

Universidade Federal de Santa Catarina  
Departamento de Física

ESTUDO ESTRUTURAL E TÉRMICO DA LIGA  
 $\gamma$ - $Cu_{38,5}Cd_{61,5}$  FABRICADA POR MECHANICAL  
ALLOYING

Dissertação

Submetida ao curso de Pós-Graduação em Física da

Universidade Federal de Santa Catarina

Para obtenção do grau de

MESTRE EM FÍSICA

Paulo Roberto Innocente  
Florianópolis, Março 1999

ESTUDO ESTRUTURAL E TÉRMICO DA LIGA  
 $\gamma$ -Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> FABRICADA POR MECHANICAL  
ALLOYING

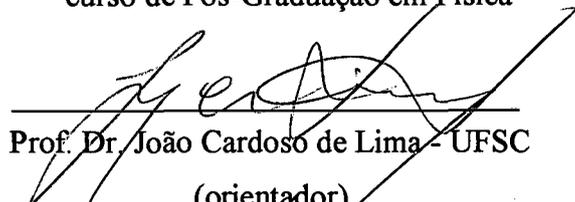
Paulo Roberto Innocente

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de

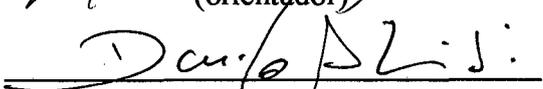
MESTRE EM FÍSICA

especialidade Física Experimental e aprovada em sua forma final pelo

curso de Pós-Graduação em Física

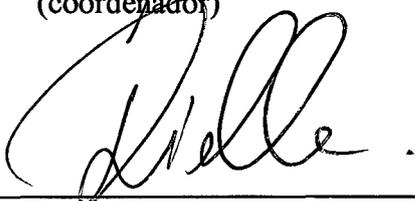
  
Prof. Dr. João Cardoso de Lima - UFSC

(orientador)

  
Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida - UFSC

(coordenador)

Banca examinadora

  
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella - UFSC

Prof. Dr. Vitor Hugo Ferreira dos Santos - UFSC

  
Prof. Dr. Paulo Cesar Tettamanzy D' Ajello - UFSC

(Suplente)

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima, por toda dedicação na orientação deste trabalho.

Ao curso de Pós-Graduação por ter oferecido as condições necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

A UNOESC pelo auxílio financeiro e oportunidade concedida de realizar o curso de mestrado.

A minha esposa que de muitas formas ajudou.

Aos colegas por todo o auxílio que concederam.

Aos parentes e amigos por toda ajuda prestada.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
<b>1 - INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 - Motivação científica .....	1
1.2 - Dados coletados da literatura sobre o sistema formador de ligas Cu-Cd .....	2
1.3 - Referências bibliográficas.....	5
<b>2 - DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA MECHANICAL ALLOYING.....</b>	<b>8</b>
2.1 - Evolução e conceito atual .....	8
2.2 - Evolução morfológica de uma mistura sob a ação de uma carga de esferas maciças com alta energia cinética .....	10
2.3 - Termodinâmica da formação de ligas a partir de uma mistura sob a ação de uma carga de esferas maciças com alta energia cinética .....	13
2.4 - Influência do tipo de moinho na formação de ligas .....	14
2.5 - Influência da atmosfera na formação de ligas .....	17
2.6 - Influência do meio de moagem na formação de ligas .....	18
2.7- Influência da temperatura na formação de ligas .....	20
2.8 - Obtenção de materiais nanocristalinos .....	21
2.9 - Referências bibliográficas.....	22
<b>3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>25</b>

#### **4 - DESCRIÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA A LIGA**

<b>Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> PREPARADA POR MECHANICAL ALLOYING.....</b>	<b>28</b>
4.1 - Evolução de formação da fase $\gamma$ -Cu <sub>38,5</sub> Cd <sub>61,5</sub> .....	28
4.2 - Caracterização da fase $\gamma$ -Cu <sub>38,5</sub> Cd <sub>61,5</sub> .....	33
4.3 - Estudo do efeito da temperatura na estrutura da fase $\gamma$ -Cu <sub>38,5</sub> Cd <sub>61,5</sub> .....	36
4.4 - Estudo da estabilidade térmica da liga Cu <sub>38,5</sub> Cd <sub>61,5</sub> .....	43
4.5 - Evolução morfológica da liga Cu <sub>38,5</sub> Cd <sub>61,5</sub> em função da temperatura.....	46
4.6 - Referências bibliográficas.....	47
<b>5 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>49</b>

## RESUMO

Ligas  $\gamma$ -Cu<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>, centradas em torno do composto Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>, possuem grande interesse tecnológico, onde são empregadas na área de contatos elétricos. A preparação dessas ligas usando técnicas convencionais apresenta dificuldades devido a grande diferença entre os pontos de fusão do Cobre (1356 K) e do Cádmiio (594 K). Em vários trabalhos anteriores, mostramos que esta dificuldade pode ser superada usando a técnica **mechanical alloying** para a preparação das ligas. Neste trabalho, mostramos a formação da liga  $\gamma$ -Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> por esta técnica.

Este trabalho é parte de um amplo estudo que vêm sendo desenvolvido no Laboratório de Preparação de Materiais do Departamento de Física sobre sistemas de ligas que apresentam uma fase isoestrutural com a fase  $\gamma$  do latão. Aqui, mostramos que a fase  $\gamma$  presente no sistema Cu-Cd pode ser produzida à temperatura ambiente através do processo mecano-síntese, o qual permitiu obter uma liga com estrutura na forma nanométrica.

Um estudo da evolução do tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura, permitiu-nos estabelecer uma curva para a estabilidade térmica desta liga e outra para a razão entre as componentes interfacial e cristalina, permitindo mostrar a faixa otimizada para aplicações tecnológicas desta liga na forma nanoestruturada. As técnicas de difração de raios-x, calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura foram usadas para acompanhar a evolução estrutural de formação desta liga. Todos os padrões de difração de raios-x medidos para amostras coletadas para tempos de moagem superiores a 240 minutos foram indexados a uma rede cristalina cúbica de corpo centrado, similar àquela do composto Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>. Para a liga  $\gamma$ -Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> como moída, usando seu padrão de difração, calculamos um parâmetro de rede  $a = 0,96071$  nm através de um ajuste não-linear. Para esta mesma liga tratada em diferentes temperaturas, calculamos um parâmetro de rede médio  $a = 0,95980 \pm 0,00199$  nm.

Padrões de difração medidos para amostras tratadas em temperaturas superiores a 423 K mostraram a ocorrência de segregação de cádmio puro, deixando o produto final com uma composição em torno de 61,5 at. % Cd.

## ABSTRACT

$\gamma$ -Cu<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub> alloys, centered around the Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> composition, have great technological importance due their applications in the electric contacts field. The production of these alloys by conventional techniques presents difficulties due to the difference between the melting points of the Copper (1356 K) and Cadmium (594 K). In several previous works, we showed that this difficulty can be overcome using the mechanical alloying technique for the preparation of the alloys. In this work, we showed that the  $\gamma$ -Cu<sub>38.5</sub>Cd<sub>61.5</sub> can be produced by this technique.

This investigation is part of a wide program that has been developed in the Materials Laboratory at Physics Department about several alloy systems showing a isostructural phase with  $\gamma$ -phase brass. the phase of the brass. Here, we showed that  $\gamma$  phase presents in the Cu-Cd system can be produced at room temperature applying the mecano-synthesis process, which allows to obtain an alloy in the nanostructure form.

The evolution of the mean size of crystallites in function of the heat treatment temperature has permitted to plot a thermal stability curve for this alloy as well as an another curve for the interfacial and crystalline components ratio, permitting to establish the optimized temperature range for technological applications of this alloy in its nanostructured form. The x-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used to follow the structural evolution during the formation of alloy. All measured x-ray diffraction patterns for samples collected with milling times upper to 240 minutes were indexed to the body centered cubic lattice, similar that one of the Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> compound. From the measured x-ray diffraction pattern for the as-milled  $\gamma$ -Cu<sub>38.5</sub>Cd<sub>61.5</sub>, we have calculated a lattice parameter  $a = 0.96071$  nm using a least-square fitting. For the same alloy, but annealed at different temperatures, we have calculated a mean lattice parameter  $a = 0.95980 \pm 0.00199$  nm.

All samples annealed at temperatures upper to 423 K showed the cadmium segregation, yielding to the final product with composition around of 61.5 at. % Cd.

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - MOTIVAÇÃO CIENTÍFICA

O Laboratório de Preparação de Materiais do Grupo de Física do Estado Sólido, do Departamento de Física da UFSC, desde 1992 realiza pesquisa sobre a preparação de materiais usando a técnica **mechanical alloying**. Dada a importância tecnológica dos compostos intermetálicos isoestruturais com a fase  $\gamma$  do latão, esforços têm sido concentrados para investigar a possibilidade de preparação desses compostos por esta nova técnica e determinar, ao menos qualitativamente, as possíveis variações nas propriedades físicas, em relação aos dados existentes na literatura para esses compostos fabricados pelas técnicas convencionais. Ligas isoestruturais com a fase  $\gamma$  do latão dos sistemas Fe-Zn [1,2], Ni-Zn [3,4,5], Co-Zn [3], Cu-Al [6,7], Ag-Cd [6], as quais possuem aplicações na área de materiais anti-corrosivos, já foram produzidas e estudadas em nosso laboratório. Também foram produzidas e investigadas outras ligas intermetálicas e semicondutoras de sistemas com grande importância tecnológica, tais como Fe-Sn [8], Cu-Al [8], Se-Zn [9], Ge-Se e Selênio [9,10].

Ligas do sistema Cu-Cd são utilizadas industrialmente na área de contatos elétricos. A preparação desta liga usando técnicas convencionais baseadas em fusão apresenta grandes dificuldades devido às grandes diferenças nos pontos de fusão dos elementos Cu (1356 K) e Cd (594 K). Como já demonstrado em vários trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório, estas dificuldades podem ser vencidas usando a técnica **mechanical alloying**. As características peculiares desta técnica, além da sua simplicidade e dos baixos custos dos equipamentos necessários, estão descritos no capítulo 2 desta dissertação.

Neste trabalho, a liga  $\gamma$ -Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> [11] foi produzida pela técnica **mechanical alloying** e caracterizada usando várias técnicas.

## 1.2 - DADOS COLETADOS NA LITERATURA SOBRE O SISTEMA FORMADOR DE LIGAS Cu-Cd

O diagrama de fases em equilíbrio do sistema Cu-Cd [12], Figura 1.1, mostra uma faixa de composições, onde ligas isoestruturais com a fase  $\gamma$  do latão são formadas. Embora os limites inferior e superior não sejam determinados com precisão, desta figura podemos estimar esses limites como estando em torno de 58 e 64 át. % Cd.

A estrutura da fase  $\gamma$  das ligas formadas no intervalo composicional acima tem como representante a estrutura cristalográfica do composto Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>, o qual possui célula unitária do tipo cúbica de corpo centrado, mostrada na Figura 1.2, com parâmetro de rede  $a = 0,9654$  nm em 60,5-63 át.% Cd e  $a = 0,9615$  nm em 60,4 át. % Cd e pertence ao grupo espacial I-43M (No. 217) [12]. Suas propriedades cristalográficas (posições

atômicas, fatores de temperatura, etc.) foram determinadas por Bradley e Gregory [13] e, mais recentemente por Heidenstam e colaboradores [14]. Esta estrutura é descrita em

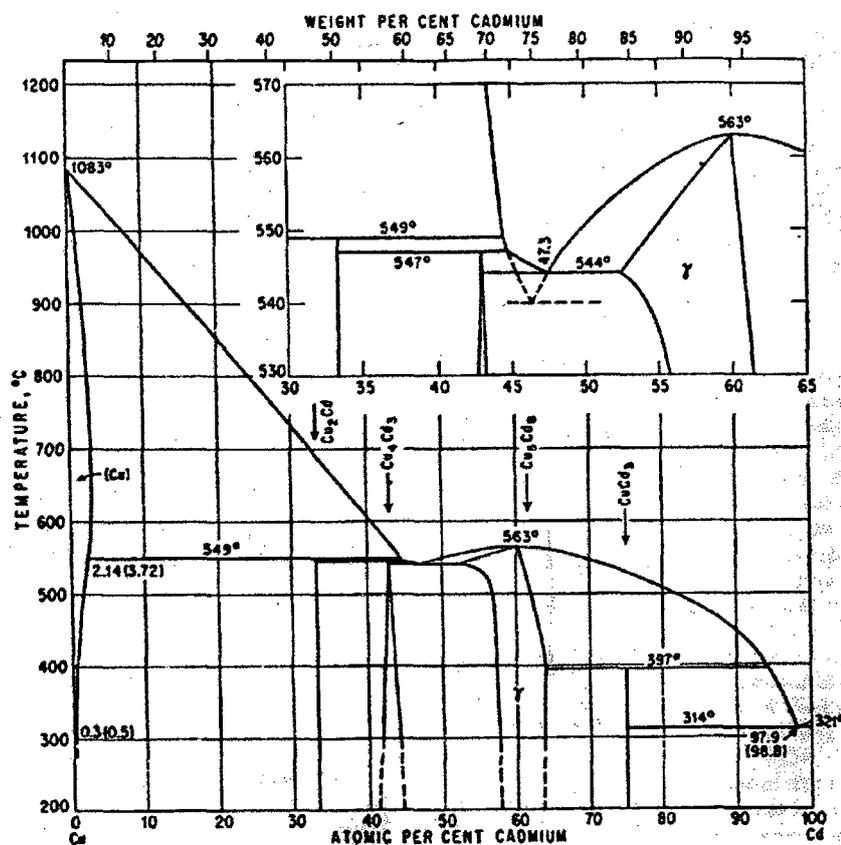


Figura 1.1 - Diagrama de fase do sistema Cu-Cd [12]

termos de dois clusters idênticos centrados na origem (0,0,0). Estes clusters são descritos por quatro posições ou sítios: uma posição tetraédrica mais interna denominada **IT**, contendo 8 átomos de Cu nas posições equivalentes do tipo  $c(x,x,x)$ ,  $x = 0,0939 \pm 11$ ; uma posição tetraédrica mais externa denominada **OT**, contendo 8 átomos de cobre nas posições equivalentes do tipo  $c(x,x,x)$ ,  $x = -0,1617 \pm 12$ ; uma posição octaédrica denominada **OH**, contendo 12 átomos de Cd,Cu nas posições equivalentes do tipo  $e(x,0,0)$ ,  $x = 0,3506 \pm 9$  e

uma posição cubo-octaédrica denominada CO, contendo 24 átomos de Cd, Cu nas posições equivalentes do tipo g ( $x,x,z$ ),  $x = 0,2980 \pm 5$  e  $z = 0,0577 \pm 7$ . As letras c, e, g representam a notação de Wyckoff [15].

