

Maria Helena Sousa Soares de Oliveira Braga

ESTUDO E MODELIZAÇÃO TERMODINÂMICA DE
SUBSISTEMAS LIMÍTROFES DO QUINÁRIO

Al-Li-Cu-Mg-Zr

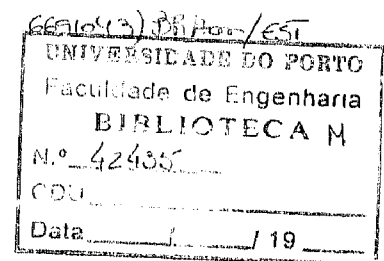
Universidade do Porto
1999

*Estudo e modelização termodinâmica de
subsistemas limítrofes do quinário*

Al-Li-Cu-Mg-Zr

*Dissertação para candidatura a
Doutoramento em
Engenharia Metalúrgica e de
Materiais*

Universidade do Porto



Aos “meus”...

Aqueles com quem nunca me terei que exprimir por palavras ou números...

AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Doutor Luís Filipe Malheiros*, a quem devo este trabalho e ao qual gostaria de exprimir o meu mais profundo agradecimento e admiração por todo o apoio e interesse demonstrados e, especialmente, por um dia me ter reconhecido para além de um número...

Agradeço a todos aqueles que integram o *Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*, pela sua simpatia e disponibilidade, especialmente aos membros do *GMM/IMAT*. Ao *Prof. Doutor H. Maia e Costa*, um agradecimento muito especial por toda a amizade e apoio testemunhados. Aos *Profs. Doutores José Domingos Santos e Manuel Fonseca Almeida* gostaria de agradecer a disponibilidade demonstrada no acesso aos seus equipamentos; sem o seu auxílio, uma parte deste trabalho dificilmente teria sido realizada. Uma palavra de apreço para o *Sr. Emídio Fernandes* pelo seu contributo na elaboração das ligas.

O meu agradecimento e reconhecimento ao *Prof. Doutor Alberto Sereno*, do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, que colocou na minha mão a chave do laboratório onde se encontrava o equipamento de CDV que disponibilizou. Penso ser este um exemplo raro no quotidiano da nossa Universidade. Ao *Prof. Doutor Jaime Vilatte*, membro do mesmo Departamento, agradeço as discussões pertinentes acerca da técnica de CDV.

Gostaria de agradecer ao *Doutor I. Ansara* pelo seu simpático acolhimento e por todos os seus ensinamentos ao longo do meu estágio no Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (França). Gostaria também de agradecer todo o apoio e cuidado amigo do *Dr. C. Chatillon* e sua mulher *Michelle*, da *Sr.ª D. A. Ansara*, da *Nathalie Dupon*, da *Christelle Vittoz* e da *Sr.ª D. Hélène Blattmann*.

Apresento o meu agradecimento e apreço ao *Doutor Marko Hämäläinen*, do Laboratory of Materials Processing and Powder Metallurgy da Helsinki University of Technology (Finlândia), por todo o interesse e colaboração prestados ao longo de todo o trabalho.

Apresento igualmente o meu reconhecimento a todos aqueles que compõem o *Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*, especialmente ao *Prof. Doutor Bessa M. de Sousa* pelo seu interesse e colaboração na persecução do trabalho de resistividade eléctrica do sistema Cu-Zr e à *Prof.ª Doutora Manuela Amado* e *Dr.ª*

Elina Braga pelas suas imprescindíveis colaborações no mesmo trabalho. Não queria deixar também de agradecer à *Dr^a Maria Armanda Sá* e à *Prof^a. Doutora Maria da Alegria Feio* por uma amizade que nasceu no trabalho e que se estende muito para além deste.

Agradeço ao *Doutor Carlos Sá* e ao *Ricardo Guedes* do CEMUP as suas disponibilidades para encontrar soluções e ultrapassar as dificuldades encontradas na manipulação das amostras a serem observadas em MEV/EDS, ao *Sr. M. Soares* do CINFU pela sua inestimável e eficaz colaboração na preparação metalográfica das amostras e à *Eng^a Lurdes Reis* do Instituto Geológico e Mineiro pela sua disponibilidade e pelos seus conselhos em assuntos relacionados com a DRX.

