et al., *J. Less-Common Met.*, 29: 133, 1972.
- [9] L. Razin, N. Rudashevskii, L. Vyal'sov: *Zap. Vses. Mineral. O-Va*, 114, 1985.

## ***CAPÍTULO 5***

# ***FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA $Fe_{33}Sn_{67}$ NANOESTRUTURADA***

## 5.1 - Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os resultados obtidos para a liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturada. Os dados sobre o meio de moagem, massa do material, BPR e atmosfera estão descritos na Tabela 3.2, no capítulo 3.

O sistema Fe-Sn têm sido objeto de numerosas investigações no passado. Uma ampla pesquisa bibliográfica foi realizada e encontrou-se que a composição da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  estudada nesta tese, já havia sido estudada por diversos pesquisadores. H. J. Wallbaum [1], W. F. Ehret [2,3]. De acordo com E. E. Havinga e colaboradores [4], muitas das determinações das propriedades cristalográficas de diversos compostos e ligas pseudo binárias que possuem a estrutura do tipo  $\text{CuAl}_2$  (C16) são aproximações grosseiras. Assim, estes pesquisadores usando técnicas convencionais, as quais não permitem a obtenção de materiais nanoestruturados, prepararam e redeterminaram as propriedades cristalográficas (parâmetros de rede, posições dos átomos no interior da célula unitária) de vários compostos, inclusive do composto  $\text{FeSn}_2$  e de diversas ligas pseudo binárias que apresentam esta estrutura. Lembramos que a estrutura do tipo  $\text{CuAl}_2$  (C16) é do tipo tetragonal de corpo centrado (tetragonal b.c.) e possui grupo espacial I4/mcm (No.140). No interior da célula estão quatro moléculas  $\text{FeSn}_2$ , conforme mostra a Tabela 5.1 e, uma visão da célula tetragonal C16 está mostrada na Figura 1.3, do capítulo 1.

Tabela 5.1 – Posições atômicas dos átomos de Fe e Sn no interior da célula.

Átomos	Posições atômicas
Fe	(0,0,0; 0.5,0.5,0.5; 0,0,0.25; 0,0,0.75)
Sn	(0,0,0; 0.5,0.5,0.5; 0.1603,0.6603,0; -0.1603,0.3397,0; 0.6603,-0.1603,0; 0.3397,0.1603,0)

Igualmente como a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , a liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nunca foi produzida com uma estrutura nanométrica. Assim, o conhecimento dos efeitos desta nanoestrutura sobre as diversas propriedades desta liga é de grande importância, pois permite comparar suas propriedades com aquelas já bem conhecidas para esta liga não possuindo tal estrutura. Nesta tese, nos limitamos a mostrar que é possível a obtenção da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturada usando a técnica Mechanical Alloying e realizamos um amplo estudo de caracterização estrutural da mesma. Deste ponto de vista, este estudo é uma contribuição original.

Baseado em estudos anteriores sobre a preparação da liga nanoestruturada  $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$  [5] e no conhecimento do padrão de difração de raios-x da fase tetragonal C16, o processo de moagem foi interrompido após 154 horas e uma pequena quantidade da mistura (daqui em diante chamada de amostra coletada) foi retirada para ser examinada por difração de raios-x visando acompanhar o processo de formação da liga.

### 5.1.1 - Amostra como coletada

A amostra coletada era composta por um pó muito fino de cor cinza opaca. A Figura 5.1 mostra o padrão de difração de raios-x (daqui em diante será denominado somente por padrão de difração) medido para esta amostra. A fim de acompanhar a evolução estrutural ocorrida na mistura inicial com o aumento do tempo de moagem, mostramos nas Figuras 5.2 e 5.3 os padrões de difração dos elementos puros Fe e Sn juntamente com o padrão de difração da amostra. Como não dispomos dos padrões de difração do ferro e do estanho, eles foram simulados usando o método de Rietveld já introduzido no capítulo 4 desta tese. As propriedades cristalográficas dos elementos Fe e Sn são mostradas nas Tabelas 5.2 e 5.3, respectivamente.

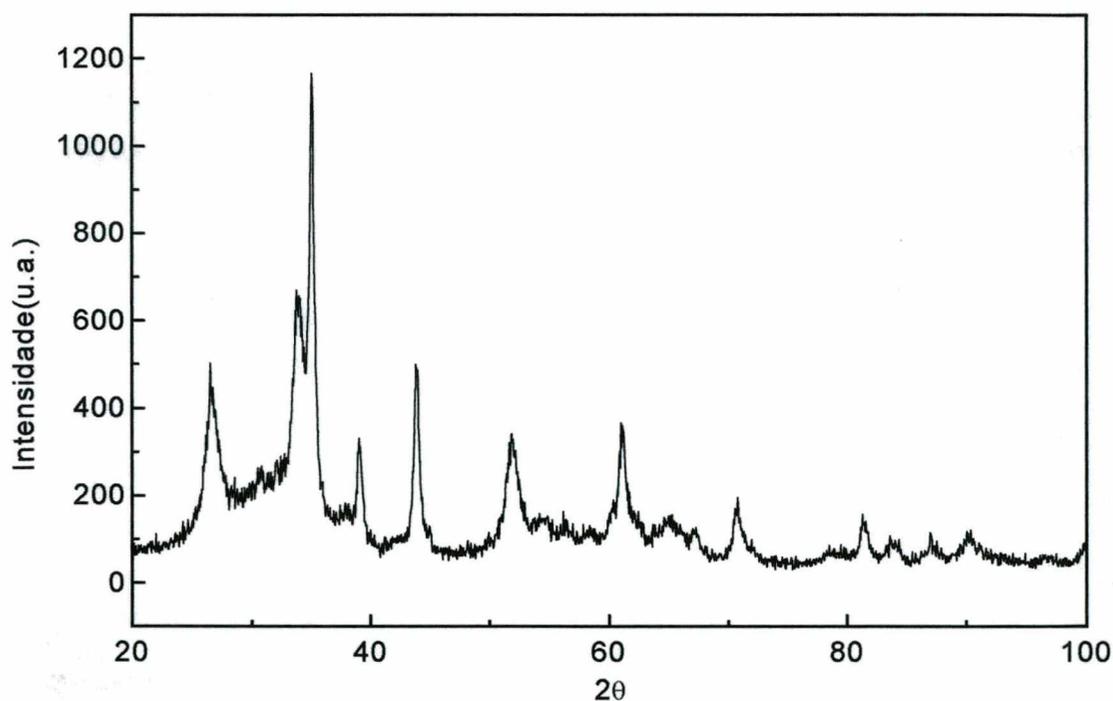


Figura 5.1 - Padrão de difração de raios-x da amostra como coletada.