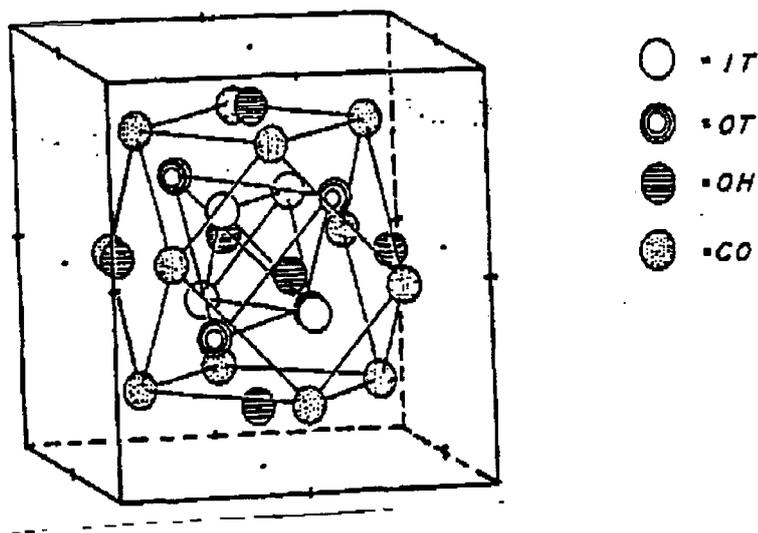


Figura 1.2 - Célula unitária do composto  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  [14].

O composto  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  estudado na Referência [14] foi produzido pelo aquecimento em vácuo da mistura dos elementos Cu e Cd em uma temperatura de aproximadamente  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , seguido de um resfriamento por têmpera (rápido). A fim de assegurar uma amostra quebradiça e com composição homogênea, a amostra obtida foi convertida para a forma policristalina e, em seguida encapsulada em tubo de quartzo, com vácuo, e aquecida a temperatura de  $530\text{ }^\circ\text{C}$  durante três dias, seguida de resfriamento lento.

### 1.3 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BORBA, Elenice Cavichioli. **Fabricação e Caracterização das Ligas Binárias Fe<sub>20</sub>Al<sub>80</sub> e Fe<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub> pelo Método Mechanical Alloying**. Florianópolis, 1994. Dissertação. Departamento de Física – UFSC.
- [2] LIMA, João Cardoso de et al. Mechanical Alloying of Fe and Zn: phase analysis and Mössbauer studies. **J. All. Comp.** 1996. 234, p. 43.
- [3] PIMENTA, Alteni Fidelis. **Fabricação e Caracterização das Ligas Ni<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub> e Co<sub>20</sub>Zn<sub>80</sub> por Mechanical Alloying**. Florianópolis, 1995. Dissertação. Departamento de Física – UFSC.
- [4] GRANDI, Tarciso Antônio, SANTOS, Vitor Hugo Fagundes dos, LIMA, João Cardoso de. **Solid. State. Comm.** (1998) – no prelo.
- [5] GRANDI, Tarciso Antônio, SANTOS, Vitor Hugo Fagundes dos, LIMA, João Cardoso de. 3º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - **CBECIMAT** – 06 a 09/12/1998, Curitiba, PR, Brasil.
- [6] TRICHÊS, Daniela Menegon. **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**, Florianópolis, 1997. Dissertação. Departamento de Física – UFSC.

- [7] TRICHÊS, Daniela Menegon et al.. Formation of  $\gamma$ -Cu<sub>67</sub>Al<sub>33</sub> alloy by mechanical alloying. **J. All. Comp.** 1999. 282, p. 258.
- [8] FERNADES, Jose dos Passos. **Estudo das Ligas Cu<sub>33</sub>Al<sub>67</sub> e Fe<sub>33</sub>Sn<sub>67</sub> Nanoestruturadas Preparadas por Mechanical Alloying.** Florianópolis, 1998. Dissertação. Departamento de Física – UFSC.
- [9] LIMA, João Cardoso de, SANTOS, Vitor Hugo Fagundes dos, GRANDI, Tarciso Antônio. *Nanostruct. Mater.* 1998 – no prelo.
- [10] **VIII Workshop Anual de Usuários do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS.** Anais do Workshop, Campinas – SP: 1998 p. 82.
- [11] INNOCENTE, Paulo Roberto et al. Mechanical alloying of Cu and Cd: phase analysis and thermal stability studies, submetido ao periódico **Scripta Materialia** em dezembro/1998 para publicação.
- [12] HANSEN, M., ANDERKO K. **Constitution of Binary Alloys:** McGraw-Hill, 2<sup>a</sup> edição, 1985.
- [13] BRADLEY, A.J., GREGORY, C.H., *Phil. Mag.* 12 ,p. 143. 1931.

[14] HEIDENSTAM, Olov v, JOHANSSON, Anders, WESTMAN, Sven. Redeterminação of the Distribution of atoms in  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , and  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . **Acta Chem. Scand.** University of Stockholm – Stockholm. 22, p.653. 1968.

[15] International Tables for X-ray Crystallography, editada por IUCr, (1969), impressa por The Kynoch Press, Birmingham, Inglaterra.

## **2 – DESENVOLVIMENTO DA TÉCNICA MECHANICAL**

### **ALLOYING**

#### **2.1 – EVOLUÇÃO E CONCEITO ATUAL**

Historicamente, esta técnica foi desenvolvida por Benjamin [1], em 1966, no Laboratório de Pesquisa Paul D. Merica da empresa inglesa International Nickel Company (INCO), como parte de um programa para produzir uma liga combinando dispersão de óxido com alta resistência com o endurecimento de uma fase  $\gamma$  (gama) precipitada em uma superliga à base de níquel para aplicações em turbinas a gás. Benjamin mostrou que o uso de um moinho de bolas de alta energia cinética permitia realizar uma dispersão de óxido e de elementos ligantes reativos distribuídos de maneira uniforme em uma matrix metálica. O processo adotado por ele era simples: uma pré-liga e elementos químicos, todos na forma de pó, juntamente com partículas finas de óxido eram moídas a seco em um moinho de bolas com alta energia cinética, usando uma alta proporção de bolas de moagem (podendo ser definida uma razão entre a massa das bolas e a massa da mistura). Foi observado que era necessário somente curtos tempos de moagem para produzir um pó com composição

uniforme e distribuição uniforme dos dispersóides. O processo mostrou ser tão versátil, que novas ligas metálicas e compósitos com constituintes não metálicos ou imiscíveis foram facilmente produzidos. A Tabela 2.1, fornece algumas ligas comercializadas, as quais tem este processo como um dos passos para sua fabricação.

Alloy designation	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	B	Zr	C	Dispersoid	Fe	Ni	Status	Producer
MA 6000	15	2.0	4.0	4.5	2.5	2.0	0.01	0.15	0.05	1.1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Bal.	c	INCO, USA
MA 755E	15	3.5	5.5	4.5	3.0	2.5	-	-	-	1.1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Bal.	d	INCO, USA
MA 754	20	-	-	0.3	0.5	-	-	-	0.05	0.6Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0	Bal.	c	INCO, USA
MA 753	20	-	-	1.5	2.3	-	0.01	0.08	0.06	1.4Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Bal.	d	INCO, USA
MA 757	16	-	-	3.9	0.6	-	-	-	-	0.7Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	Bal.	e	INCO, USA
HDAS 877	16	-	-	4.3	-	-	-	-	0.06	1.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Bal.	c	CABOT, USA
MA 956	30	-	-	4.5	0.5	-	-	-	-	0.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bal.	-	c	INCO, USA
MA 953	21	-	-	5.5	0.5	-	-	-	-	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	Bal.	e	INCO, USA
TD-Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0ThO <sub>2</sub>	-	Bal.	d	FANSTEEL, USA
TD-NiCr	20	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0ThO <sub>2</sub>	-	Bal.	d	FANSTEEL, USA
X-127	16	-	-	4.5	-	-	-	-	-	1.0Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Bal.	e	SPECIAL METALS, USA
DTY	13	1.5	-	-	3.5	-	-	-	-	TiO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bal.	-	c	CEN, FRANCE

c = commercial;                      d = discontinued;                      e = experimental

Tabela 2.1 - Composições nominais de algumas superligas com alta resistência mecânica obtidas através de dispersão de óxidos (ODS) [2].

Em 1981, A.E. Ermakov e colaboradores [3] produziram ligas binárias Gd-Co e Y-Co na fase amorfa fazendo a moagem mecânica desses compostos cristalinos. Na literatura este processo é chamado de **Mechanical Grinding**. Este fato chamou a atenção de muitos pesquisadores para esta nova e poderosa técnica e, em particular, daqueles pesquisadores da área de Ciência dos Materiais. Posteriormente, foi mostrado que era possível produzir fases cristalina, amorfa e soluções sólidas a partir da moagem mecânica de uma mistura formada por pó de metais elementares. Na literatura este processo é chamado de **Mechanical Alloying**. Desde então, novas fases cristalinas, amorfas e soluções sólidas estáveis e meta-estáveis foram descobertas. A técnica **mechanical alloying** permitiu

produzir ligas comercialmente importantes como a fase  $\gamma$  do sistema Fe-Zn [4] de um modo muito mais simples, uma vez que os elementos Fe e Zn apresentam uma grande diferença em seus pontos de fusão, o que é uma dificuldade para o uso de técnicas baseadas em fusão. A técnica *mechanical alloying* tem permitido a obtenção de ligas a partir de misturas de elementos imiscíveis, tais como Fe e Cu [5], embora os mecanismos físicos nestes casos ainda não são bem entendidos.

Atualmente, a técnica **mechanical alloying** é definida como uma técnica para processamento de pós, no estado sólido, onde uma mistura formada por materiais metálicos e/ou não-metálicos, todos na forma de pós, é ativamente deformada através do uso de esferas maciças de aço, com alta energia cinética, fornecida por um moinho de bolas vibratório ou planetário, resultando em um material na forma de pó que pode estar na fase cristalina, amorfa ou em uma solução sólida estável ou meta-estável.

## **2.2 – EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA DE UMA MISTURA SOB A AÇÃO DE UMA CARGA DE ESFERAS COM ALTA ENERGIA CINÉTICA**

Do ponto de vista prático, a técnica **mechanical alloying** consiste em colocar no interior de um cilindro de aço inoxidável os reagentes químicos, todos na forma de pó, as esferas maciças de aço e lacrar o conjunto sob uma atmosfera inerte para em seguida montá-lo em um moinho de bolas do tipo vibratório ou planetário. Isto está resumido no esquema a seguir:

**Reagentes + esferas + Atmosf. Inerte  $\Rightarrow$  cilindro de aço  $\Rightarrow$  moinho**

Do ponto de vista morfológico, durante o processo de moagem, as partículas dos reagentes sofrem impactos com as esferas. Esses impactos causam fraturas das partículas, o que após atingirem um tamanho crítico, ocorre uma espécie de soldagem a frio dessas partículas resultando em uma microestrutura lamelar, com composição homogênea [6], onde terá início a reação de difusão no estado sólido resultando na formação de uma liga na fase amorfa ou cristalina ou de uma solução sólida.

Benjamin e Volin [7], descreveram o processo **mechanical alloying** em cinco estágios, os quais estão mostrados esquematicamente na Figura 2.1 e comentados a seguir.

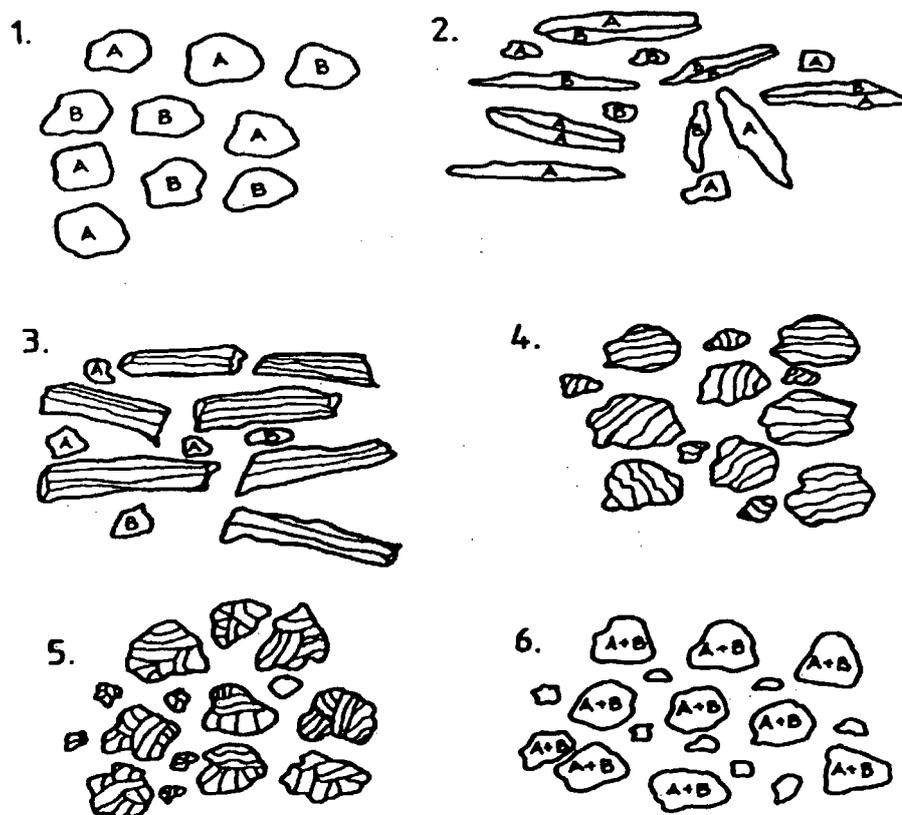


Figura 2.1- Estágios presentes na evolução morfológica de uma mistura sob a ação de carga de esferas maciças com alta energia cinética [2,7].