Gostaria de manifestar o meu reconhecimento e apreço ao *Eng. César Correia* do Instituto Pedro Nunes de Coimbra pela sua pronta colaboração em todas as ocasiões. Foi precioso o seu auxílio no desenrolar dos estudos de DRX. Gostaria igualmente de agradecer ao *Prof. Doutor Rui Silva* e à *Eng^a M. Conceição* do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro pelas suas disponibilidades e colaboração no que respeita à técnica de DRX.

Não posso deixar de demonstrar o meu reconhecimento e admiração à *Prof^a Doutora Margarida Costa*, do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, que só há pouco tempo tive o prazer de conhecer e a quem já tanto devo. É um exemplo a guardar como paradigma da colaboração interdepartamental e interuniversitária.

Agradeço a colaboração e disponibilidade dos *Profs. Doutores Fernando Castro* e *Delfim Soares* do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade do Minho.

O meu agradecimento a todos os que integram o *Departamento de Física do Instituto Superior de Engenharia do Porto* pela oportunidade que me deram para desenvolver um trabalho ligado ao ensino. Gostaria de agradecer especialmente ao *Dr. João Pinto* pela sua grande amizade e pelo seu indispensável apoio quando mais precisei e à *Dr^a Fernanda Freixinho Vila Real* por ter sido um amparo nos meus primeiros passos no ISEP e pela sua amizade e carinho.

Apresento o meu reconhecimento à *JNICT*, nomeadamente ao *programa PRAXIS XXI*, pelo seu apoio financeiro (concessão da bolsa de doutoramento BD/3349/94).

A presente publicação foi subsidiada pela *Fundação para a Ciência e a Tecnologia*.

Índice Geral

ÍNDICE GERAL

NOTA PRÉVIA

1. O SISTEMA Al-Li-Cu-Mg-Zr: BREVE ANÁLISE

1.1	INTRODUÇÃO	1
1.2	SISTEMA Al-Li-Cu-Mg-Zr	3
1.3	SUBSISTEMAS LÍMITROFES MAIS RELEVANTES PARA O ESTUDO	5
1.3.1	SISTEMA Al-Li-Cu-Mg	6
1.3.2	SISTEMAS Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg, Al-Li-Mg e Cu-Li-Mg	6
1.3.3	SISTEMAS BINÁRIOS	8

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

2.1	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	9
2.1.1	INTRODUÇÃO	9
2.1.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL	11
2.1.2.1	<i>Cálculo da resistência térmica do “caminho” desde a fonte de calor até à amostra</i>	15
2.1.2.2	<i>Cálculo da curva de ATD quando ocorre uma reacção isotérmica</i>	17
2.1.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO	19
2.1.4	CALIBRAÇÃO DE UM APARELHO DE ATD OU DE CDV	21
2.1.4.1	<i>Calibração da aparelhagem de análise térmica utilizada nos ensaios</i>	23
2.1.5	A FORMA DE UMA CURVA DE ATD OU DE CDV EM FUNÇÃO DA TAXA DE VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	27