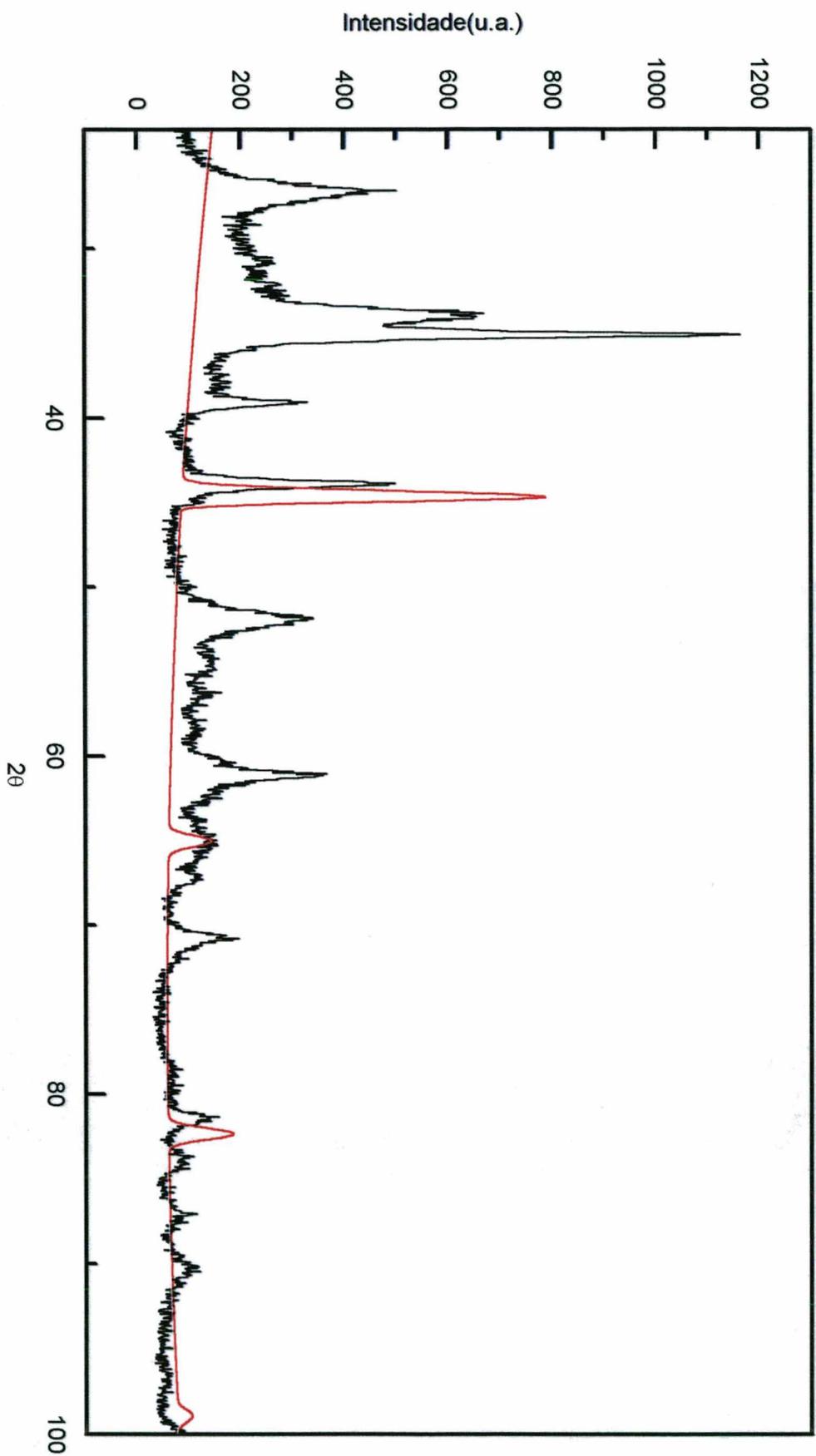
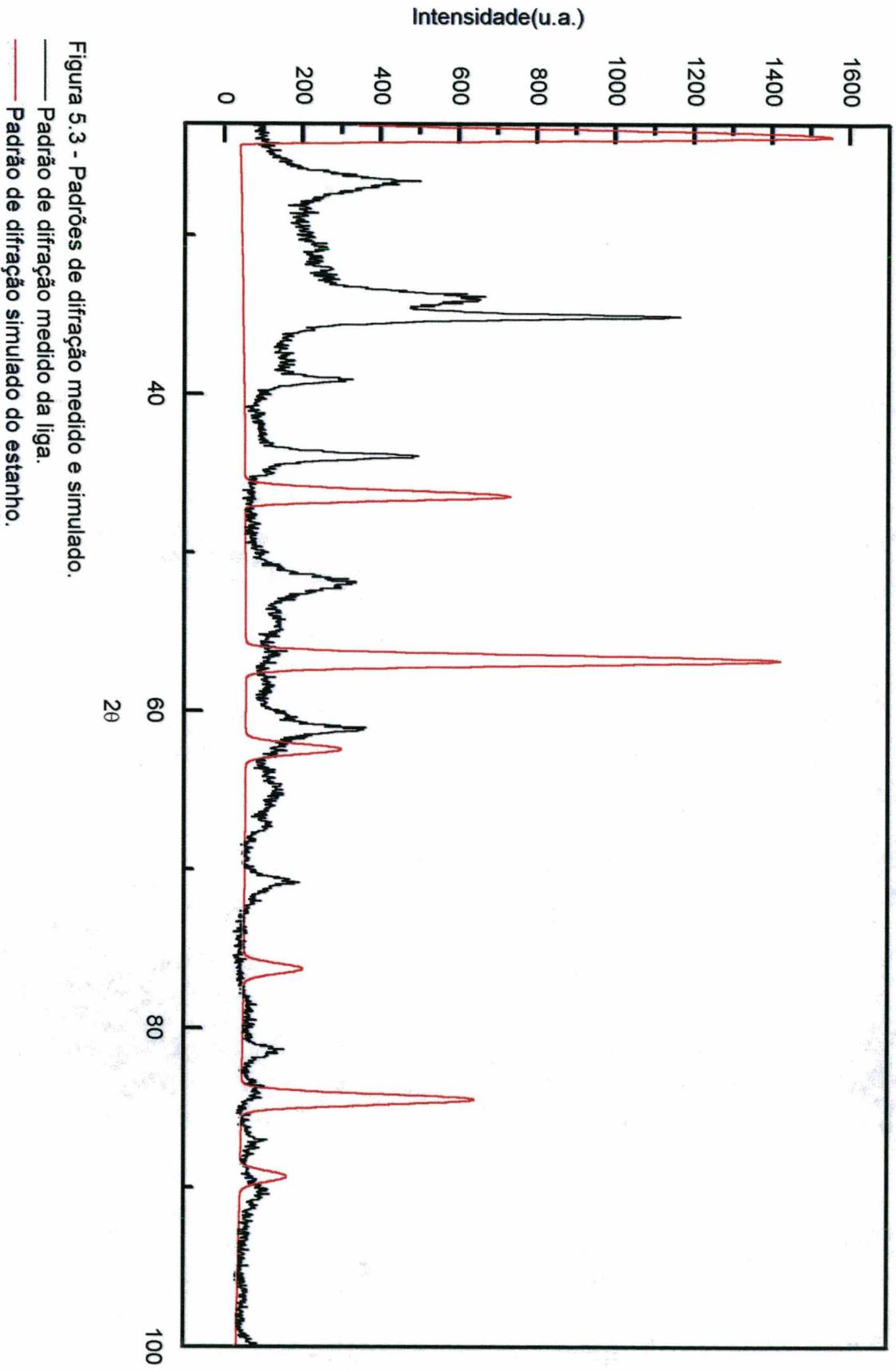


Figura 5.2 - Padrões de difração medido e simulado para:  
— Padrão de difração medido para amostra como coletada.  
— Padrão de difração simulado do ferro.



**FERRO**

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo  $\theta$ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: b.c.c.