**Primeiro estágio:** No início da moagem ocorre uma diminuição do tamanho das partículas dos reagentes A e B que compoem a mistura. As partículas mais moles são deformadas e ganham uma forma de agulha ou lamelar, enquanto as partículas mais duras são fragmentadas. Nesse estágio, tem início uma espécie de soldagem a frio dessas partículas, resultando em partículas compósitas arranjadas em camadas paralelas. O número de partículas compósitas aumenta com o aumento do tempo de moagem. Na Figura 2.1, este estágio é representado pelas imagens 1 e 2.

**Segundo estágio:** Como consequência do aumento do tempo de moagem e do aumento do número de partículas compósitas arranjadas em camadas paralelas, ocorre nova soldagem a frio dessas partículas compósitas, resultando em uma estrutura lamelar espessa e com uma composição mais homogênea. Na figura 2.1, este estágio é representado pela imagem 3.

**Terceiro estágio:** Com a continuação da moagem, tem início uma redução na espessura da estrutura lamelar, o que em dado momento provoca o surgimento de pescoços levando a divisão desta estrutura em partículas com forma equiaxial. Na Figura 2.1, este estágio é representado pela imagem 4.

**Quarto estágio:** Devido as colisões realizadas pelas esferas, ocorre uma nova soldagem a frio das partículas, de maneira aleatória, formando novas partículas compósitas. Na figura 2.1, este estágio é representado pela imagem 5.

**Quinto estágio:** Neste estágio, a distribuição de tamanho das partículas compósitas é estreita e as partículas apresentam uma composição química de mistura uniforme. As partículas compósitas atingem um máximo de dureza. Os elementos químicos aprisionados nas interfaces das partículas soldadas podem apresentar uma negativa e

elevada energia de mistura, o que garantirá uma força motora para manter uma reação química no estado sólido. A estrutura de defeitos introduzidas nas partículas, devido a intensa deformação mecânica realizada nos estágios anteriores, pode aumentar os coeficientes de difusão dos espécimes constituindo as partículas. Assim, essas duas condições podem fornecer meios para iniciar a nucleação de fases amorfa ou cristalina em regiões mais favoráveis. Na figura 2.1, este estágio é representado pela imagem 6.

### **2.3 – TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE LIGAS A PARTIR DE UMA MISTURA SOB A AÇÃO DE UMA CARGA DE ESFERAS MACIÇAS COM ALTA ENERGIA CINÉTICA**

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de uma liga a partir de uma reação no estado sólido requer que, inicialmente, seja gerado um sistema meta-estável. No processo **mechanical alloying**, isto é alcançado através do refinamento da microestrutura dos elementos e da introdução de defeitos, via moagem mecânica, na rede cristalina dos mesmos, ocasionando a elevação de suas energias livre e criando a nível atômico uma mistura desses elementos. A elevação da energia livre de mistura assim como o grau de mistura dos elementos é função do tempo de moagem. Assim, quando a energia de mistura atinge um valor superior ao valor da energia livre da liga ocorre a reação química no estado sólido resultando na formação de uma liga. Quando um dos elementos possui um coeficiente de difusão muito maior do que os coeficientes dos outros elementos, uma fase amorfa é formada. Quando os coeficientes de difusão dos elementos são similares, uma fase cristalina é formada, uma vez que a formação de uma fase cristalina necessita da difusão simultânea dos elementos [8]. Recentemente, foi mostrado que soluções sólidas de

elementos imiscíveis (energia livre de mistura positiva) tal como Fe-Cu [5] pode ser formada por **mechanical alloying**.

## 2.4 – INFLUÊNCIA DO TIPO DE MOINHO NA FORMAÇÃO DE LIGAS

O moinho é um elemento importante no processo **mechanical alloying**. A literatura descreve vários tipos de moinhos que tem sido usado para a preparação de ligas, todos fornecendo uma alta energia cinética as esferas para as colisões. Atualmente, vários tipos de moinhos são comercializados. Aqueles aqui chamados de **moinhos convencionais**, apenas misturam pós sem alterar o tamanho de partícula [9], ou reduzem o tamanho de partícula sem introduzir apreciáveis densidades de defeitos nas partículas que compoem o pó. O processo **mechanical alloying** exige moinhos capazes de transmitir uma apreciável energia cinética às esferas, para que possam ser realizadas grandes deformações mecânicas e fraturas das partículas compondo a mistura e, conseqüentemente, uma mistura a nível atômico resultando em uma microestrutura característica deste processo (estrutura lamelar). Os moinhos comerciais mais difundidos e que possuem estas características são os do tipo planetário e vibratório. Na figura 2.2, é mostrado o moinho vibratório modelo Spex 8000 usado nesta dissertação, fabricado pela empresa americana SPEX Corporation [10].

Diferentes tipos de moinhos podem conduzir a diferentes caminhos ou cinéticas de reações no estado sólido para a formação de ligas [8]. Isto está exemplificado pelos trabalhos mencionados a seguir: Weeber e colaboradores [6] investigaram a formação da liga amorfa  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ , partindo da moagem de uma mistura com composição nominal Ni – 38 at. % Zr e usando moinhos dos tipos vibratório e planetário. A técnica de difração de raios-x foi usada para seguir a evolução de formação da liga. (1) Usando o moinho do tipo

planetário, uma amostra coletada após 20 horas de moagem, mostrou a formação completa da liga  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ , na fase amorfa [11]. Padrão de difração de raios-x ( Figura 2.3) mostrou a presença de um composto intermetálico para tempos de moagem inferiores a 20 horas; (2) para o moinho do tipo vibratório [12], a liga  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ , na fase amorfa, foi observada somente após 184 horas de moagem (Figura 2.4). Para tempos inferiores, foi observado somente uma redução efetiva do tamanho médio dos cristalitos e uma contínua diminuição nas intensidades dos picos associados aos elementos Ni e Zr.

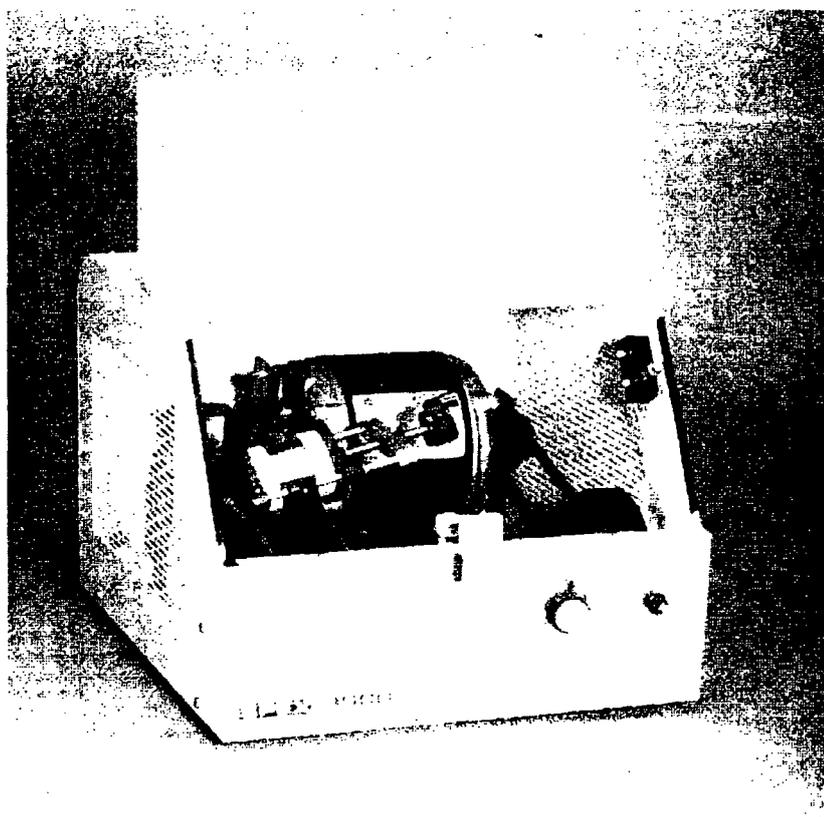


Figura 2.2 - Moinho vibratório modelo Spex 8000 Mixer / Mill, fabricado pela empresa SPEX Corporation [10].

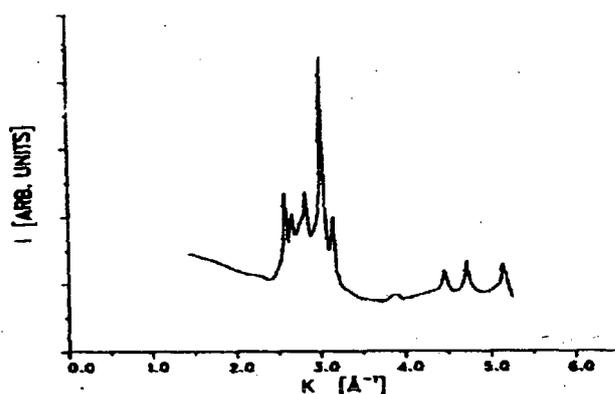


Figura 2.3 - Padrão de difração de raios-x do produto intermediário cristalino no processo de amorfização de  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ . Esse padrão é de uma amostra após 7,5 h de moagem em um moinho de bolas do tipo planetário. Dados obtidos na referência [11].

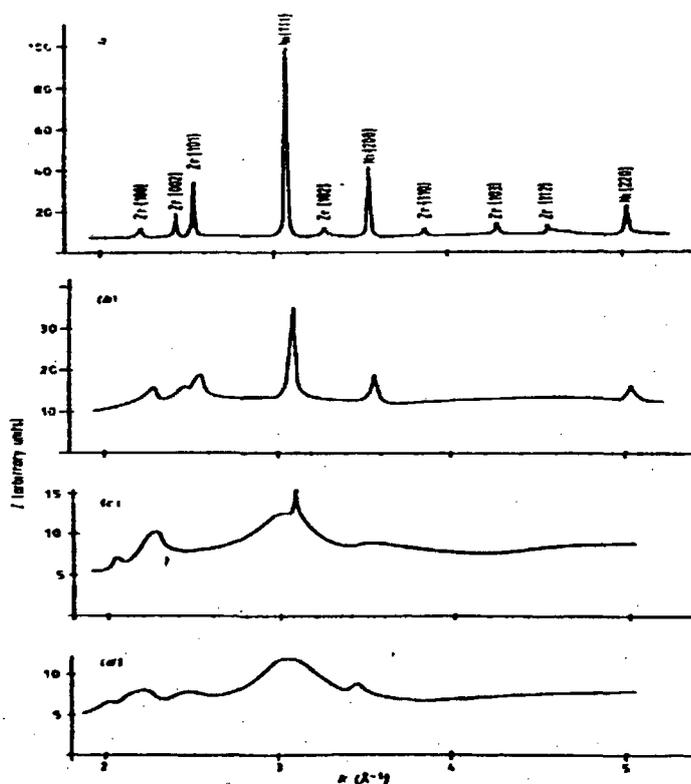


Figura 2.4 - Padrões de difração de raios-x com o aumento do tempo de moagem. (a) mistura dos pós cristalinos, (b) após 47 h, (c) após 94 h e (d) após 184 h de moagem usando o moinho do tipo vibratório. Dados obtidos na referência [12].

## 2.5 – INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NA FORMAÇÃO DE LIGAS

A influência da atmosfera no interior do cilindro, onde é realizado a moagem, foi investigada por Koch e colaboradores [13]. Foi estudado os efeitos das atmosferas de ar e de Hélio na formação da liga  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ , na fase amorfa, partindo de uma mistura  $\text{Ni} - 40 \text{ at. \% Nb}$ . A técnica de difração de raios-x foi usada para seguir a evolução de formação da liga. Os resultados são descritos a seguir: (1) usando uma atmosfera inerte de Hélio, estes pesquisadores observaram que a posição angular do pico principal no padrão de difração de raios-x, ( $2\theta = 42,6^\circ$ ), coincide com a posição angular deste pico em uma amostra de mesma composição preparada pelo método de resfriamento rápido da fase líquida, Figura 2.5 (curvas inferior e superior); (2) para uma atmosfera de ar, a posição deste pico, ( $2\theta = 43^\circ$ ), é ligeiramente deslocada para altos ângulos, Figura 2.5 (curva central).

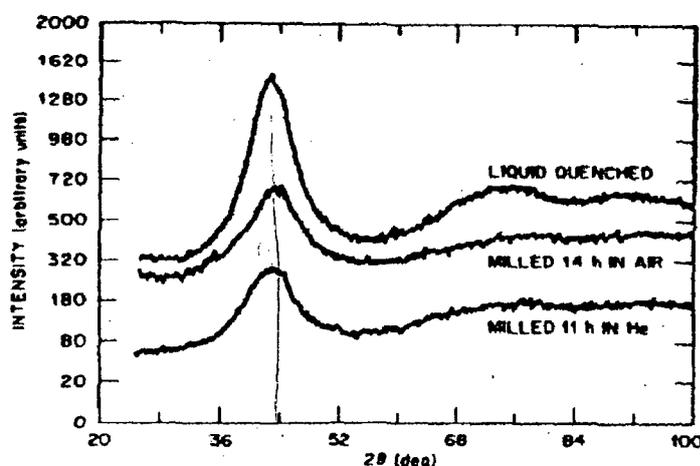


Figura 2.5 - Padrões de difração de raios-x para a liga  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  (inferior) usando atmosfera de Hélio; (central) usando ar como atmosfera e; (superior) obtida a partir do resfriamento rápido da fase líquida. Dados obtidos na referência [15].