2.1.6	A ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL APLICADA AO ESTUDO DOS DIAGRAMAS DE FASES	29
2.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E ANÁLISE QUALITATIVA POR DISPERSÃO DE ENERGIAS	32
2.2.1	INTRODUÇÃO	32
2.2.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO	32
2.2.2.1	<i>Electrões Secundários</i>	34
2.2.2.2	<i>Electrões Retrodifundidos</i>	35
2.2.3	ANÁLISE QUALITATIVA POR DISPERSÃO DE ENERGIAS	36
2.2.4	APARELHAGEM UTILIZADA	38
2.3	DIFRACÇÃO DE RAIOS X	40
2.3.1	INTRODUÇÃO	40
2.3.2	PROPRIEDADES DA MATÉRIA CONDENSADA	40
2.3.3	ASPECTOS FÍSICOS E GEOMÉTRICOS DA DIFRACÇÃO	42
2.3.3.1	<i>Difusão originada por um electrão</i>	42
2.3.3.2	<i>Difusão originada por um átomo</i>	42
2.3.3.3	<i>Difusão originada por redes atómicas mono, bi e tridimensionais. Equações de Von Laue</i>	42
2.3.3.4	<i>Lei de Bragg</i>	44
2.3.3.5	<i>Rede recíproca e a formulação de Von Laue</i>	46
2.3.3.6	<i>Factor de Forma Atómico e Factor de Estrutura Cristalina</i>	49
2.3.3.7	<i>Extinções Sistemáticas</i>	54
2.3.3.8	<i>Absorção de raios X</i>	55
2.3.4	TÉCNICA DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X	56
2.3.4.1	<i>Geometria de Bragg-Brentano</i>	56
2.3.4.2	<i>Geometria de Bragg-Brentano: Aberrações Geométricas</i>	58
2.3.4.3	<i>Geometria de Bragg-Brentano: Aberrações Físicas</i>	59
2.3.4.4	<i>Geometria de Bragg-Brentano: Efeito da Absorção</i>	60
2.3.5	EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS	60

2.3.5.1	<i>Características do difractómetro do Instituto Pedro Nunes</i>	61
2.3.5.2	<i>Características do difractómetro do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro</i>	62
2.3.5.3	<i>Características do difractómetro da Helsinki University of Technology</i>	62
2.3.5.4	<i>Características do difractómetro do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra</i>	63
2.3.6	INFORMAÇÃO CONTIDA NOS DIFRACTOGRAMAS	64
2.3.7	ANÁLISE DOS DADOS CONTIDOS NUM DIFRACTOGRAMA	66
2.3.7.1	<i>Informações sobre as estruturas cristalinas</i>	67
2.3.7.2	<i>Métodos gráficos</i>	70
2.3.7.2.1	<i>Sistema cúbico</i>	70
2.3.7.2.2	<i>Sistemas tetragonal e hexagonal</i>	70
2.3.7.3	<i>Métodos analíticos</i>	72
2.3.7.3.1	<i>Estratégias para obter uma solução</i>	72
2.3.7.3.2	<i>Método de Runge-Ito-deWolff-Visser</i>	72
2.3.7.3.3	<i>Método da permutação de índices</i>	73
2.3.7.3.4	<i>Método dicotómico de Louër e Louër</i>	74
2.3.7.3.5	<i>Discriminação das soluções</i>	75
2.4	RESISTIVIDADE ELÉCTRICA	78
2.4.1	INTRODUÇÃO	78
2.4.2	FONÕES DE REDE	78
2.4.3	RESISTIVIDADE ELÉCTRICA DE UM METAL	80
2.4.3.1	<i>Resistividade residual de ligas metálicas</i>	81
2.4.3.1.1	<i>Regra de Matthiessen</i>	81
2.4.3.1.2	<i>Regra de Nordheim</i>	82
2.4.3.1.3	<i>Regra de Norbury</i>	83
2.4.3.1.4	<i>Regra de Linde</i>	83
2.4.3.1.5	<i>Efeito de Friedel</i>	84