Parâmetros de rede:  $a = b = c = 2,87 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 

HKL	d (Å)	2 $\theta$
1 1 0	2,0294	44,651
2 0 0	1,4350	64,988
2 1 1	1,1717	82,287
2 2 0	1,0147	98,881

Tabela 5.2 – Índices de Miller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos (2 $\theta$ ) para as reflexões permitidas do ferro.**ESTANHO**

Comprimento de onda usado: 1,5418 Å

Variação do ângulo  $\theta$ : 10° a 50°

Tipo de rede cristalina: f.c.c.

Parâmetros de rede:  $a = b = c = 6,49 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 

HKL	d (Å)	2 $\theta$
1 1 1	3,7470	23,745
<b>2 0 0</b>	<b>3,2450</b>	<b>27,486</b>
<b>2 2 0</b>	<b>2,2946</b>	<b>39,263</b>
3 1 1	1,9568	46,402
<b>2 2 2</b>	<b>1,8735</b>	<b>48,595</b>
<b>4 0 0</b>	<b>1,6225</b>	<b>56,736</b>
3 3 1	1,4889	62,365
<b>4 2 0</b>	<b>1,4512</b>	<b>64,175</b>
<b>4 2 2</b>	<b>1,3248</b>	<b>71,171</b>
/3 3 3	1,2490	76,226
5 1 1	1,2490	76,226
<b>4 4 0</b>	<b>1,1473</b>	<b>84,433</b>
5 3 1	1,0970	89,293
<b>6 0 0</b>	<b>1,0817</b>	<b>90,909</b>
<b>4 4 2</b>	<b>1,0817</b>	<b>90,909</b>
<b>6 2 0</b>	<b>1,0262</b>	<b>97,397</b>

Tabela 5.3 – Índices de Miller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos (2 $\theta$ ) para as reflexões permitidas do estanho.

Da Figura 5.2, observa-se que após 154 horas de moagem, os picos presentes no padrão de difração da amostra como coletada estão ligeiramente deslocados para valores menores de 2 $\theta$  em relação aos picos do ferro associados aos planos atômicos (110), (200), (211), e (220), não permitindo tirar conclusões sobre a presença de ferro metálico na amostra. Esta dúvida foi somente dirimida após análise da fase tetragonal C16 e, será detalhada mais adiante. Já a Figura 5.3 mostra que todos os picos do estanho desapareceram após este tempo de moagem, o que nos permite concluir que temos a

presença de uma outra fase cristalina, a qual é diferente das fases dos elementos iniciais da mistura.

Lembramos que a presença de picos largos, mal resolvidos e de baixas intensidades no padrão de difração da amostra como coletada (Figuras 5.1 a 5.3) são devido as características dos materiais nanoestruturados (grande fração de volumes livres, centros de defeitos, tensões, regiões da rede cristalina contendo deformações e tamanho de cristalitos de algumas dezenas de Angstroms). Considerando os picos bem resolvidos presentes no padrão de difração, o tamanho médio dos cristalitos foi estimado através da fórmula de Scherrer [6], dada no capítulo 4. O valor encontrado foi  $L = 164 \text{ \AA}$ . Assim, confirmamos que o produto final obtido, após 154 horas de moagem, apresenta uma estrutura nanométrica.

A composição nominal da mistura inicial é 33 at.% de Fe e 67 at. % de Sn. De acordo com o diagrama de fases em equilíbrio, mostrado na Figura 1.2, a preparação do composto  $\text{FeSn}_2$  na composição exata resulta somente no composto  $\text{FeSn}_2$ , o qual possui a fase tetragonal C16. Assim como para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , foi feita a superposição do padrão de difração do composto  $\text{FeSe}_2$  fornecido pelo cartão JCPDS-ICDD 25-415 ao padrão medido para a amostra coletada. Esta superposição está mostrada na Figura 5.4.

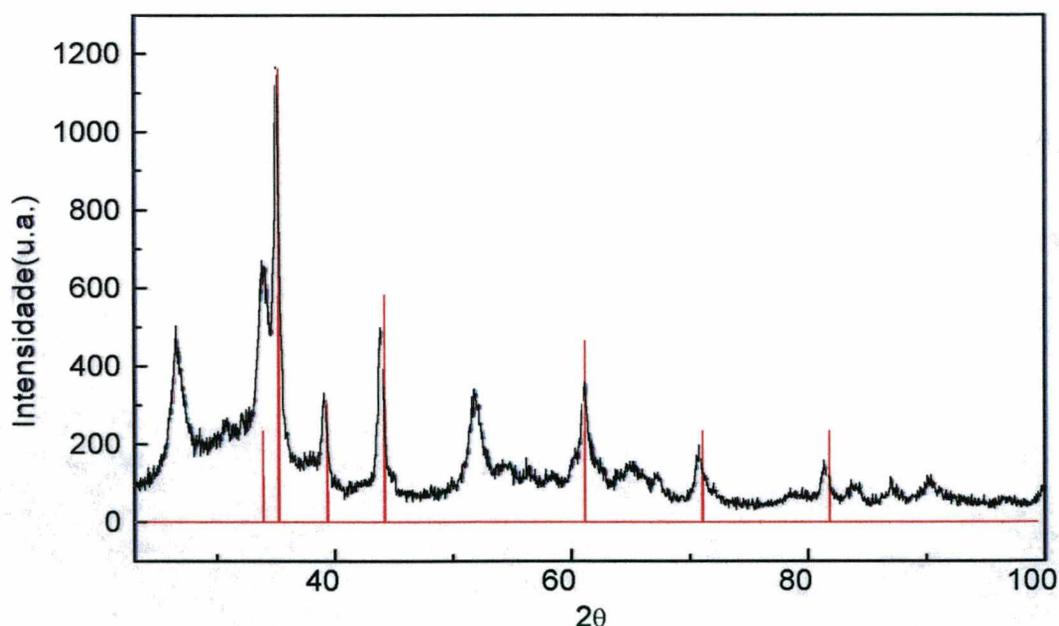


figura 5.4 - Padrão de difração e o cartão JCPDS-ICDD 25-415 da liga  $\text{FeSn}_2$ .

Desta figura podemos observar um bom acordo entre esses padrões, o que nos garante que a fase tetragonal C16 nanoestruturada foi obtido após 154 horas de moagem.

Assim como para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , os programas computacionais INDEX, CELREF e DBWS foram usados novamente para analisar o produto final obtido após 154 horas de moagem. Os parâmetros de rede da célula unitária foram calculados usando o mesmo procedimento aplicado para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ . Para isto, partimos dos valores

$a=b=6,539 \text{ \AA}$  e  $c=5,325 \text{ \AA}$  dados por Havinga et al. [4]. Os valores refinados encontrados para a amostra preparada por Mechanical Alloying foram  $a=b=6,5234 \text{ \AA}$  e  $c=5,3373 \text{ \AA}$ . A Tabela 5.4 apresenta os índices HKL, as distâncias interplanares (d) e as posições angulares ( $2\theta$ ) para a fase tetragonal C16 refinada. Nesta tabela estão todos os planos atômicos, associados a reflexões permitidas. Os valores em negrito correspondem as reflexões observadas no padrão de difração experimental mostrado na Figura 5.1.