O termograma de calorimetria diferencial de varredura (DSC), mostrou que para a liga obtida usando atmosfera inerte de Hélio, o início do primeiro pico exotérmico correspondente a cristalização, estava em torno de 920 K, enquanto que para a liga obtida com ar como atmosfera, o início deste pico exotérmico estava em torno de 850 K. Essa diferença, pode ser causada por uma maior concentração de oxigênio no ar ( $\approx 3,4 \text{ wt. } \%$ ) do que no hélio ( $\approx 0,46 \text{ wt. } \%$ ) [6].

## 2.6 – INFLUÊNCIA DO MEIO DE MOAGEM NA FORMAÇÃO DE LIGAS

O meio de moagem (cilindro e esferas maciças), mostrado na figura 2.6, pode influenciar o produto final através da contaminação e da razão entre as massas das esferas e da mistura dos pós.



Figura 2.6 - meio de moagem (cilindro e esferas maciças) [10].

Aning e colaboradores [8] investigaram a preparação de ligas Ni-W usando, como meio de moagem, conjuntos de esferas e cilindro de aço e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Para as ligas preparadas, usando o conjunto de esferas e cilindro de aço, a análise química mostrou uma contaminação de Fe proveniente do meio de moagem. O grau de contaminação aumentou com o aumento do tempo de moagem. Para as ligas preparadas usando o conjunto de esferas e cilindro de alumina, a contaminação encontrada era proveniente do desgaste do meio de moagem. El-Eskandarany e colaboradores [14] investigaram a formação da liga  $\text{Al}_{50}\text{Ta}_{50}$ , na fase amorfa, usando diferentes razões entre as massas das esferas e da mistura dos pós. Os resultados mostraram que um aumento nesta razão provoca um aumento na taxa de reação. Este aumento na taxa de reação é explicado pelo aumento da energia cinética envolvida por unidade de massa da mistura. Por outro lado, o aumento na razão fez crescer o grau de contaminação de Fe proveniente do meio de moagem, conforme ilustra a Figura 2.7.

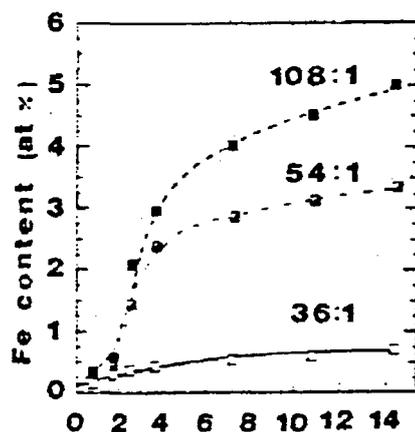


Figura 2.7 - Aumento do grau de contaminação pelo Fe com o aumento da razão entre as massas das esferas e da mistura dos pós e com o aumento do tempo de moagem. Estes dados foram obtidos na referência [14].

## 2.7 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FORMAÇÃO DE LIGAS

A influência da temperatura na formação de ligas pelo processo **mechanical alloying** foi investigada por Lee e colaboradores [15]. Estes pesquisadores estudaram a formação da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ , na fase amorfa, em três temperaturas, a saber:  $-180^\circ\text{C} < T < -120^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ . Para isto eles desenvolveram um dispositivo que permitia controlar a temperatura no interior do cilindro, onde é feita a moagem. A técnica de difração de raios-x foi usada para seguir a formação da liga. Os padrões de difração de raios-x medidos para amostras coletadas após 15 horas de moagem, nas três temperaturas indicadas acima, são mostrados na Figura abaixo. As conclusões obtidas deste estudo são: (1) moagem feita em

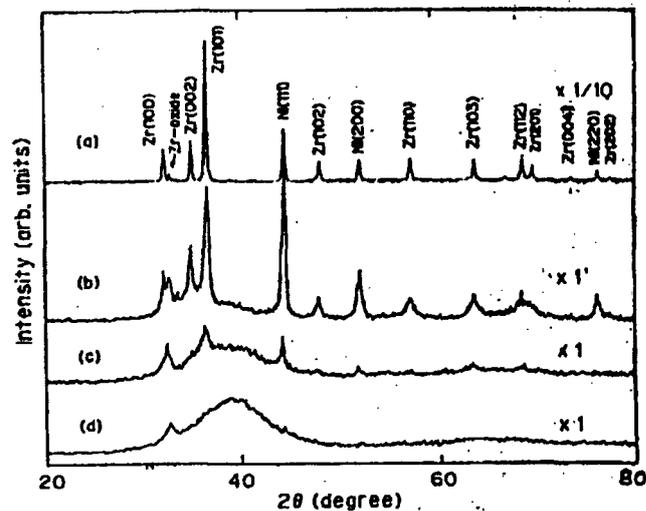


Figura 2.8 - Padrões de difração de raios-x medidos para a liga  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ , após 15 horas de moagem em três temperaturas diferentes. (a) mistura dos elementos Ni e Zr puros antes da moagem, (b)  $T < -120^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 25^\circ\text{C}$  e (d)  $T = 200^\circ\text{C}$ . A intensidade em (a) está reduzida em 1/10 com relação aos outros padrões. Dados obtidos da referência [15].

temperaturas  $\angle$  120°C mostra que a cinética de formação da liga é lenta (Figura 2.8, curva b); (2) quando a moagem é realizada na temperatura de 25°C, temos uma cinética mais rápida (Figura 2.8, curva c) e; (3) para moagem em temperaturas elevadas,  $\geq$  200°C, a cinética de formação da liga é rápida, formando a liga em menor tempo de moagem (Figura 2.8, curva d). Assim, podemos concluir deste estudo que quanto maior for a temperatura presente no interior do cilindro de moagem menor será o tempo de moagem necessário para a formação da liga, indicando um crescimento na taxa de interdifusão. Isso faz com que a temperatura seja um dos parâmetros mais críticos neste processo.

## 2.8 – OBTENÇÃO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS

As características do processo **mechanical alloying** (grandes deformações plásticas, fraturas e soldagem a frio) torna-o um método alternativo para a obtenção de materiais nanocristalinos. Do ponto de vista estrutural, esses materiais são descritos por duas componentes: uma formada por cristais com tamanho médio de cristalitos menores do que 14 nm, chamada de componente cristalina e, outra formada por centros de defeitos (contornos de grãos, contornos de interfases, etc), chamada de componente interfacial. O número de átomos localizados nestas componentes são equivalentes tornando esses materiais de interesse tecnológico, uma vez que suas propriedades físicas são fortemente dependentes da componente interfacial. Birringer e colaboradores [16] mostraram que a autodifusividade do isótopo de Cu no Cu nanocristalino é aproximadamente 14 a 16 ordens de grandeza maior que sua difusão na rede do monocristal de Cu e 2 a 4 ordens de grandeza maior que no Cu policristalino. Assim, materiais nanocristalinos favorecem o surgimento de ligações químicas no estado sólido. É esperado que dois componentes, mesmo imiscíveis,

possam ligar-se quando estão na forma nanocristalina [17]. Isso possibilita que materiais nanocristalinos tenham possíveis aplicações na área de catálise, pôr exemplo. Recentemente, foi desenvolvido, em nosso laboratório, um processo mecano-térmico que possibilita a obtenção de ligas binárias nanoestruturadas usando um dos componentes na forma nanométrica [18,19]. Este novo processo evidenciou, que pode ser feita economia no desenvolvimento de um processo industrial usando estes materiais.

## 2.9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BENJAMIN, John S. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying. **Met. Trans.** 1, p. 2943. 1970.
- [2] ARUNACHALAM, V. S., ROMAN, O. V. **Power Metallurgy - Recent Advances.** 1990. 28 p.
- [3] YERMAKOV, A.Ye., YURCHIKOV, Ye., BARINOV, V.A. **Phys. Met. Metall.** 52, p. 50. 1981.
- [4] LIMA, João Cardoso de et al. Mechanical Alloying of Fe and Zn: phase analysis and Mössbauer studies. **J. All. Comp.** 1996. 234, p. 43.
- [5] YAVARI, A.R., DESRÉ, P.J., BENAMEUR, T.: **Phys. Rev. Lett.** 68, p. 2235. 1992.

- [6] WEEBER, A.W., BAKKER H. Amorphization by ball milling. A Review. **Physica B.** Amsterdam, 153, p. 93. 1988.
- [7] BENJAMIN, J.S., VOLIN, T.E. The Mechanism of Mechanical Alloying. **Metall. Trans.** 5, p. 1929. 1974.
- [8] ANING, A.O., WANG, Z., COURTNEY, T.H. **Acta Metall. Mater.** 41, p. 165. 1993.
- [9] SCHAFFER, G.B., MCCORMICK, P.G. On the Kinetics of Mechanical Alloying. **Metall. Trans. A** 23A, p. 1285. 1992.
- [10] SPEX HANDBOOK OF SAMPLE PREPARATION AND HANDLING, 1994.
- [11] WEEBER, A.W et al. **Physica B.** 145, p. 349. 1987
- [12] WEEBER, A.W et al. **J. Phys. F.** 1986. 16, p. 1897.
- [13] KOCH, C.C. et al. **Appl. Phys. Letts.** 43, p.1017. 1983.
- [14] EL-ESKANDARANY, M.S., AOKI, K. **J. Less-Comm. Met.** 1991. 169, p 235.
- [15] LEE, Chung Hyo et al. Effect of Ambient temperature on the MA and MG Processes in Ni-Zr Alloy System. **Jpn. J. Appl. Phys.** 1990. 29(3) p. 540.

- [16] BIRRINGER, R. Et al. **Defect and Diffusion Forum** 59. p. 17. 1988.
- [17] HORVATH, J., BIRRINGER, R., GLEITER, H. **Solid. State. Comm.** 62, p.319. 1987.
- [18] GRANDI, Tarciso Antônio, SANTOS, Vitor Hugo Fagundes dos, LIMA, João Cardoso de. **Solid. State. Comm.** 1998 – no prelo.
- [19] GRANDI, Tarciso Antônio, SANTOS, Vitor Hugo Fagundes dos, LIMA, João Cardoso de. 3º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - **CBECIMAT** – 06 a 09/12/1998, Curitiba, PR, Brasil.

### 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No processo para obtenção e caracterização da liga  $\gamma\text{-Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  empregando a técnica **mechanical alloying**, foram executados os seguintes passos:

- 1) Reagentes químicos na forma de pós:** Foi usado cobre, com tamanho de partículas menores do que 40  $\mu\text{m}$  e cádmio, com tamanho de partículas entre 0,3 e 1,5 mm. Ambos com elevado grau de pureza (99,6 %).
- 2) Composição química da mistura:** Foi realizada uma mistura de cobre e cádmio com uma composição nominal Cu-61,5 át. % Cd.
- 3) Meios de moagem:** A mistura foi colocada em um cilindro de aço inoxidável, com diâmetro interno de 3,24 cm e altura de 5,81 cm. Juntamente com a mistura foi usada cinco (05) esferas maciças de aço inoxidável, sendo uma (01) de diâmetro igual a 14,70 mm e massa de 13,2130 g e, quatro (04) de diâmetro 10,25 mm e massa de 4,4405 g. A massa total das cinco esferas era igual a 30,9750 g.
- 4) Razão entre as massas das esferas e da mistura:** A fim de que a preparação desta liga seja reprodutível, usamos uma razão entre as massas das esferas e da mistura igual a 5:1, sendo então a massa da mistura igual a 6,1950 g.

- 5) Atmosfera no interior do cilindro:** A fim de evitar oxidação da mistura, o conjunto mistura e esferas foi lacrado sob uma atmosfera inerte de argônio. Para isto, usamos um saco plástico (glove box) conectado a uma garrafa de argônio de elevada pureza, sob pressão.
- 6) Temperatura de moagem:** Como mostrado no capítulo I, a evolução da cinética de formação de ligas usando a técnica **mechanical alloying** depende fortemente da temperatura no interior do cilindro. Nesta tese, usamos um ventilador para refrigerar o cilindro e garantir que a evolução da cinética de formação da liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  ocorresse o mais próximo possível à temperatura ambiente.
- 7) Equipamento usado para moagem:** O cilindro lacrado foi montado em um moíno de bolas vibratório, modelo Spex 8000, adquirido da empresa americana SPEX Corp., o qual está mostrado na Figura II-2, do capítulo II.
- 8) Tempos de moagem selecionados:** A fim de acompanhar a evolução de formação da liga, a moagem foi interrompida em tempos pré-determinados (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 600 minutos) para coletar uma amostra e analisá-la usando difração de raios-x.
- 9) Difratorômetro de raios-x:** Para medir os padrões de difração em função do tempo de moagem, usamos um difratorômetro para pós, modelo Miniflex, produzido pela empresa japonesa Rigaku. Todos os padrões foram medidos usando a radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), passo de  $0,050^\circ$  e tempo de aquisição de 1 seg/ passo.
- 10) Tratamentos térmicos:** Para estudar a evolução dos tamanhos médios dos cristalitos em função da temperatura (estabilidade térmica), uma quantidade da amostra coletada após 600 minutos de moagem foi tratada nas temperaturas de 373, 423, 473, 523, 573, 653 e 723 K durante 180 minutos, com exceção da temperatura de 653 K, onde a amostra foi tratada durante 24 horas. Para a realização do tratamento térmico, cada amostra era encapsulada em tubo de quartzo, com vácuo em seu interior de aproximadamente  $10^{-3}$  torr. e,

posteriormente, introduzido argônio, gerando uma pressão de aproximadamente 1 atm. Após o tempo de tratamento, o forno tubular era desligado e a amostra resfriada lentamente. Em seguida, os padrões de difração de raios-x eram medidos para estas amostras.