2.4.3.2	<i>Resistividade a altas temperaturas</i>	84
2.4.4	APARELHAGEM UTILIZADA NA MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE	84
2.4.4.1	<i>Medição da temperatura</i>	86
2.4.4.2	<i>Corrente de alimentação da amostra</i>	86
2.4.4.3	<i>Medição da tensão na amostra</i>	86
2.4.4.4	<i>Cálculo da resistividade da amostra e da incerteza associada às medidas</i>	87
2.5	CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	89
2.5.1	OUTROS EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS UTILIZADOS	89
2.5.1.1	<i>Elaboração das ligas do sistema Cu-Zr</i>	89
2.5.1.2	<i>Análise química das amostras</i>	90
2.5.1.2.1	<i>Espectrofotometria de absorção atômica</i>	90
2.5.1.2.2	<i>Espectrometria de fluorescência de raios X</i>	90
2.5.1.3	<i>Tratamento térmico das amostras</i>	91
2.5.1.4	<i>Preparação metalográfica das amostras</i>	92
2.5.2	CONCLUSÕES	92
3.	MODELIZAÇÃO TERMODINÂMICA	
3.1	PRINCÍPIOS BÁSICOS DA MODELIZAÇÃO TERMODINÂMICA	95
3.1.1	INTRODUÇÃO	95
3.1.2	ELEMENTOS PUROS	95
3.1.3	COMPOSTOS ESTEQUIOMÉTRICOS	97
3.1.4	SOLUÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO	98
3.1.4.1	<i>Sistemas binários</i>	98
3.1.4.2	<i>Sistemas ternários</i>	100
3.1.5	COMPOSTOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS	102
3.1.5.1	<i>Definição de frações de local</i>	103
3.1.5.2	<i>Energia de Gibbs de referência</i>	104

3.1.5.3	<i>Energia de Gibbs de uma mistura ideal</i>	106
3.1.5.3.1	<i>Energia de Gibbs de uma mistura ideal de uma estrutura de sub-redes</i>	107
3.1.5.4	<i>Energia de Gibbs de excesso de uma mistura</i>	108
3.1.5.5	<i>Aplicações</i>	109
3.1.5.5.1	<i>Fase $\varphi = (A,B)_1Va$</i>	110
3.1.5.5.2	<i>Fase $\varphi = (A,B,C)_2(A,B,C)$</i>	112
3.2	“SOFTWARE” UTILIZADO NA MODELIZAÇÃO TERMODINÂMICA	113
3.2.1	INTRODUÇÃO	113
3.2.2	CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES	114
3.2.2.1	“Software” Thermo-Calc	118
3.2.2.1.1	<i>Dados e incerteza experimentais</i>	119
3.2.2.1.2	<i>Módulo PARROT</i>	120
3.2.2.1.3	<i>Módulos Poly-3 e POST</i>	122
3.2.2.1.4	<i>Módulo GES</i>	122
3.2.2.1.5	<i>Base de dados (“file .tdb”)</i>	123
3.3	CONSIDERAÇÕES GERAIS ACERCA DA OPTIMIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO	123
4.	ESTUDO DO SISTEMA Cu-Zr	
4.1	OPTIMIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO	125
4.1.1	INTRODUÇÃO	125
4.1.2	DADOS EXPERIMENTAIS	126
4.1.2.1	<i>Diagrama de fases</i>	126
4.1.2.2	<i>Grandezas termodinâmicas</i>	128
4.1.3	OPTIMIZAÇÃO	129
4.1.3.1	<i>Introdução</i>	129
4.1.3.2	<i>Processo de otimização</i>	130
4.1.4	CONCLUSÕES	136

4.2	ELABORAÇÃO, ANÁLISE QUANTITATIVA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	138
4.2.1	INTRODUÇÃO	138
4.2.2	ELABORAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS	139
4.2.3	TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	140
4.3	ENSAIOS DE CDV/ATD	144
4.3.1	INTRODUÇÃO	144
4.3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	144
4.3.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	145
4.3.4	CONCLUSÕES	152
4.4	ENSAIOS DE MEV/EDS E DE DRX	154
4.4.1	INTRODUÇÃO	154
4.4.2	FASES EM EQUILÍBRIO À TEMPERATURA AMBIENTE	155
4.4.2.1	<i>Conclusões</i>	158
4.4.3	FASES EM EQUILÍBRIO A ALTAS TEMPERATURAS	159
4.4.3.1	<i>Análise das amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico</i>	159
4.4.3.1.1	<i>Conclusões</i>	165
4.4.3.2	<i>Resultados de DRX a altas temperaturas</i>	167
4.4.3.2.1	<i>Conclusões</i>	175
4.5	ENSAIOS DE RESISTIVIDADE ELÉCTRICA	186
4.5.1	INTRODUÇÃO	186
4.5.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	187
4.5.3	ENSAIOS DE RESISTIVIDADE A BAIXAS TEMPERATURAS	189
4.5.3.1	<i>Derivada da resistividade eléctrica em ordem à temperatura</i>	190
4.5.3.2	<i>Conclusões</i>	191
4.5.4	ENSAIOS DE RESISTIVIDADE A ALTAS TEMPERATURAS	193
4.5.4.1	<i>Introdução</i>	193
4.5.4.2	<i>Conclusões</i>	195