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

Varição do ângulo  $\theta$ :  $10^\circ$  a  $50^\circ$

Tipo de rede cristalina: tetragonal

Parâmetros de rede refinados:  $a = b = 6,5234 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,3373 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

HKL	d(Å)	$2\theta$	HKL	d(Å)	$2\theta$
111	3.4900	25.523	<b>422</b>	<b>1,2800</b>	<b>74,068</b>
<b>200</b>	<b>3,2617</b>	<b>27,342</b>	<b>510</b>	<b>1,2793</b>	<b>74,109</b>
210	2,9174	30,644	<b>431</b>	<b>1,2674</b>	<b>74,929</b>
<b>211</b>	<b>2,5599</b>	<b>35,053</b>	511	1,2441	76,580
<b>220</b>	<b>2,3064</b>	<b>39,054</b>	520	1,2114	79,046
300	2,1745	41,529	<b>521</b>	<b>1,1813</b>	<b>81,472</b>
221	2,1172	42,707	432	1,1721	82,250
<b>310</b>	<b>2,0629</b>	<b>43,888</b>	333	1,1633	83,008
311	1,9242	47,237	<b>440</b>	<b>1,1532</b>	<b>83,902</b>
320	1,8093	50,439	441	1,1272	86,302
<b>222</b>	<b>1,7450</b>	<b>52,435</b>	<b>530</b>	<b>1,1188</b>	<b>87,113</b>
<b>321</b>	<b>1,7135</b>	<b>53,475</b>	522	1,1030	88,675
<b>400</b>	<b>1,6308</b>	<b>56,419</b>	<b>531</b>	<b>1,0950</b>	<b>89,505</b>
410	1,5822	58,319	<b>600</b>	<b>1,0872</b>	<b>90,315</b>
<b>330</b>	<b>1,5376</b>	<b>60,182</b>	610	1,0724	91,916
<b>411</b>	<b>1,5169</b>	<b>61,088</b>	<b>442</b>	<b>1,0586</b>	<b>93,478</b>
322	1,4975	61,965	<b>433</b>	<b>1,0521</b>	<b>94,231</b>
331	1,4775	62,901	<b>611</b>	<b>1,0514</b>	<b>94,310</b>
<b>420</b>	<b>1,4587</b>	<b>63,807</b>	532	1,0318	96,692
421	1,4071	66,443	<b>620</b>	<b>1,0314</b>	<b>96,732</b>
<b>332</b>	<b>1,3323</b>	<b>70,710</b>	540	1,0188	98,346
500	1,3047	72,438	621	1,0127	99,146
430	1,3047	72,438			

Tabela 5.4 – Índices de Müller (HKL), distâncias interplanares (d) e os ângulos ( $2\theta$ ) para a fase tetragonal.

Desta tabela vemos um excelente acordo entre os valores calculados e aqueles observados no padrão de difração.

Uma comparação dos valores da razão  $c/a = 0,8182$  com aquela dada em [4] ( $c/a = 0,8143$ ) mostra que este valor para a fase tetragonal C16 nanoestruturada é aproximadamente 0,5 % maior. Como já observado para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , este aumento na razão  $c/a$  para materiais nanoestruturados está provavelmente associado com a presença

de uma grande fração de volume livre, defeitos de vários tipos, tensões e deformações, não sendo possível atribuir esse aumento na razão  $c/a$  a um aumento ou redução na concentração de elétrons de valência, embora as características dos materiais nanoestruturados possam conduzir a uma conclusão deste tipo. Um argumento a ser considerado na elaboração de uma conclusão do tipo acima, é o fato de que o campo de tensões gerado nos contornos de grãos desloca todos os átomos de suas posições ideais, o que pode causar uma variação na densidade de elétrons de valência.

Como para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ , as características do padrão de difração medido para a amostra coletada podem ser explicadas parcialmente pelo número de células unitárias contidas no interior do cristalito médio e em uma casca esférica. Usando o mesmo procedimento descrito no capítulo 4 e considerando os parâmetros de rede refinados ( $a=b=6,5234 \text{ \AA}$  e  $c=5,3373 \text{ \AA}$ ) juntamente com o tamanho médio dos cristalitos ( $L/2 = 82 \text{ \AA}$ ), encontramos  $V_{\text{crist}} = 2.309.565 \text{ \AA}^3$  e  $V_{\text{cel}} = 227,13 \text{ \AA}^3$ . Assim, o número total de células unitárias contidas em um cristalito médio é 10.168,6 e em uma casca esférica de largura igual a  $c = 5,3373 \text{ \AA}$  e de volume igual a  $V = 4\pi/3[(L/2)^3 - (L/2 - c)^3]$  é 1859. Destes valores temos que 18,3 % do número total de células contidas em um cristalito médio estão localizadas nesta casca esférica. Como consequência disto, o padrão de difração da fase tetragonal C16 não sofrerá muitas mudanças, uma vez que um número maior de células unitárias (81,7%) estão localizadas em regiões mais internas do cristalito e, conseqüentemente sofrerão menos impactos mecânicos e seus átomos são menos sensíveis aos campos de tensões gerado nos contornos de grãos. O resultado disto é um padrão de difração melhor definido.

### 5.1.2 - Simulação do padrão de difração da amostra como coletada

Como já mencionado no capítulo 4, é praticamente impossível gerar um banco de dados das propriedades cristalográficas para materiais nanoestruturados, uma vez que estes materiais são concebidos pela introdução de uma alta densidade de centros de defeitos, de sorte que 50% ou mais do número total de átomos ou moléculas estejam situados nestes centros de defeitos. Adicionalmente, o campo de tensões gerado nos contornos de grãos se estende para dentro dos cristalitos, deslocando os átomos de suas posições ideais na rede. A combinação destes defeitos com os efeitos do tamanho nanométrico dos cristalitos torna a simulação de um padrão de difração de um material nanoestruturado uma tarefa muito difícil. Usando as posições atômicas dados por E. E. Havinga e colaboradores [4] para o composto  $\text{FeSn}_2$ , e os valores dos parâmetros de rede calculados por nós e o programa DBWS, simulamos o padrão de difração da amostra como coletada. A Figura 5.5 mostra o padrão experimental e o simulado para a fase tetragonal C16.