**11) Medições de calorimetria diferencial de varredura -(DSC):** Visando determinar temperaturas, onde pode ocorrer possíveis segregações, transformações de fases e relaxações estruturais, a amostra como moída obtida após 600 minutos de moagem, foi analisada por DSC, fazendo varreduras de 333 K a 773 K, com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Foi usado uma célula de DSC, modelo 2010, fabricada pela empresa americana TA Instruments Corporation.

**12) Microscopia eletrônica de varredura (MEV):** Visando obter informações sobre a morfologia da liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  antes e após os tratamentos térmicos, e também sobre possíveis segregações ou surgimentos de fases espúrias, análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo XL30, manufaturado pela empresa holandesa Philip tendo uma microsonda eletrônica, marca EDAX acoplada, o que nos permitiu fazer análises quantitativas de elementos contaminantes das amostras produzidas usando o método de energia dispersivas de fótons de fluorescência provenientes das amostras.

## **4 - DESCRIÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS PARA A LIGA $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ PREPARADA POR MECHANICAL ALLOYING**

### **4.1 - EVOLUÇÃO DE FORMAÇÃO DA FASE $\gamma\text{-Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$**

Os vários estágios descrevendo a evolução morfológica de uma mistura de elementos químicos, na forma de pó, sob a ação de uma carga de esferas possuindo alta cinética estão descritos detalhadamente no Capítulo 2.

Os dados sobre o meio de moagem, massa da mistura, razão entre as massas das esferas e a massa da mistura e atmosfera estão descritos no Capítulo 3.

A preparação da liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  por mechanical alloying é de grande importância, uma vez que esta técnica produz materiais com estrutura na forma nanométrica. Desta forma, é importante a comparação das diversas propriedades desta liga preparada por esta técnica com aquelas já medidas para esta mesma liga, ou com composições em torno desta, porém obtidas usando-se técnicas bem estabelecidas, tais como fusão, etc. Nesta dissertação, nos limitamos em mostrar que é possível a obtenção da liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  por mechanical alloying e, descrevemos também os resultados de um amplo

estudo de caracterização estrutural. Deste ponto de vista, este estudo é uma contribuição original.

Como mencionado no Capítulo 1, várias ligas isoestruturais com a fase  $\gamma$  do latão já foram produzidas e caracterizadas em nosso laboratório. Assim, um amplo conhecimento dos padrões de difração da fase  $\gamma$  já foi adquirido. A recente aquisição e instalação de um difratômetro para pós em nosso laboratório, tem permitido a realização de estudos da evolução de formação de ligas em função do tempo de moagem. Assim, nós podemos observar as mudanças estruturais ocorrendo na destruição da ordem de longo alcance dos arranjos atômicos, existentes no estado cristalino dos componentes da mistura inicial. Como consequência desta facilidade, o processo de moagem foi interrompido em tempos pré-determinados e pequenas quantidades da mistura foram coletadas e analisadas por difração de raios-x.

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os padrões de difração de raios-x medidos em função do tempo de moagem. Com objetivo de melhor seguir as mudanças ocorridas, na Figura 4.1 mostramos, também, o padrão de difração medido para a mistura antes de iniciarmos a moagem (tempo igual a zero minutos), onde são vistos todos os picos dos elementos Cu e Cd. Desta figura, podemos observar que durante os primeiros 60 minutos os picos alargam-se e suas intensidades diminuem. Nos primeiros 15 minutos, a intensidade dos picos do Cu decresceu em maior proporção que dos picos do Cd, também percebemos que neste período, os picos do Cd deslocaram-se para valores superiores de  $2\theta$ . Estas observações sugerem a predominância de formação de uma solução sólida meta-estável de Cu no Cd. Os parâmetros de rede para o Cd foram calculados em função do tempo de moagem: para 15 minutos  $a = 0,29723$  nm,  $c/a = 1,87703$ ; para 30 minutos  $a = 0,29734$  nm,  $c/a = 1,87647$  e; para 60 minutos  $a = 0,29688$  nm,  $c/a = 1,88308$ . Esses valores para o Cd

metálico são  $a = 0,29793$  nm,  $c/a = 1,88571$ . Os raios atômicos dos elementos Cu e Cd são 0,128 nm e 0,154 nm, respectivamente. A redução nos parâmetros de rede sugere uma solução sólida substitucional do Cd pelo Cu nos primeiros 15 minutos, enquanto que a redução em  $a$  e o aumento  $c$  para tempos de moagem compreendidos entre 15 e 30 minutos indicam a predominância de uma solução sólida intersticial do Cu na rede cristalina do Cd. De 30 a 60 minutos torna-se difícil avaliar os mecanismos físicos que estão ocorrendo, visto que o parâmetro  $a$  decresce e  $c$  aumenta. Estas observações são confirmadas pela redução nas distâncias interplanares para o elemento Cd após ter sido moído durante 15 minutos, conforme mostra a Tabela 4.1. Para a realização deste cálculo foram usados dois programas computacionais: CELREF que permite refinar os parâmetros de rede de uma célula convencional usando um ajuste das posições angulares observadas no padrão de difração experimental pelo método dos mínimos quadrados não linear e, INDEX que permite fazer a indexação do padrão de difração experimental usando os parâmetros de rede refinados.

Indexação para o Cd metálico ( $a = 0,29793$ nm, $c = 0,56181$ nm) [1]			Indexação para o Cd na amostra com 15 minutos de moagem ( $a = 0,29723$ nm, $c = 0,55791$ nm)		
h k l	d(nm)	$2\theta$	H k l	d(nm)	$2\theta$
0 0 2	0,28090	31,857	0 0 2	0,27896	32,086
1 0 0	0,25801	34,768	1 0 0	0,25741	34,854
1 0 1	0,23447	38,390	1 0 1	0,23373	38,516
1 0 2	0,19002	47,868	1 0 2	0,18917	48,096
1 0 3	0,15156	61,148	1 0 3	0,15074	61,514
1 1 0	0,14896	62,330	1 1 0	0,14862	62,494
0 0 4	0,14045	66,578	0 0 4	0,13948	67,106
1 1 2	0,13160	71,714	1 1 2	0,13116	71,994
2 0 0	0,12901	73,392	2 0 0	0,12870	73,592
2 0 1	0,12574	75,630	2 0 1	0,12541	75,860
1 0 4	0,12336	77,352	1 0 4	0,12263	77,898
2 0 2	0,11724	82,230	2 0 2	0,11687	82,546
2 0 3	0,10624	93,042	2 0 3	0,10583	93,508
1 0 5	0,10302	96,890	1 0 5	0,10238	97,702
1 1 4	0,10219	97,940	1 1 4	0,10170	98,576

Tabela 4.1 - Distâncias interplanares e ângulos de difração  $2\theta$ . Comprimento de onda

usado: 0,15418 nm, variação do ângulo  $2\theta$ :  $20^\circ$  a  $100^\circ$ , tipo de rede cristalina: h.c.p.

Por outro lado, na Figura 4.1 podemos observar que após 30 minutos de moagem, começam a surgir vários picos cujas intensidades aumentam com o aumento do tempo de moagem. Dentre esses novos picos aquele localizado em torno de  $2\theta = 40^\circ$  (marcado com uma seta) possui maior intensidade. Para tempos de moagem superiores a 120 minutos (Figura 4.2), observamos somente a presença de um padrão de difração estável, bastante diferente daqueles correspondentes aos elementos Cu e Cd. Este padrão mostra picos largos, mal definidos e um elevado background, sugerindo que o produto obtido é mal cristalizado e possui defeitos de linha e pontuais, tensões e deformações, o que é característico de materiais cristalinos produzidos por mechanical alloying. A má cristalização obtida é explicada pelo fato de que as temperaturas alcançadas durante a moagem, são relativamente baixas, causando um retardamento na cinética da reação. A cristalização pode ser melhorada através de um tratamento térmico como será mostrado adiante. Os alargamentos observados nos picos evidenciam tamanhos médios de cristalitos da ordem de alguns poucos nanômetros, uma vez que é bem conhecido dos livros textos de cristalografia que a largura dos picos em um padrão de difração é inversamente proporcional ao tamanho médio dos cristalitos. Estes alargamentos dificultam a identificação de picos muito próximos, dificultando assim a interpretação do padrão de difração. Assim, podemos observar que a interpretação de um padrão de difração medido para um material como moído, além de ser difícil, requer cautela quando comparamos suas propriedades com aquelas encontradas na literatura, para os mesmos cristais, porém obtidos por técnicas convencionais como fusão, por exemplo.

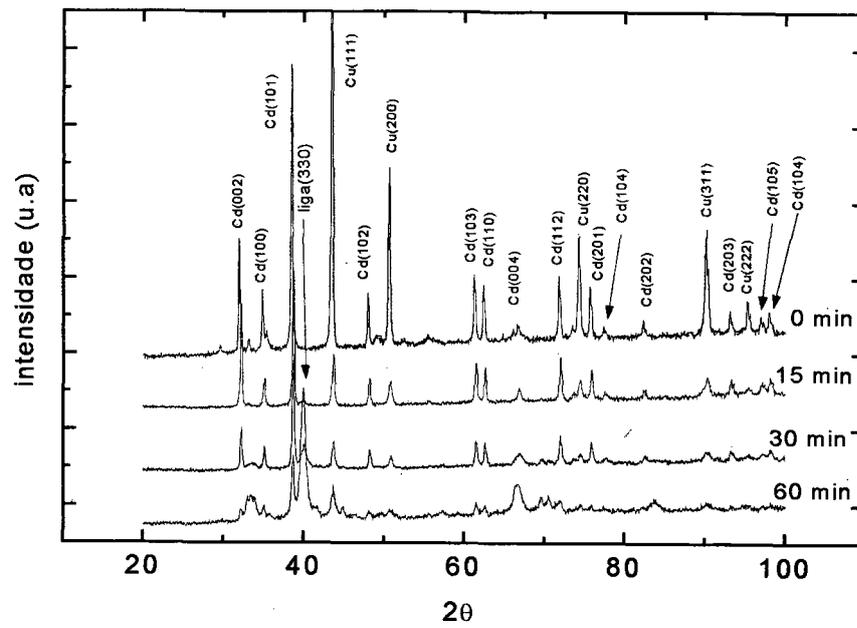


Figura 4.1 - Padrões de difração de raios-x com aumento do tempo de moagem.

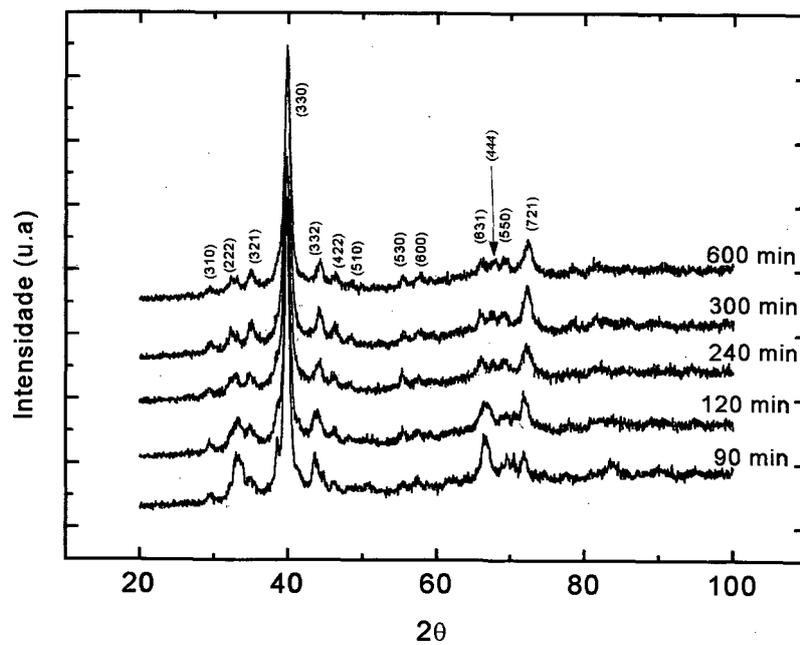


Figura 4.2 - Padrões de difração de raios-x em diferentes tempos de moagem e h k l da fase  $\gamma$ .

#### 4.2 - CARACTERIZAÇÃO DA FASE $\gamma$ -Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub>

A composição nominal da mistura usada no processo de moagem era Cu<sub>38,46</sub>Cd<sub>61,54</sub>. Assim, após a moagem, esperamos obter uma liga contendo a fase isoestrutural com a fase  $\gamma$  do latão. Baseado nesta hipótese, inicialmente fizemos uma indexação do padrão de difração medido para 600 minutos de moagem (veja figura 4.2) com o padrão constante no cartão JCPDS e no artigo de Heidenstam e colaboradores [1,2] para o composto Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>. O acordo entre as posições angulares e intensidades dos picos melhores definidos no padrão de difração medido por nós e os dados fornecidos nas referências acima eram excelentes, indicando que o produto final obtido para tempos de moagem superiores a 240 minutos apresenta uma fase  $\gamma$  similar a do composto Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub>.

Baseado nesta constatação, fizemos a indexação do padrão de difração medido após 600 minutos, de moagem usando os programas computacionais CELREF e INDEX, citados na seção anterior. Partindo do valor do parâmetro de rede para a rede cúbica de corpo centrado do composto Cu<sub>5</sub>Cd<sub>8</sub> dado em [1], das posições angulares de todos os picos melhor definidos no padrão medido e o programa CELREF, obtivemos um valor refinado para os nossos dados igual a  $a = 0,96071$  nm. A diferença entre este valor refinado e o valor dado na Ref. [1] ( $a = 0,95892$  nm) é atribuída à diferença na composição, uma vez que a liga preparada por mechanical alloying apresenta uma má cristalização. A seguir, usando o valor refinado acima e o programa INDEX, fizemos uma indexação completa do padrão de difração em questão. Os índices de Muller associados aos planos atômicos, as distâncias interplanares e os ângulos de difração ( $2\theta$ ) estão mostrados na Figura 4.2 e na Tabela 4.2.