5. ESTUDO DO SISTEMA Cu-Li-Mg

5.1	INTRODUÇÃO	197
5.2	ELABORAÇÃO, ANÁLISE QUANTITATIVA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	199
5.2.1	ELABORAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS	199
5.2.2	TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	199
5.3	ESTUDO DO DIAGRAMA DE FASES À TEMPERATURA AMBIENTE	202
5.3.1	ENSAIOS DE MEV/EDS E DE DRX	202
5.3.2	DIAGRAMA DE FASES: MODELIZAÇÃO E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	204
5.3.2.1	<i>Modelização do sistema binário Li-Mg</i>	207
5.3.2.2	<i>Optimização do binário Li-Mg e do ternário Cu-Li-Mg</i>	208
5.3.3	CONCLUSÕES	212
5.4	ESTUDO DE SECÇÕES VERTICAIS	213
5.4.1	INTRODUÇÃO	213
5.4.2	ENSAIOS DE CDV/ATD	214
5.4.2.1	<i>Resultados experimentais</i>	214
5.4.2.2	<i>Conclusões</i>	222
5.4.3	ENSAIOS DE DRX A ALTAS TEMPERATURAS	223
5.4.3.1	<i>Procedimentos e resultados experimentais</i>	223
5.4.3.2	<i>Conclusões</i>	228
5.4.4	ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E O DIAGRAMA DE FASES MODELIZADO	229
5.4.4.1	<i>Introdução</i>	229
5.4.4.2	<i>Conclusões</i>	231
5.5	ESTUDO DE SECÇÕES ISOTÉRMICAS	231
5.5.1	INTRODUÇÃO	231
5.5.2	PROCEDIMENTOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	232
5.5.3	CONCLUSÕES	247

5.6 ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DA FASE $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X)	248
5.6.1 INTRODUÇÃO	248
5.6.2 PROCEDIMENTOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	249
5.6.3 CONCLUSÕES	255
6. ESTUDO DO SISTEMA Al-Li-Cu-Mg	
6.1 INTRODUÇÃO	257
6.2 ELABORAÇÃO, ANÁLISE QUANTITATIVA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	259
6.2.1 ELABORAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS	259
6.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS	259
6.3 ENSAIOS DE MEV/EDS	260
6.3.1 CONCLUSÕES	266
6.4 ENSAIOS DE ATD	268
6.4.1 CONCLUSÕES	272
SÍNTESE FINAL	273
PERSPECTIVAS PARA A PROSECUÇÃO DO TRABALHO	279
ANEXOS	283
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	303

Nota Prévía

NOTA PRÉVIA

Poder-se-á afirmar que o desenvolvimento de materiais de construção mecânica ou para componentes de motores de propulsão apresenta potencialidades praticamente inesgotáveis. No entanto, haverá que recorrer a sistemas ternários ou mesmo de ordem superior atendendo ao maior número de fases e de equilíbrios necessários à obtenção de microestruturas especiais. Entre esses sistemas, particular atenção tem sido dada ao sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr, face à baixa densidade das ligas normalmente produzidas, associada a uma resistência mecânica específica bastante elevada bem como a uma boa resistência à oxidação. Esta combinação de propriedades afigura-se de importância capital sobretudo para a indústria aeronáutica.

O estudo de equilíbrios complexos, conducente ao traçado dos diagramas de fases, implica o conhecimento das grandezas termodinâmicas de todas as fases dos sistemas envolvidos. Infelizmente, para alguns sistemas, os dados disponíveis na literatura são bastante limitados. Efectivamente, para além da escassez de dados experimentais, há a acrescentar a falta de coerência entre si. Assim, impõe-se o recurso a um método expedito que permita testar essa coerência e a inserção desses dados numa base de dados termodinâmicos.