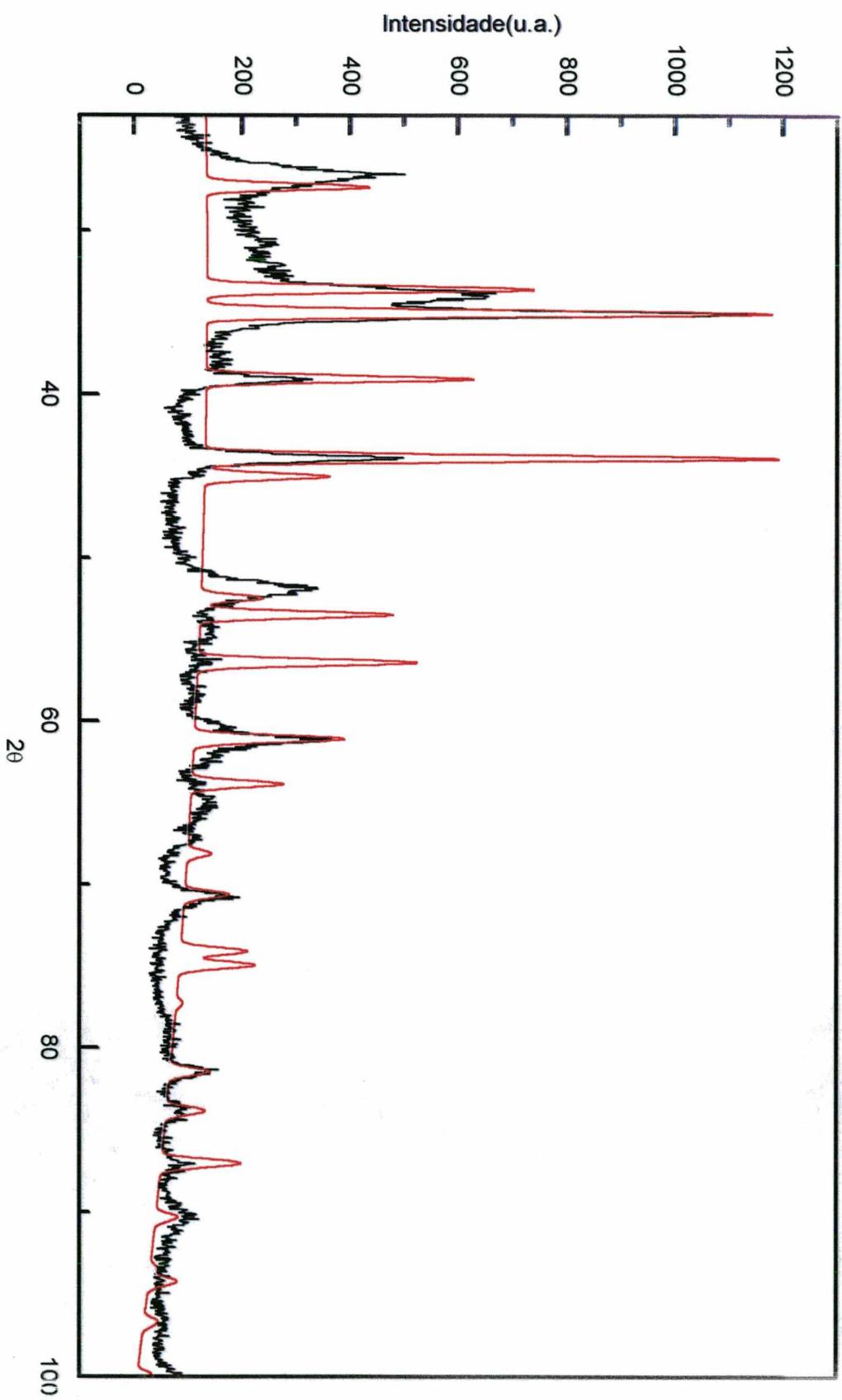


Figura 5.5 - Padrões de difração medido e simulado para a liga como coletada.

— Padrão de difração medido.

— Padrão de difração simulado.

Desta figura, podemos observar que os todos os picos observados no padrão experimental são reproduzidos no padrão simulado. Alguns picos do padrão simulado estão ligeiramente deslocados para valores maiores de  $2\theta$  e entre  $70^\circ$  e  $80^\circ$  é visto dois picos mal resolvidos no padrão simulado, enquanto não existem no padrão experimental. De um modo geral, vemos um bom acordo entre os padrões experimental e simulado.

### 5.1.3 - Caracterização térmica

Da idéia básica de materiais nanoestruturados descrita no capítulo 2, pode ser visto que as propriedades destes materiais podem ser alteradas fazendo variar a alta densidade de centros de defeitos. A variação desta densidade pode ser feita através de tratamentos térmicos em temperaturas variadas. Para verificar as possíveis temperaturas para tratamentos térmicos, uma pequena quantidade da amostra como coletada (cerca de 9,60 mg) foi analisada pela técnica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), no intervalo de  $30^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . A Figura 5.6 mostra o espectro DSC obtido.

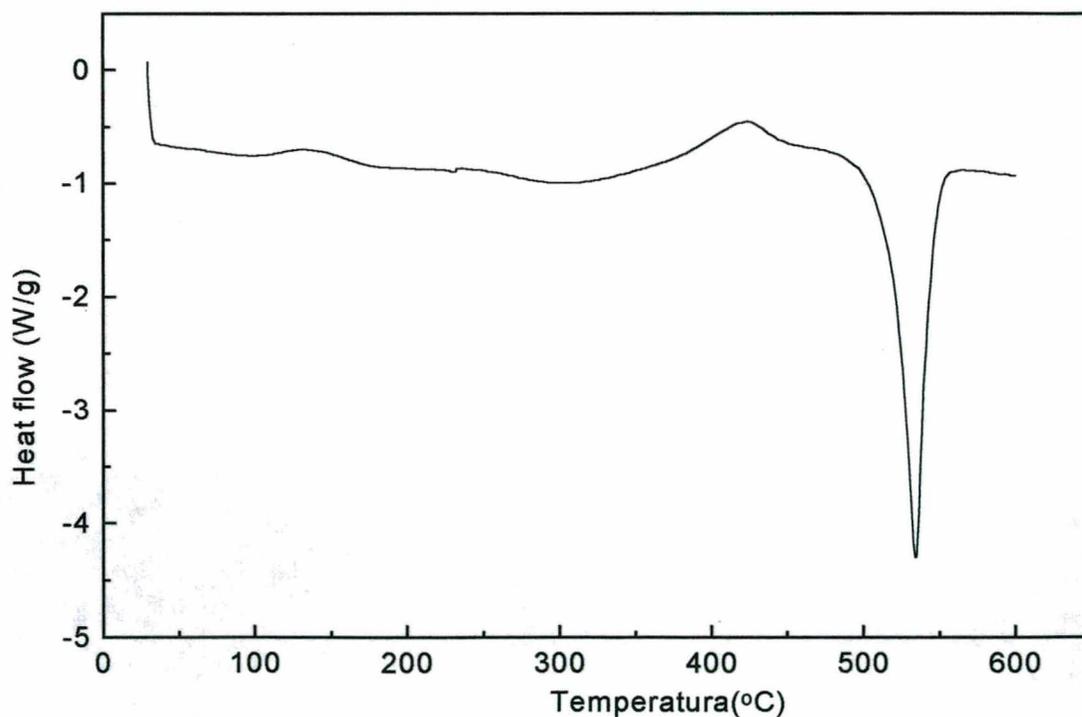


Figura 5.6 - Espectro obtido para a liga como coletada.

Desta figura, vemos um pequeno pico exotérmico entre  $100^\circ\text{C}$  e  $160^\circ\text{C}$ , um largo pico entre  $170^\circ\text{C}$  e  $440^\circ\text{C}$  e um intenso pico endotérmico em torno de  $540^\circ\text{C}$ . Este pico endotérmico está provavelmente associado a uma transição de fase, porém neste trabalho isto não foi investigado.

### 5.1.4 - Tratamento térmico e análise da amostra tratada

Baseado no espectro DSC mostrado na Figura 5.6, o tratamento térmico da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  foi realizado à temperatura de 410 °C, durante 24 horas. Após este tempo, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada lentamente. Com a escolha desta temperatura, era evidente que esperávamos fazer somente uma relaxação estrutural no material, reduzindo a alta densidade de centros de defeitos, eliminando tensões, além de realizar um crescimento de grãos. Esperávamos que a redução desses efeitos causassem uma melhoria no padrão de difração da fase tetragonal C16.

A seguir, o padrão de difração para esta amostra tratada (daqui em diante será chamada de amostra tratada) foi medido e está apresentado na Figura 5.7. Para uma melhor avaliação dos efeitos do tratamento térmico, os padrões de difração medidos para amostra antes e após o tratamento térmico são mostrados na Figura 5.8.