Indexação para liga Cu <sub>3</sub> Cd <sub>3</sub> (a = 0,95892 nm) [1]			Indexação para a liga obtida após 600 minutos de moagem (a = 0,96071 nm)		
h k l	d(nm)	2θ	h k l	d(nm)	2θ
2 1 1	0,39148	22,714	2 1 1	0,39221	22,672
3 1 0	0,30324	29,456	3 1 0	0,30380	29,400
2 2 2	0,27682	32,340	2 2 2	0,27733	32,278
3 2 1	0,25628	35,012	3 2 1	0,25676	34,944
4 0 0	0,23973	37,516	4 0 0	0,24018	37,444
3 3 0	0,22602	39,884	3 3 0	0,22644	39,808
3 3 2	0,20444	44,306	3 3 2	0,20482	44,218
4 2 2	0,19574	46,388	4 2 2	0,19610	46,296
5 1 0	0,18806	48,400	5 1 0	0,18841	48,304
5 3 0	0,16445	55,908	5 3 0	0,16476	55,796
6 0 0	0,15982	57,678	6 0 0	0,16012	57,562
6 1 1	0,15556	59,415	6 1 1	0,15585	59,294
6 2 0	0,15162	61,120	6 2 0	0,15190	60,994
5 4 1	0,14796	62,800	5 4 1	0,14824	62,668
6 2 2	0,14456	64,452	6 2 2	0,14483	64,318
6 3 1	0,14139	66,084	6 3 1	0,14165	65,944
4 4 4	0,13841	67,694	4 4 4	0,13867	67,550
5 5 0	0,13561	69,286	5 5 0	0,13586	69,138
7 2 1	0,13049	72,422	7 2 1	0,13074	72,266
6 4 2	0,12814	73,970	6 4 2	0,12838	73,808
6 5 1	0,12178	78,546	6 5 1	0,12201	78,370
7 4 1	0,11803	81,554	7 4 1	0,11826	81,370
8 2 0	0,11629	83,048	8 2 0	0,11650	82,860
6 6 0	0,11301	86,024	6 6 0	0,11322	85,826
6 6 2	0,11000	88,990	6 6 2	0,11020	88,780
7 5 2	0,10858	90,472	7 5 2	0,10878	90,256
9 3 0	0,10108	99,400	9 3 0	0,10127	99,148

Tabela 4.2 - Distância interplanares e ângulos de difração 2θ. Comprimento de onda usado: 0,15418 nm, variação do ângulo 2θ: 20° 100°, tipo de rede cristalina: b.c.c.

A contaminação da liga Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> pelo meio de moagem (esferas maciças de aço, parede interna do cilindro de aço) foi verificada usando uma microsonda eletrônica e o método de energia dispersiva dos fótons de raios-x (EDX). O grau de contaminação encontrado era menor do que 1%, sendo então desprezível.

Afim de analisarmos, mais detalhadamente, o padrão de difração medido para a liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ , fizemos a simulação deste padrão usando o programa computacional DBWS [3] baseado no método de Rietveld [4] para análise de materiais policristalinos. Para isto, usamos o valor do parâmetro de rede refinado acima, as coordenadas atômicas, fatores de temperatura e grupo espacial dado na Ref. [2]. A Figura 4.3 mostra os padrões simulado (curva B) e experimental (curva A). Nesta figura, além de confirmarmos a obtenção de uma liga possuindo a fase  $\gamma$ , podemos identificar detalhadamente todos os picos mal definidos e de baixas intensidades presentes no padrão experimental.

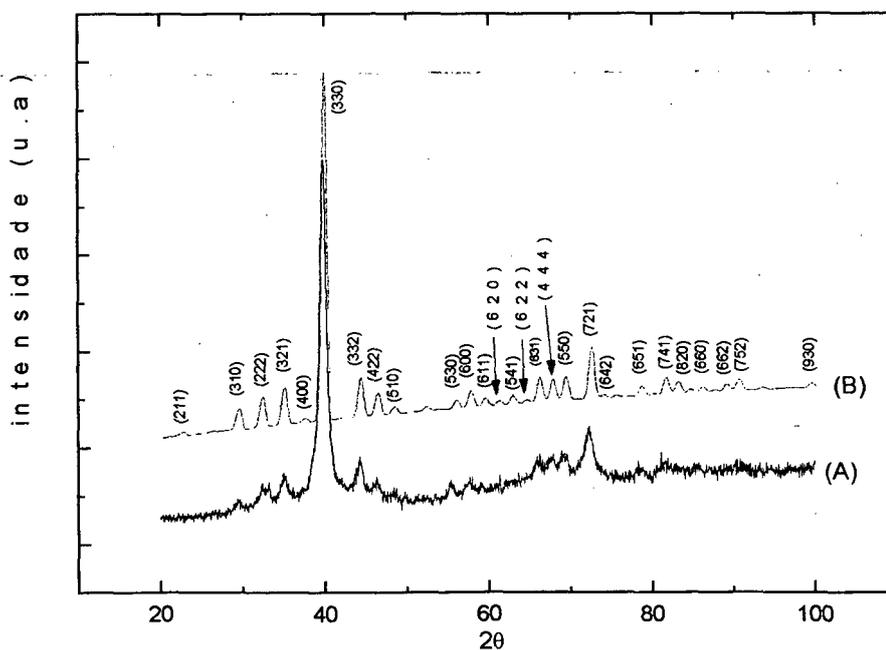


Figura 4.3 - Padrões de difração de raios-x para a liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ ; (A) experimental e (B) simulado.

### 4.3 - ESTUDO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTRUTURA DA FASE $\gamma$ - $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$

Dentre os vários objetivos previstos para esta tese está o estudo da estabilidade térmica da liga  $\gamma\text{-Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  em função da temperatura. Para isto, primeiro é necessário realizar um estudo da evolução do tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura. Assim, a liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  obtida após 600 minutos de moagem foi tratada termicamente em diferentes temperatura. As temperaturas usadas para os tratamentos térmicos foram: 373 K, 423 K, 473 K, 523 K, 573 K, 653 K e 723 K. As Figuras 4.4 e 4.5 mostram os padrões de difração medidos para estas amostras tratadas termicamente. Para melhor seguir os efeitos dos tratamentos térmicos, na Figuras 4.4 incluímos o padrão medido para a liga antes do tratamento (curva inferior).

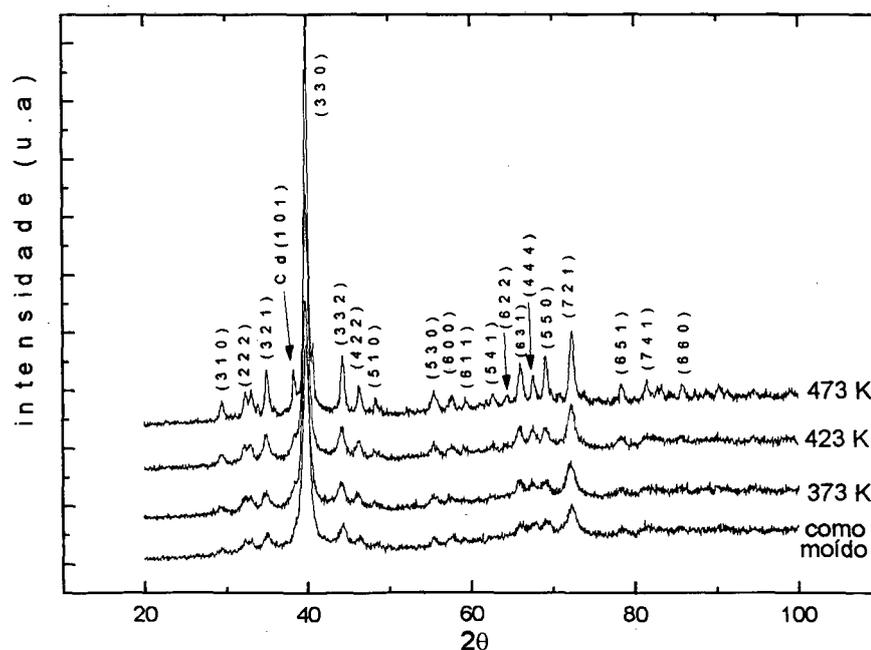


Figura 4.4 - Padrões de difração de raios-x em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

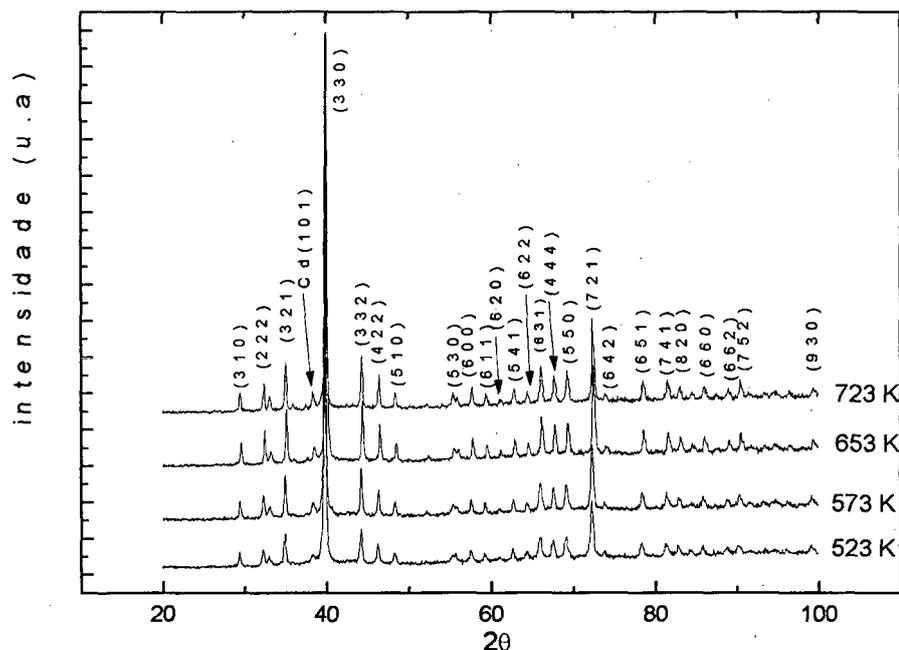


Figura 4.5 -- Padrões de difração de raios-x em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Das figuras acima, observamos que o efeito principal dos tratamentos térmicos é promover uma relaxação estrutural na liga policristalina, removendo defeitos de rede, tensões e deformações introduzidos pelo processo mechanical alloying, além de promover a cristalização e crescimento dos grãos.

Do ponto de vista estrutural, as Figuras 4.4 e 4.5 mostram que o efeito de temperaturas até 423 K são pequenos, pelo menos para serem identificados usando os padrões de difração de raios-x. Para temperaturas superiores a 423 K os efeitos dos tratamentos térmicos são visíveis através das mudanças nos padrões de difração. Estes apresentam picos estreitos, intensos e bem definidos. Picos de baixas intensidades que não eram vistos nas amostras tratadas em temperaturas inferiores a 423 K são agora visíveis e bem definidos. Estes efeitos mostram que para materiais cristalinos produzidos pelo

processo mechanical alloying é sempre necessário realizar um tratamento térmico em uma temperatura apropriada, a qual pode ser determinada usando calorimetria diferencial de varredura (DSC), visando promover a cristalização e crescimento dos grãos, bem como, uma relaxação estrutural.

Os padrões de difração medidos para as amostras tratadas em temperaturas superiores a 423 K foram comparados com o padrão constante no cartão JCPDS e no artigo de Heidenstam e colaboradores [1,2] para o composto  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Agora, o acordo entre as posições angulares e intensidades de todos os picos no padrão de difração medido por nós e os dados fornecidos nessas referências é excelente, indicando a obtenção da fase  $\gamma$  do composto  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . O procedimento já descrito acima usando os programas computacionais CELREF e INDEX foi novamente empregado para determinar os parâmetros de rede para a fase cúbica de corpo centrado das amostras tratadas termicamente. O valor médio  $a = 0,95980 \pm 0,00199$  nm foi encontrado. A Tabela 4.3 mostra os índices de Muller associados aos planos atômicos, as distâncias interplanares e os ângulos de difração ( $2\theta$ ) calculados pelo programa INDEX para a amostra tratada a 653 K.

Indexação para o composto $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ( $a = 0,95892$ nm) [1]			Indexação para liga tratada termicamente a 653 K ( $a = 0,95781$ nm)		
h k l	d(nm)	$2\theta$	h k l	d(nm)	$2\theta$
2 1 1	0,39148	22,714	2 1 1	0,39102	22,740
3 1 0	0,30324	29,456	3 1 0	0,30289	29,490
2 2 2	0,27682	32,340	2 2 2	0,27650	32,378
3 2 1	0,25628	35,012	3 2 1	0,25599	35,053
4 0 0	0,23973	37,516	4 0 0	0,23945	37,561
3 3 0	0,22602	39,884	3 3 0	0,22576	39,934
3 3 2	0,20444	44,306	3 3 2	0,20421	44,360
4 2 2	0,19574	46,388	4 2 2	0,19551	46,444
5 1 0	0,18806	48,400	5 1 0	0,18784	48,784
5 3 0	0,16445	55,908	5 3 0	0,16426	55,978
6 0 0	0,15982	57,678	6 0 0	0,15964	57,752

6 1 1	0,15556	59,415	6 1 1	0,15538	59,490
6 2 0	0,15162	61,120	6 2 0	0,15144	61,200
5 4 1	0,14796	62,800	5 4 1	0,14779	62,880
6 2 2	0,14456	64,452	6 2 2	0,14440	64,536
6 3 1	0,14139	66,084	6 3 1	0,14122	66,170
4 4 4	0,13841	67,694	4 4 4	0,13825	67,782
5 5 0	0,13561	69,286	5 5 0	0,13545	69,378
7 2 1	0,13049	72,422	7 2 1	0,13034	72,520
6 4 2	0,12814	73,970	6 4 2	0,12799	74,070
6 5 1	0,12178	78,546	6 5 1	0,12164	78,654
7 4 1	0,11803	81,554	7 4 1	0,11790	81,668
8 2 0	0,11629	83,048	8 2 0	0,11615	83,166
6 6 0	0,11301	86,024	6 6 0	0,11288	86,148
6 6 2	0,11000	88,990	6 6 2	0,10987	89,120
7 5 2	0,10858	90,472	7 5 2	0,10845	90,606
9 3 0	0,10108	99,400	9 3 0	0,10096	99,558

Tabela 4.3 - Distância reticulares e ângulos  $2\theta$ . Comprimento de onda usado: 0,15418 nm, variação do ângulo de difração  $2\theta$ :  $20^\circ$   $100^\circ$ , tipo de rede cristalina: b.c.c.