O “*Thermo-Calc*” é um programa que permite não só a optimização dos dados experimentais, como também a simples consulta de bases de dados termodinâmicos já disponíveis. O “*Thermo-Calc*” recorre ao método dos mínimos quadrados para ajustar não só os dados experimentais conducentes ao traçado dos diagramas de fases como também os dados relativos às diferentes grandezas termodinâmicas. A modelização e a optimização são feitas com base em modelos estatísticos mais apropriados a cada caso. A existência de dados termodinâmicos afigura-se de primordial importância no intuito de evitar que a modelização seja puramente matemática, permitindo assim que os parâmetros obtidos para a energia livre de Gibbs das fases intervenientes tenham expressão física.

Este projecto, inserido na acção COST 507 da União Europeia, visou a participação na criação duma base de dados termodinâmicos dos sistemas multifásicos à base de metais leves, tais como as ligas de alumínio e de titânio contendo diferentes elementos de liga. Tal base de dados, associada a programas de cálculo, já disponíveis e suficientemente desenvolvidos,

permitirá calcular os equilíbrios de fases nos intervalos de composição/temperatura mais importantes para os sistemas de maior relevância industrial.

Tomaram parte neste projecto a Alemanha, Áustria, Bélgica, Espanha, França, Finlândia, Grécia, Holanda, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido, Suécia e a Suíça. O projecto teve patrocínios de várias empresas, nomeadamente a *Rolls Royce Aerospace*, *Alcan International*, *DRA Aerospace*, *AEA Technology*, *Hi-Tec R&D Ltd.*, *Hydro Aluminium*, *Pechiney* e de organismos ligados a actividades de I&D, tais como o *Bundesministerium für Forschung und Technologie*, *Ministère de la Recherche et de la Technologie*, *Swedish Board for Technical Development*, a *Outokumpu Research*, etc.

O trabalho desenvolvido incidiu sobre o sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr. Atendendo à falta de dados experimentais e às dúvidas relativamente a alguns dados disponíveis sobre os diversos subsistemas limítrofes, o trabalho foi orientado para o estudo dos subsistemas Cu-Zr, Li-Mg, Cu-Li-Mg e Al-Li-Cu-Mg.

O estudo do sistema Cu-Zr impôs-se porque, nas modelizações efectuadas por Arias *et al.* [90Ari] e por Zeng *et al.* [94Zen], não foram tidos em linha de conta os resultados obtidos por Kneller *et al.* [86Kne]. Arias *et al.* [90Ari], para além de colocarem em dúvida algumas técnicas experimentais utilizadas, consideraram carecer de confirmação a existência das novas fases intermédias ($\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, Cu_2Zr , CuZr_{1+z} , Cu_5Zr_8 e a superestrutura de CuZr_2) e das reacções eutectoides $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{Cu}_5\text{Zr}_8$ e $\text{Cu}_5\text{Zr}_8 \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2\text{-L}$. No nosso entender, as experiências de ATD e de DRX desenvolvidas por Kneller *et al.* [86Kne] processaram-se de forma cuidada e foram descritas de um modo claro e preciso. De realçar o cuidado colocado na realização das experiências de modo a evitar a oxidação das amostras. Assim, procedeu-se à modelização do sistema utilizando os dados resultantes das experiências de Kneller *et al.* [86Kne].

No sentido de poder eventualmente confirmar os resultados de Kneller *et al.* [86Kne], foram levados a cabo estudos de CDV/ATD, MEV/EDS, DRX e de resistividade eléctrica, a baixas e altas temperaturas, sobre amostras cujas composições se situam na gama $0.21 < x_{\text{Zr}} < 0.67$.