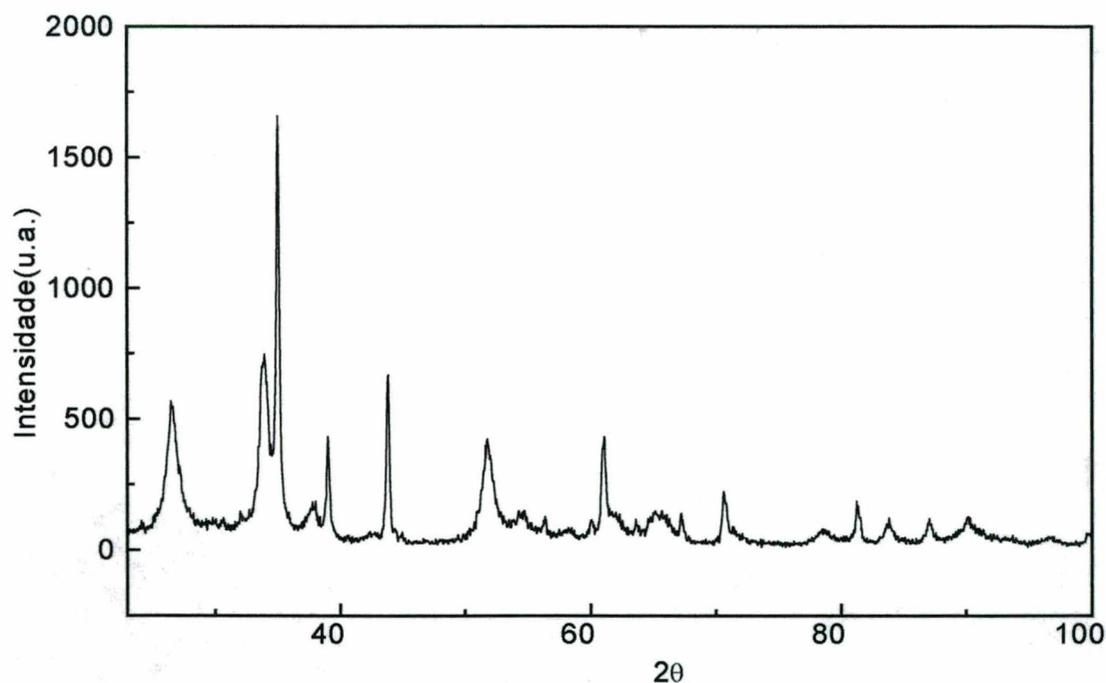


Figura 5.7 - Padrão de difração da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  tratada termicamente.

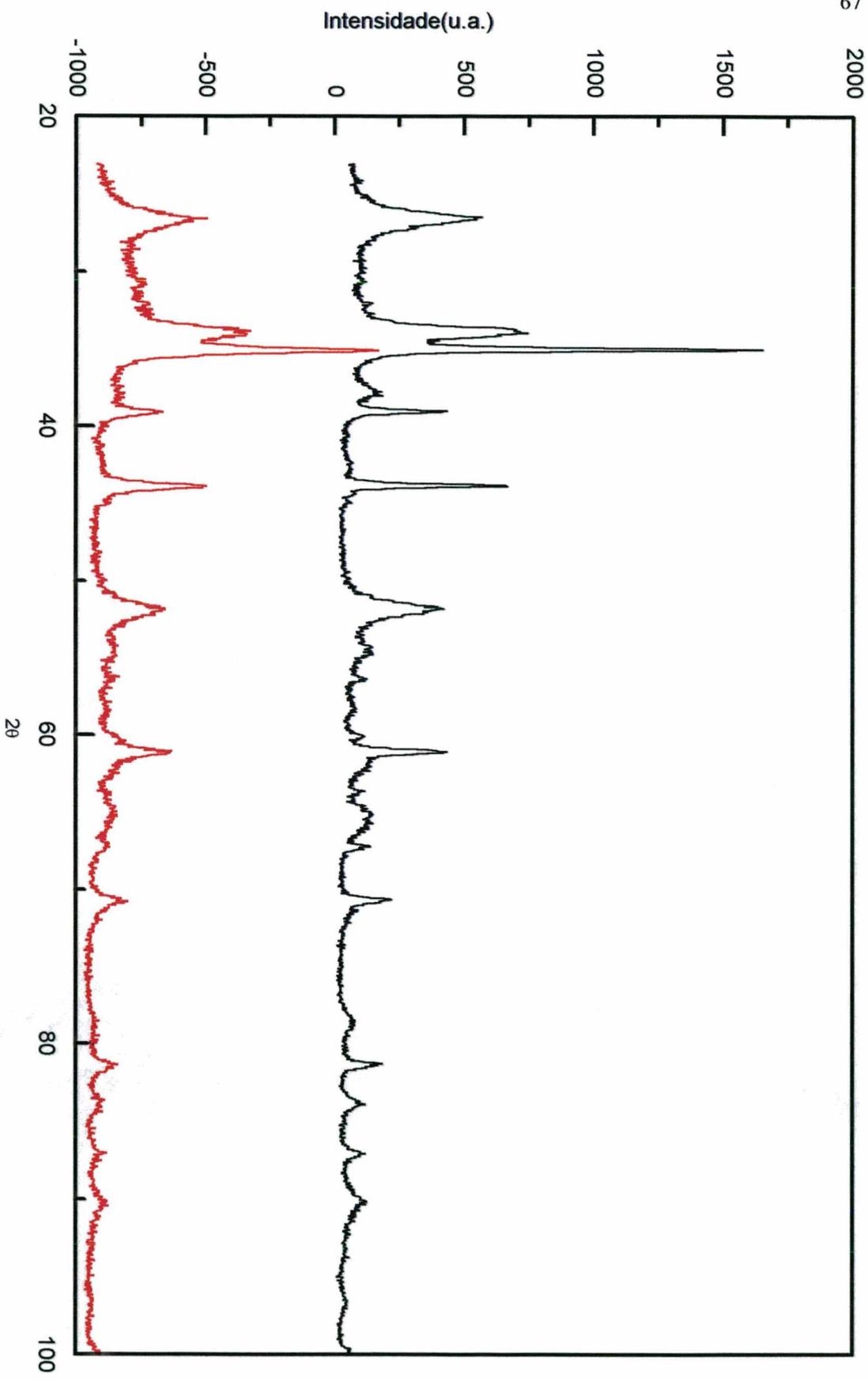


Figura 5.8 - Padrões de difração da amostra como coletada e tratada termicamente.  
— Padrão de difração da amostra coletada e tratada termicamente.  
— Padrão de difração da amostra como coletada.

Desta figura, podemos observar que a presença da fase tetragonal C16 continua presentes no padrão de difração da amostra tratada, porém agora alguns picos estão mais intensos e um pouco mais estreitos. No padrão da amostra como coletada há indícios da existência de picos de baixa intensidade em algumas regiões. Estes picos são agora mais visíveis no padrão da amostra tratada. De um modo geral, o efeito do tratamento térmico foi melhorar somente a forma do padrão de difração

Usando o mesmo procedimento descrito anteriormente para calcular o tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra tratada, encontramos para a fase tetragonal C16 o valor de  $L = 297 \text{ \AA}$ . Este valor confirma a presença da fase tetragonal C16 nanométrica na amostra tratada.