Visando analisarmos em maiores detalhes os padrões de difração medidos para as amostras tratadas termicamente, fizemos a simulação destes padrões usando o programa computacional DBWS mencionado na seção 4.2. Usamos os valores dos parâmetros de rede refinados, as coordenadas atômicas, fatores de temperatura e grupo espacial dado na Ref. [2]. A Figura 4.6 mostra os padrões simulado (curva A) e experimental (curva B) para a amostra tratada a 653 K. Desta figura vemos que todos os detalhes do padrão simulado são visto no padrão experimental.

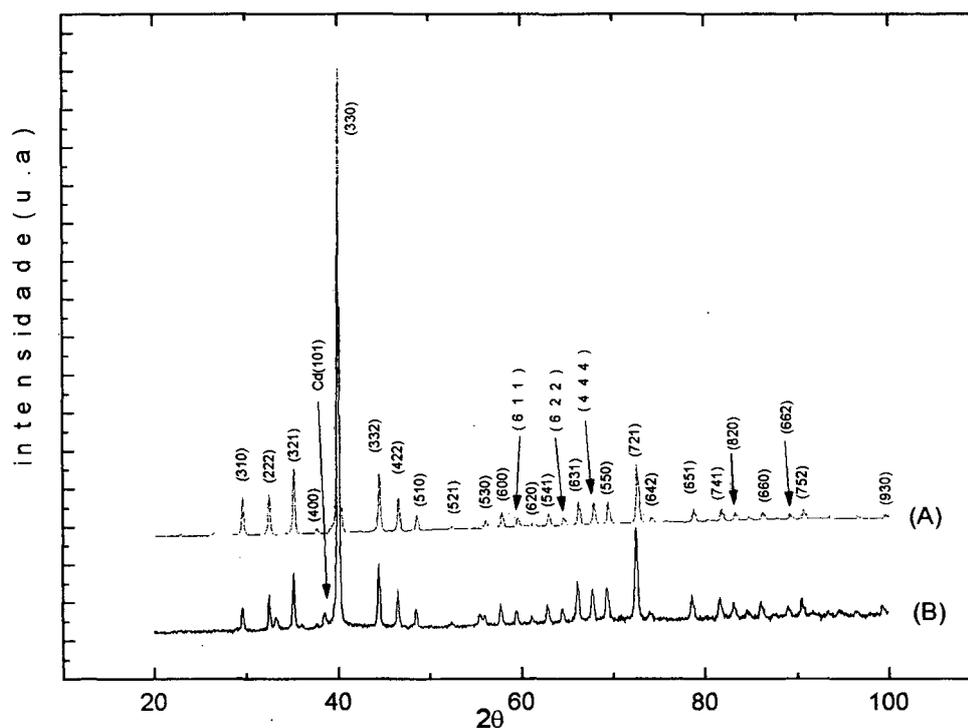


Figura 4.6 - Padrões de difração de raios-x para a liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ , (A) simulado e (B) experimental.

Por outro lado, a figura 4.5 mostra a presença de um pico de baixa intensidade (assinalado com uma seta) localizado em torno de  $2\theta = 38,4^\circ$  que não é visto na amostra como moída (figura 4.2). Este pico corresponde ao pico do Cd associado ao plano atômico (101), indicando que durante o tratamento térmico, átomos livres de Cd, localizados provavelmente nas interfaces segregaram, conduzindo a uma liga com composição ligeiramente diferente, porém ainda centrada em torno da composição  $\text{Cu}_{38,46}\text{Cd}_{61,54}$ . A fim de confirmarmos a presença de átomos livres de Cd em centros de defeitos na amostra como moída, um termograma de calorimetria diferencial de varredura (DSC), mostrado na Figura 4.7, foi realizado de 333 K a 773 K, com uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . Nesta figura, observamos um pequeno pico endotérmico em

torno de 608 K, o qual é próximo ao pico correspondente ao ponto de fusão do Cd (594 K). O intenso pico exotérmico localizado entre 350 K e 520 K corresponde a relaxação estrutural ocorrida na amostra como moída.

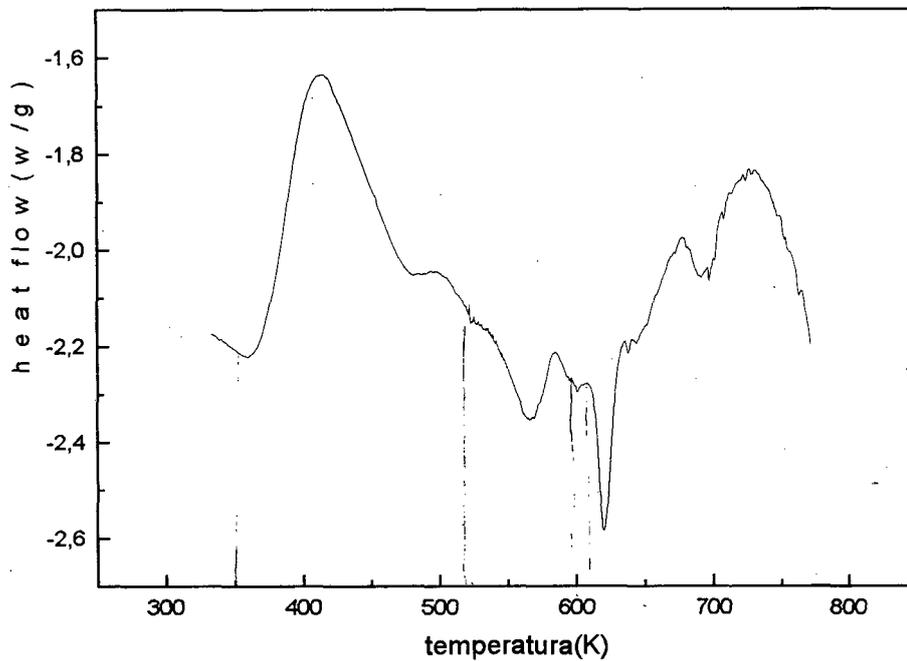


Figura 4.7 - Termograma (DSC) para a liga  $\text{Cu}_{38,46}\text{Cd}_{61,54}$ .

Também fizemos medidas de microscopia eletrônica de varredura, com campo escuro, a qual permite observar campos polifásicos. As micrografias obtidas para a amostra tratada a 653 K são mostradas nas Figuras 4.8 e 4.9. Da figura 4.8, podemos observar partículas de Cd dissolvidas na matriz contendo a fase  $\gamma$ . A figura 4.9 mostra uma ampliação dessas partículas de Cd.

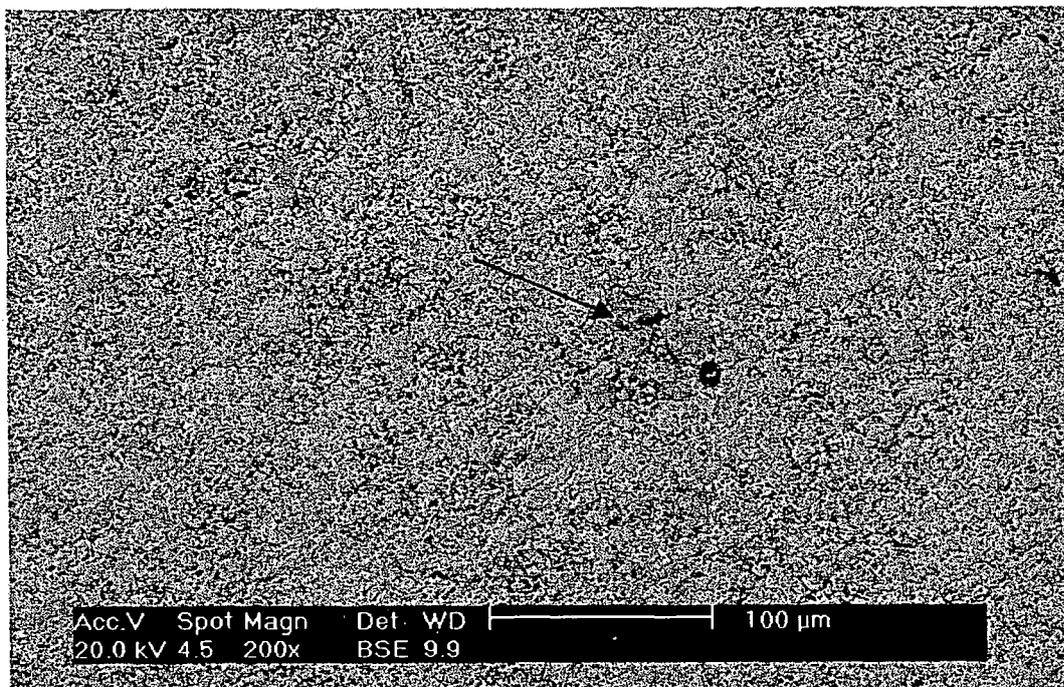


Figura 4.8 - Micrografia obtida com MEV mostrando a matriz  $\text{Cu}_{38,46}\text{Cd}_{61,54}$  e partículas precipitadas de Cd.

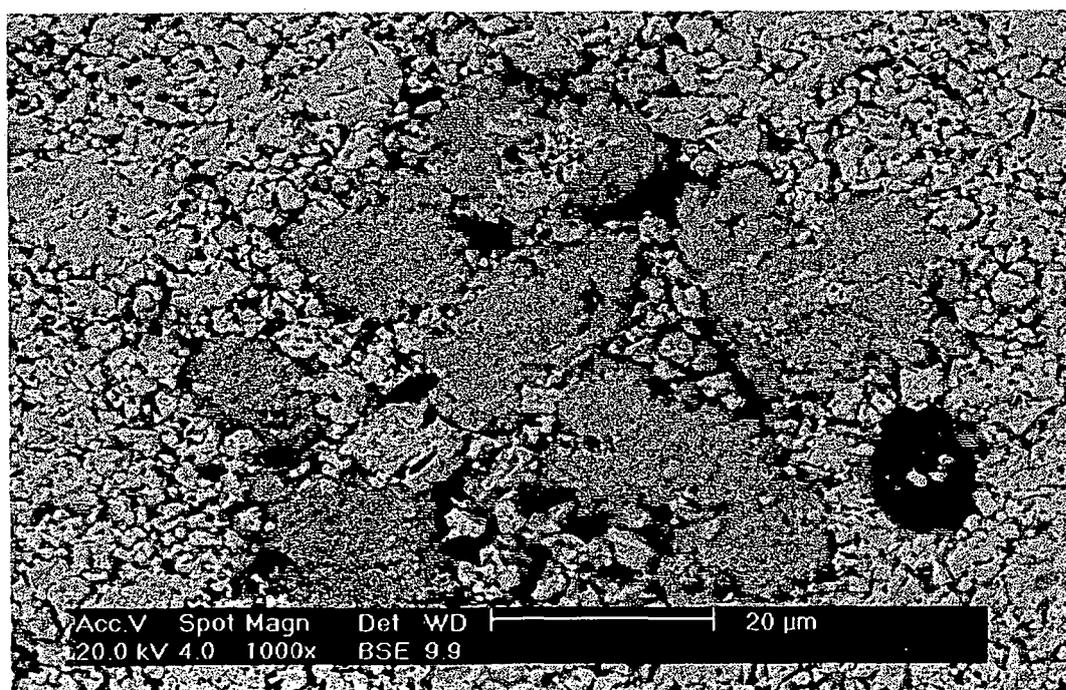


Figura 4.9 - Ampliação da região contendo partículas precipitadas de Cd.

#### 4.4 - ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA LIGA $\gamma$ -Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub>

Como é bem conhecido dos livros textos de cristalografia, o tamanho médio dos cristalitos podem ser estimados a partir do padrão de difração usando a fórmula de Scherrer [5]:

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

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação usada ( em Å),  $\beta$  é a largura a meia altura do pico mais intenso do padrão (em radianos) e  $\theta$  é o valor do semi-ângulo deste pico. A Tabela 4.4 e a Figura 4.10 (curva descrita pelos quadrados cheios) mostram os valores estimados usando o pico associado ao plano atômico (330) dos padrões de difração das figuras 4.4 e 4.5. Nesta tabela também está mostrado o valor estimado para a amostra como moída. Esses valores mostram que a liga Cu<sub>38,5</sub>Cd<sub>61,5</sub> preparada por mechanical alloying apresenta uma estrutura nanométrica antes e após os tratamentos térmicos (veja características de materiais nanoestruturados no Capítulo 2).

Temperatura (K)	L(nm)
como moído	9,04
373	9,44
423	11,39
473	20,72
523	25,29
573	30,46
653	32,46
723	33,17

Tabela 4.4 - Tamanho médio de cristalito (L) em função da temperatura de tratamento térmico.