Os resultados apontam para a existência da superestrutura da fase CuZr_2 , não indiciam a existência da fase Cu_5Zr_8 e não são conclusivos relativamente à existência das fases Cu_2Zr , $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ e CuZr_{1+z} . Embora os ensaios de CDV/ATD apontem para a existência de fases com uma estequiometria não muito diferente da correspondente a estes compostos, as experiências de MEV/EDS e DRX não permitiram dissipar as dúvidas existentes.

As experiências de CDV/ATD e DRX indiciam a confirmação da ocorrência da reacção eutectoide $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2$. As análises em MEV/EDS e de DRX, contrariamente aos resultados dos ensaios de CDV/ATD, ratificam a existência do equilíbrio eutectoide $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Por sua vez, os ensaios de resistividade eléctrica a altas temperaturas permitiram confirmar a configuração da linha de *solvus* do Zr no Cu delineada por diversos autores [60Saa], [62Zwi], [64Don] etc., levando-nos a rejeitar os resultados de Pogodin *et al.* [40Pog] utilizados na modelização do sistema.

O sistema Cu-Li-Mg só foi, até ao momento, alvo de estudos por Mel'nik *et al.* [76Mel] que, com base nos resultados de ensaios de DRX, definiram a secção isotérmica a 643 K do diagrama de fases correspondente. A única fase ternária $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) detectada nesses ensaios apresenta a composição 60% at. Mg, 8% at. Li e 32% at. Cu, com uma estrutura ortorrômbica com os seguintes parâmetros para a célula unitária: $a = 5.24 \text{ \AA}$, $b = 8.99 \text{ \AA}$, $c = 54.33 \text{ \AA}$.

Com o objectivo de acrescentar alguns conhecimentos ao insipiente estudo do sistema e de comparar os resultados com os dos investigadores russos, desenvolvemos estudos em MEV/EDS e DRX. Concluímos que a fase ternária mencionada em [76Mel] existe com uma estrutura cristalina ortorrômbica, embora a célula unitária não apresente parâmetros semelhantes aos publicados; os parâmetros encontrados para a célula unitária para a fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ são $a = 9.11 \text{ \AA}$, $b = 6.91 \text{ \AA}$, $c = 4.34 \text{ \AA}$.

Entretanto, perante os dados obtidos para o ternário, concluímos que não era possível proceder à sua modelização, à temperatura ambiente e a 643 K, sem alterar os parâmetros relativos ao binário Li-Mg. Assim, procedeu-se à modelização do sistema Li-Mg e, seguidamente, a nova modelização do sistema Cu-Li-Mg. Os parâmetros referentes a este último não pretendem ser definitivos uma vez que os dados experimentais para o ternário não são ainda suficientes para uma modelização com carácter mais definitivo.

O sistema foi igualmente alvo de estudos a altas temperaturas, recorrendo a ensaios de CDV/ATD, MEV/EDS e DRX. Estes estudos centraram-se sobre duas secções isotérmicas (753 K e 773 K) e quatro secções verticais para $x_{\text{Mg}} \cong 0.512$, $x_{\text{Cu}} \cong 0.097$, $x_{\text{Cu}} \cong 0.039$ e $x_{\text{Li}} \cong 0.050$.

O estudo das secções isotérmicas (753 K e 773 K) revelou-se apenas como uma confirmação dos resultados obtidos à temperatura ambiente; poder-se-á afirmar que foi relativamente exaustivo no que diz respeito aos ensaios de CDV/ATD mas é ainda incompleto no que respeita à caracterização das fases envolvidas em cada transformação. Assim,

podemos identificar as temperaturas a que ocorrem as transformações mas só para algumas temperaturas e composições é que poderemos acrescentar informação sobre as fases envolvidas.

O estudo do sistema Al-Li-Cu-Mg baseou-se na análise de MEV/EDS de amostras, umas no estado bruto de vazamento e outras arrefecidas rapidamente após recozimento a 773 K. Os resultados obtidos para $T = 773$ K corroboram, na sua maioria, os obtidos por Rokhlin *et al.* [94Rok].