Tendo em vista que o padrão de difração medido para amostra tratada contém a fase tetragonal C16, é natural partir dos valores dos parâmetros de rede calculados para a amostra como coletada para se fazer uma indexação e calcular os parâmetros de rede refinados para este novo padrão. O mesmo procedimento para refinamento e indexação, descrito anteriormente, quando da análise da amostra como coletada, foi aqui repetido. Os valores para os parâmetros de rede refinados foram  $a = b = 6,5369 \text{ \AA}$  e  $c = 5,3328 \text{ \AA}$  (razão  $c/a = 0,8158$ ). A Tabela 5.5 mostra as propriedades cristalográfica para esta fase presente no padrão de difração da amostra tratada. Como anteriormente, ela mostra todas as reflexões permitidas para esta célula e aquelas em negrito são as observadas no padrão de difração.

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

Variação da posição angular  $\theta$ :  $10^\circ$  a  $50^\circ$

Tipo de rede cristalina: tetragonal

Parâmetros de rede refinados:  $a = b = 6,5369 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,3328 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

hkl	d(Å)	2θ	hkl	d(Å)	2θ
111	3,4928	25,501	<b>510</b>	<b>1,2820</b>	<b>73,930</b>
<b>200</b>	<b>3,2685</b>	<b>27,285</b>	<b>422</b>	<b>1,2817</b>	<b>73,947</b>
210	2,9234	30,580	<b>431</b>	<b>1,2698</b>	<b>74,762</b>
<b>211</b>	<b>2,5635</b>	<b>35,002</b>	511	1,2465	76,408
<b>220</b>	<b>2,3111</b>	<b>38,970</b>	520	1,2139	78,851
300	2,1790	41,439	<b>521</b>	<b>1,1836</b>	<b>81,282</b>
221	2,1206	42,635	432	1,1739	82,100
<b>310</b>	<b>2,0671</b>	<b>43,793</b>	333	1,1643	82,924
311	1,9274	47,152	<b>440</b>	<b>1,1556</b>	<b>83,690</b>
320	1,8130	50,327	441	1,1294	86,094
<b>222</b>	<b>1,7464</b>	<b>52,389</b>	<b>530</b>	<b>1,1211</b>	<b>86,888</b>
<b>321</b>	<b>1,7165</b>	<b>53,373</b>	522	1,1048	88,500
<b>400</b>	<b>1,6342</b>	<b>56,292</b>	531	1,0971	89,247
410	1,5854	58,187	<b>600</b>	<b>1,0895</b>	<b>90,077</b>
<b>330</b>	<b>1,5408</b>	<b>60,045</b>	610	1,0747	91,671
<b>411</b>	<b>1,5197</b>	<b>60,965</b>	<b>442</b>	<b>1,0603</b>	<b>93,283</b>
322	1,4993	61,886	<b>611</b>	<b>1,0535</b>	<b>94,069</b>
331	1,4802	62,772	<b>433</b>	<b>1,0532</b>	<b>94,102</b>

<b>420</b>	<b>1,4617</b>	<b>63,660</b>	<b>620</b>	<b>1,0336</b>	<b>96,466</b>
421	1,4097	66,303	<b>532</b>	<b>1,0334</b>	<b>96,482</b>
<b>332</b>	<b>1,3341</b>	<b>70,601</b>	540	1,0209	98,072
500	1,3074	72,265	621	1,0147	98,882
430	1,3074	72,265			

Tabela 5.5 - Índices de Miller (HKL), posições interplanares (d) e os ângulos ( $2\theta$ ) para as reflexões permitidas da fase tetragonal após o tratamento térmico.

É observado um excelente acordo entre os valores calculados e aqueles observados. A diferença entre os valores da razão  $c/a = 0,8158$  encontrado para a amostra tratada e o valor  $c/a = 0,8143$  encontrado por Havinga et al. [4], é explicado provavelmente pela presença da estrutura nanométrica na amostra como tratada, agora contendo uma densidade de centros de defeitos menor. Como esta razão está relacionada com a concentração de elétrons na camada de valência da liga e com as posições dos átomos no interior da célula tetragonal C16, é possível que haja uma pequena variação nestes dois parâmetros para a liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturada, devido ainda a presença do campo de tensões.

Como visto anteriormente, as pequenas mudanças no padrão de difração da fase tetragonal C16 presente na amostra tratada, podem parcialmente ser explicadas através do cálculo do número de células unitárias contidas no interior do cristalito médio e em uma casca esférica. Usando o mesmo procedimento descrito anteriormente, encontramos 60.196 células unitárias tetragonal C16 no interior do cristalito e 6.255 células na casca esférica de largura igual a  $c = 5,3328 \text{ \AA}$ . O número de células unitárias no interior do cristalito médio e na casca esférica aumentaram dos fatores 5,92 e 3,36, respectivamente, em relação aos números de células unitárias existentes antes do tratamento térmico. Este aumento se deve ao crescimento do cristalito, redução da densidade de centros de defeitos, eliminação de tensões e deformações existentes nas células unitárias. Assim, apesar de ainda existir uma estrutura nanométrica, o padrão de difração torna-se melhor definido.

### 5.1.6 - Simulação da fase tetragonal C16 nanoestruturada presente no padrão de difração da amostra tratada

O programa DBWS descrito anteriormente, foi usado para simular padrão de difração da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  tratada. Como pode ser visto da Figura 5.8, o efeito do tratamento térmico sobre o padrão de difração é muito pequeno. Assim, as dificuldades para simular este padrão são praticamente as mesmas encontradas durante a simulação do padrão de difração da amostra como coletada, apesar de termos somente uma única fase. Para a simulação deste padrão de difração, novamente as posições atômicas das por E. E. Havinga e colaboradores [4], mostradas na Tabela 5.1, foram usadas juntamente com os valores dos parâmetros de rede refinados calculados por nós. A Figura 5.9 mostra os padrões experimental e simulado.