A estabilidade térmica, descrita pelas variações do tamanho médio dos cristalitos com o aumento da temperatura, pode ser interpretada dividindo os dados em três regiões: (I) 300 K - 373 K: os padrões de difração para as amostras tratadas nesta faixa de temperaturas não mostram diferenças significativas daquele medido para a amostra como moída. Assim, podemos imaginar que a temperatura induz somente uma reorganização e crescimento dos volumes livres interfaciais às custas de volumes livres do tamanho de lacunas localizadas nos contornos. Fenômenos observados nesta faixa de temperaturas ocorrem nos contornos sem causar o deslocamento dos mesmos pelo crescimento dos cristalitos, crescimento este que é desprezível; (II) 423 K - 573 K: As figuras 4.4 e 4.5 mostram mudanças significativas nos padrões de difração, tais como o surgimento de picos estreitos e uma redução no nível do background. Isto caracteriza o crescimento substancial dos cristalitos e eliminação de volumes livres interfaciais, defeitos de rede e pontuais e de deformações; (III) 653 K - 723 K: Nesta faixa de temperaturas os padrões de difração não mostram mudanças significativas, indicando a estabilização dos diâmetros dos cristalitos e da estrutura de defeitos ainda presente no material. Esta última região mostra que ligas com composições em torno da composição  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  são parcialmente estáveis em temperaturas próximas ao ponto de fusão do composto  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$  ( $T_f = 836$  K).

Como descrito no Capítulo 1, as propriedades dos materiais nanométricos são fortemente dependentes da componente interfacial, onde o número de átomos é comparável com o número da componente cristalina. Por outro lado, é bem conhecido que a razão volumétrica entre a componente interfacial ( $V_i$ ) e a componente cristalina ( $V_c$ ) para metais na forma nanométrica pode ser estimada usando a expressão abaixo [6]:

$$V_i / V_c = 3\delta/L,$$

onde  $L$  é o tamanho médio dos cristalitos e  $\delta$  é a espessura média das

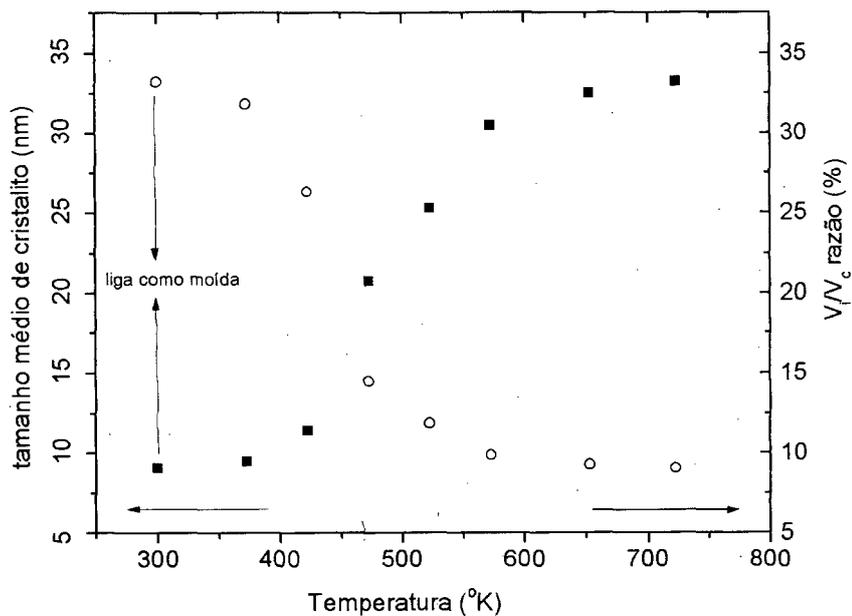


Figura 4.10 - Tamanho médio dos cristalitos (quadrados cheios) e razão  $V_i/V_c$  (círculos vazios) em função da temperatura de tratamento.

interfaces, a qual é da ordem de 3 ou 4 camadas atômicas ( $\approx 1$  nm). Nesta tese assumimos que esta expressão também é válida para liga, permitindo uma interpretação, pelo menos qualitativa, do comportamento da estrutura de defeitos em função da temperatura. Usando os valores de  $L$  mostrados na tabela 4.4, estimamos a razão  $V_i/V_c$  para cada temperatura usada nos tratamentos térmicos. Os valores obtidos estão mostrados na figura 4.10 (curva descrita pelos círculos vazios). Esta curva mostra que para temperaturas até 473 K, esta razão cai rapidamente indicando uma redução rápida na fração volumétrica da componente interfacial. Para temperaturas superiores a 473 K, temos um comportamento assintótico, mostrando uma estabilização da componente interfacial.

#### 4.5 - EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA DA LIGA $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

A evolução morfológica da liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  em função da temperatura foi seguida usando microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas antes e após tratamento térmico em 653 K da amostra coletada após 240 minutos de moagem são apresentadas nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. A comparação dessas micrografias mostra que a liga  $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  após ser tratada apresenta uma melhor compactação. Isto é explicado pela redução dos volumes livres nos contornos e pelo processo de crescimento dos grãos.

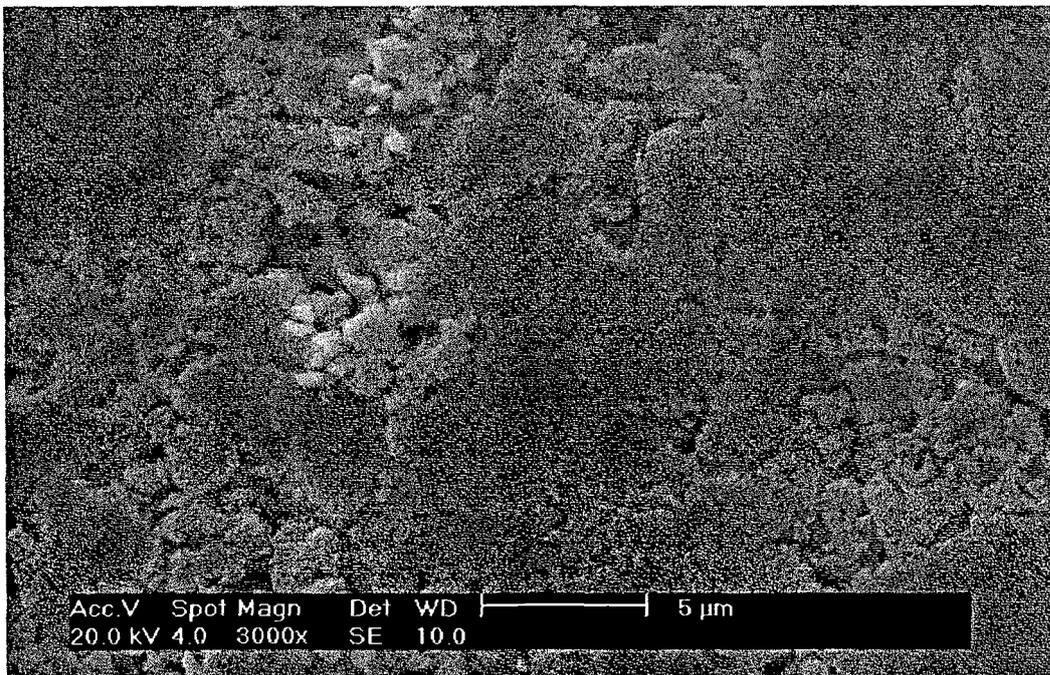


Figura 4.11 - Micrografia obtida por MEV - Antes do tratamento térmico.

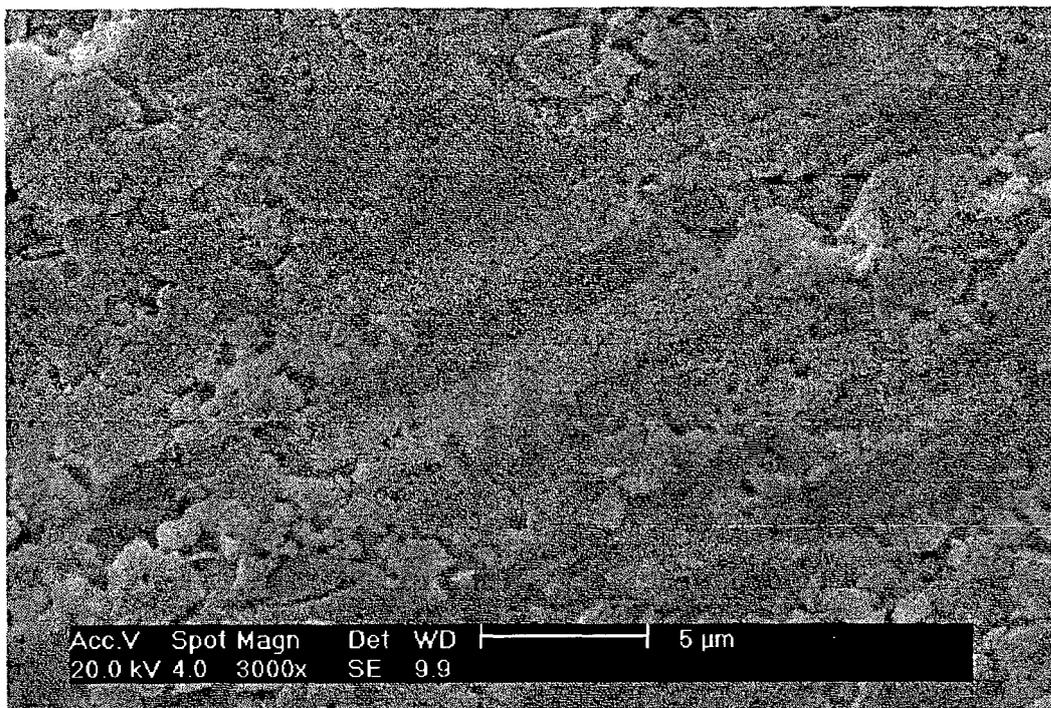


Figura 4.12: Micrografia obtida por MEV - Após o tratamento térmico.

#### 4.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, Powder Diffraction File-2, sets 1- 46 (1996) card 5-674 (Cd) e card 24-23 ( $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ ) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia, PA).
- [2] HEIDENSTAM, Olov v, JOHANSSON, Anders, WESTMAN, Sven. Redeterminação of the Distribution of atoms in  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ , and  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ . *Acta Chem. Scand.* University of Stockholm – Stockholm. 22, p.653. 1968.

[3] SAKTHIVEL, A., YOUNG, R. A., Programs DBWS-9006PC for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, School of Physics, Georgia Institute of Technology, U.S.A.

[4] RIETVELD, H.M. *J. Appl. Crystallogr.* 1969. 2 p. 65.

[5] KLUG, H. P. , ALEXANDER, L. E., **X - Ray Diffraction Procedures**, Willey, New York, (1974) p. 656.

[6] J. Rupp and R. Birringer, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 7888.

## 5 – CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho, podemos relatar as seguintes conclusões principais:

⇒ Padrões de difração de raios-x de amostras coletadas em função do tempo de moagem indicam que para tempos superiores a 240 minutos, ocorre a formação da liga  $\gamma$ - $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ , a qual devido as baixas temperaturas no interior do cilindro de moagem que causa um retardamento na cinética de reação, apresenta uma pobre cristalização.

⇒ Do ponto de vista de evolução estrutural, foi verificado que durante os primeiros 15 minutos de moagem ocorre a formação de uma solução sólida substitucional de cobre na rede cristalina do Cádmiio, enquanto que entre 15 e 30 minutos ocorre a predominância de uma solução sólida intersticial do cobre na rede do cádmio. Para tempos maiores que 30 e menores que 240 minutos, ocorre a destruição das redes cristalinas do cobre restante e do cádmio, formando uma estrutura característica do processo **mechanical alloying**, onde tem início a formação da liga  $\gamma$ - $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$ .

⇒ O estudo da estabilidade térmica, a qual está diretamente associada com a evolução do tamanho médio dos cristalitos em função da temperatura de tratamento térmico, mostrou que a curva de estabilidade térmica pode ser dividida em três regiões. A primeira compreendida entre 300 e 373 K mostra uma estabilidade térmica e mantém ainda a estrutura nanométrica da liga, indicando que as possíveis aplicações tecnológicas desta liga se concentra nesta região. A segunda região compreendida entre 423 e 573 K, mostra uma significativa e contínua mudança no tamanho médio dos cristalitos, indicando uma instabilidade térmica. Possíveis aplicações tecnológicas desta liga nesta região não é aconselhável devido as mudanças das propriedades físicas dependentes dos tamanhos dos cristalitos. A terceira região localizada para temperaturas superiores a 573 K, mostra uma estabilidade térmica, porém o tamanho médio dos cristalitos já encontra-se igual ao tamanho obtido para os metais no estado cristalino.

⇒ Para temperaturas maiores que 423 K, os padrões de difração de raios-x mostram linhas do cádmio puro, indicando que ocorre a segregação deste elemento. Assim, a liga  $\gamma$ - $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  apresenta uma composição em torno daquela do composto  $\text{Cu}_5\text{Cd}_8$ . Esta segregação pode contribuir para mudanças nas propriedades físicas desta liga além da contribuição mencionada anteriormente.

⇒ Como esperado, tratamentos térmicos em temperaturas maiores que 423 K mostram uma relaxação estrutural e um início de melhora no processo de cristalização da liga obtida. Isto é confirmado pelos valores estimados para o tamanho médio dos cristalitos e pela razão  $V_i/V_c$ , mostrada na Figura 4.10.

⇒ Como nesta dissertação foi prevista somente a possibilidade de preparação da liga  $\gamma$ - $\text{Cu}_{38,5}\text{Cd}_{61,5}$  pelo uso da técnica **mechanical alloying**, sua caracterização cristalográfica e a determinação da curva de estabilidade térmica, sugiro para investigações futuras um estudo do comportamento de propriedades físicas desta liga (elétrica, mecânica, ótica, etc.) nas três regiões mostradas na curva de estabilidade térmica.