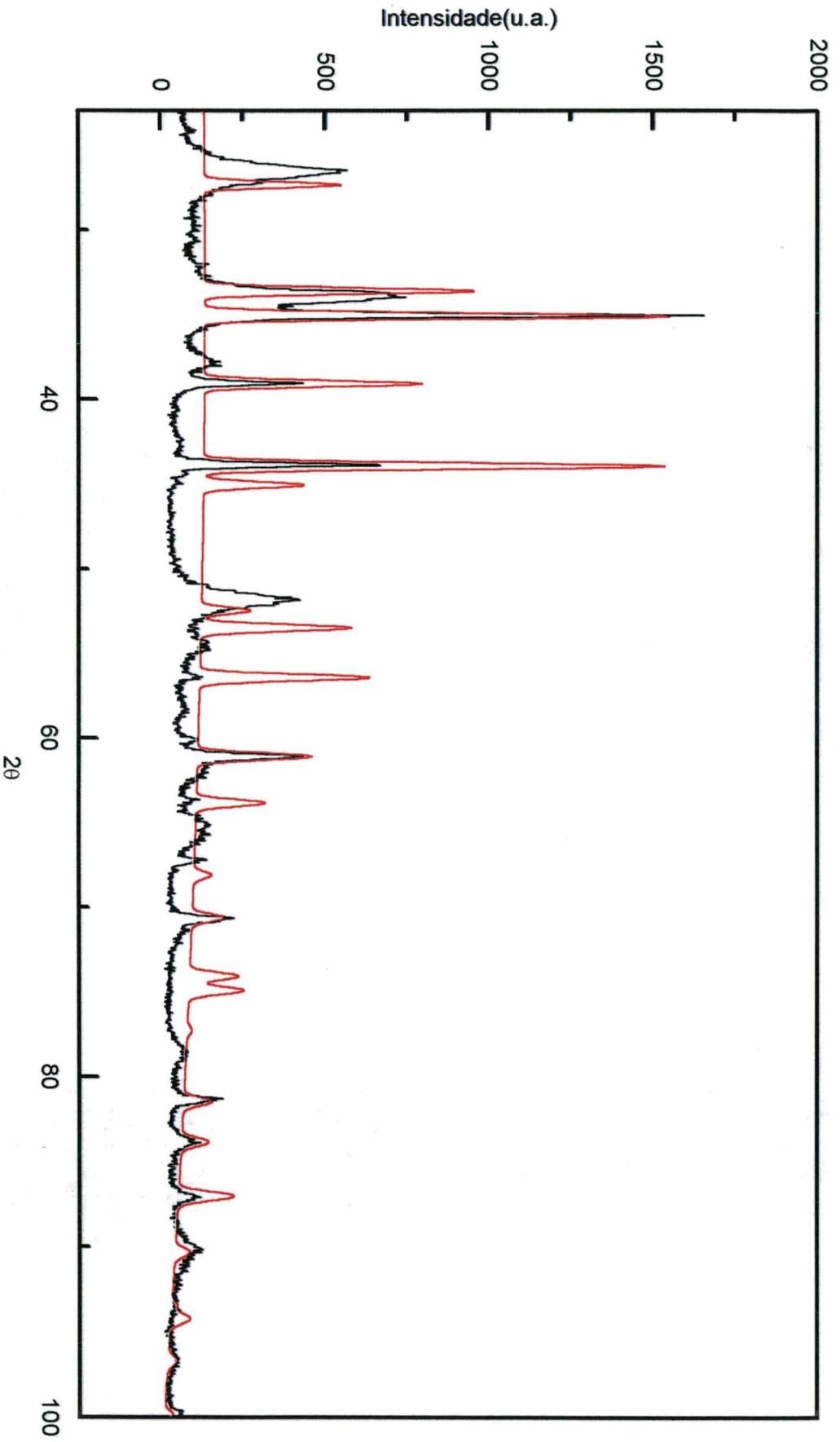


Figura 5.9 - Padrões de difração medido e simulado para a liga tratada termicamente:

— Padrão de difração medido.

— Padrão de difração simulado.

Desta figura novamente podemos observar que os principais detalhes da fase tetragonal C16 são reproduzidos na simulação. Porém, as mesmas discrepâncias já citadas anteriormente, quando da análise desta amostra antes do tratamento térmico, continuam sendo observadas.

## 5.2 - Referências bibliográficas

- [1] H. J. Wallbaum. *Z. Metallkunde*, 35: 218-221, 1943.
- [2] W. F. Ehret e A F. Westgren. *J. Am. Chem. Soc.*, 55: 1339, 1933.
- [3] W. F. Ehret e D. H. Gurinsky. *J. Am. Chem. Soc.*, 65: 1226, 1943.
- [4] E. E. havinga, D. Damsma e P. Hokkeling. *J. Less-Common Metals*, 27: 169, 1972.
- [5] D. M. Trichês. Estudo da Fase  $\gamma$  nas Ligas  $\text{Cu}_{67}\text{Al}_{33}$  e  $\text{Ag}_{39}\text{Cd}_{61}$  Fabricadas por Mechanical Alloying. Dissertação de Mestrado - UFSC - Departamento de Física - 1997.
- [6] H. P. Klug e L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 2ª edição.

## ***CAPÍTULO 6***

## ***CONCLUSÕES***

Neste trabalho chegamos as seguintes conclusões estudando as ligas  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  e  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturadas fabricadas por Mechanical Alloying:

- A técnica MA pode ser utilizada para a produção de ligas com estruturas nanométricas de elementos químicos com pontos de fusão bastante diferentes, como Cu, Al, Sn e Fe.
- O padrão de difração de raios-x medido para a liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  como coletada, foi indexado a uma rede tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 6,0636 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8848 \text{ \AA}$  e a uma rede cúbica de face centrada (f.c.c.)  $a = b = c = 4,0994 \text{ \AA}$ . Indicando que houve, após 100 horas de moagem, o surgimento da fase tetragonal e, também, a produção de alumínio metálico nanoestruturado. O tamanho médio dos cristalitos calculados para a fase tetragonal e para o alumínio puro foram  $L = 80 \text{ \AA}$  e  $L = 109 \text{ \AA}$ , respectivamente.
- O padrão de difração de raios-x medido para a liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  como coletada foi indexado a uma rede tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 6,5234 \text{ \AA}$  e  $c = 5,3373 \text{ \AA}$ , sendo o tamanho médio dos cristalitos calculados em  $164 \text{ \AA}$ .
- As medidas de DSC revelaram picos exotérmicos e endotérmicos para ambas as ligas. Estas medidas forneceram as temperaturas onde ocorreram relaxações estruturais (remoção de defeitos e tensões) e, possíveis, mudanças de fase.
- Baseado nos espectros de DSC, os tratamentos térmicos nas ligas  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  e  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturadas foram realizados em  $480^\circ\text{C}$  durante 70 horas e em  $410^\circ\text{C}$  durante 24 horas, respectivamente.
- O tratamento térmico além de reduzir o alargamento dos picos do padrão de difração de raios-x das ligas, também, precipitou uma nova fase na liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$ .
- O padrão de difração de raios-x da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  nanoestruturada tratada termicamente foi indexado a uma rede tetragonal, com parâmetros de rede  $a = b = 6,0547 \text{ \AA}$  e  $c = 4,8719 \text{ \AA}$ , a uma rede cúbica de face centrada (alumínio), com parâmetro de rede  $a = 4,0993 \text{ \AA}$ . Sendo que a nova fase é, possivelmente, monoclinica. O tamanho médio dos cristalitos encontrados foram  $L = 358 \text{ \AA}$ ,  $L = 360 \text{ \AA}$  e  $294 \text{ \AA}$ , respectivamente para a fase tetragonal, fase f.c.c. do alumínio e para a nova fase.
- O padrão de difração de raios-x da liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturada tratada termicamente foi indexado a uma rede tetragonal com parâmetros de rede  $a = b = 6,5369 \text{ \AA}$  e  $c = 5,3328 \text{ \AA}$ , sendo o valor do tamanho médio dos cristalitos calculados em  $297 \text{ \AA}$ .
- O programa computacional DBWS foi usado para simular o padrão de difração da fase tetragonal presente na liga  $\text{Fe}_{33}\text{Sn}_{67}$  nanoestruturada e, para simular os padrões de difração da rede f.c.c. do alumínio nanoestruturado e da fase tetragonal presentes na liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  nanoestruturada, a partir das propriedades cristalográficas presentes na literatura e dos parâmetros de rede calculados neste trabalho. Os resultados apresentaram um bom acordo entre os padrões experimentais e simulados.

Sugerimos para trabalhos futuros, um estudo para determinação da fase extra que o padrão de difração de raios-x da liga  $\text{Cu}_{33}\text{Al}_{67}$  tratada termicamente apresenta, o estudo de outros sistemas não estudados por MA, ou ainda, os sistemas por nós investigados, mas varrendo outras faixas de composição.