O estudo do sistema assentou igualmente em ensaios de ATD que apenas fornecem indicações sobre as temperaturas às quais ocorrem as transições para cada composição. Estes ensaios tornam-se assim o ponto de partida de um estudo futuro baseado nas técnicas de DRX e de MEV/EDS.

Capítulo 1

1. O SISTEMA Al-Li-Cu-Mg-Zr: BREVE ANÁLISE

1.1 INTRODUÇÃO

A concepção e o desenvolvimento de ligas industriais com microestrutura controlada, bem como a optimização dos parâmetros de produção durante a solidificação ou até mesmo os tratamentos térmicos, implicam o conhecimento profundo dos diagramas de equilíbrio dos sistemas envolvidos. Efectivamente, a optimização das propriedades mecânicas dos materiais e dos processos metalúrgicos envolvidos na sua elaboração implica uma interpretação minuciosa, tanto qualitativa como quantitativa, das transformações de fases que ocorrem nos tratamentos térmicos, sobretudo às temperaturas mais elevadas.

Infelizmente, para alguns sistemas os dados disponíveis na literatura sobre a constituição dos sistemas ternários manifestam-se incompletos, para já não falar dos sistemas quaternários. Por outro lado, de uma maneira geral, não são indicadas as composições das diferentes fases em equilíbrio. Finalmente, para além da escassez de dados experimentais, há a acrescentar a falta de coerência entre esses dados.

Tais dados poderiam ser determinados por via experimental o que acarretaria um extenso e oneroso trabalho de elaboração de ligas, análise térmica diferencial assim como de tratamentos térmicos associados a uma análise metalográfica.

Um meio mais rápido e mais barato de determinar um diagrama de fases consiste em associar um cálculo termodinâmico a um número reduzido de experiências sobre ligas previamente seleccionadas. Tal aproximação tem por objectivo a constituição de uma base de dados que, associada a programas de cálculo mais ou menos complexos, permitirá calcular/comprovar os equilíbrios de fases nos intervalos de composição/temperatura mais importantes para os sistemas de relevância industrial. A eficácia de tal aproximação já foi comprovada, por exemplo, no estudo de sistemas intervenientes na elaboração de aços rápidos, semicondutores e superligas.

Este trabalho inseriu-se na acção COST 507 (*European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research – Concerted Action on Materials Sciences*) da União Europeia que adoptou a designação ***“Measurement and Evaluation of Thermochemical and Thermophysical Properties to Provide a Database for the Development of New Light Alloys”***.

Esta acção surgiu com o intuito de estudar experimentalmente, otimizar e modelizar o comportamento das ligas à base de metais leves e tinha como principal objectivo a criação duma base de dados termodinâmicos desses sistemas polifásicos, nomeadamente das ligas de alumínio e de titânio contendo diferentes elementos de liga (Li, Cu, Mg, V, Cr, Mn, Ni). Tal base de dados, associada a programas de cálculo, já disponíveis e suficientemente desenvolvidos, constitui, sem sombra de dúvidas, um precioso auxiliar na previsão dos equilíbrios de fases e da solidificação de ligas tais como, por exemplo, as do sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr, tão utilizadas na indústria aeronáutica.

A Tabela 1.1 apresenta uma relação dos sistemas estudados no âmbito da referida acção e um resumo das suas principais aplicações.

Tabela 1.1 Sistemas estudados no âmbito da acção COST 507 e suas principais aplicações

<i>Sistema</i>	<i>Aplicações</i>
Al-Mg-Mn-Fe-Si	embalagens para bebidas
Al-Mg-Si-Cu (-Fe)	perfis extrudidos, componentes de automóveis
Al-Zn-Cu-Mg (-Zr, Cr, metais terras raras)	indústrias automóvel e aeroespacial
Al-Li-Cu-Mg-Zr (-H)	componentes da estrutura dos aviões
Ti-Al-Mo-Zr (-Cu, B, C, N, O, Si)	rotores de turbinas a gás
Ti-Al (-V, Cr, Mn, Ni, Fe, Nd), (-B, C, N, O, Si)	rotores de turbinas a gás

O trabalho desenvolvido incidiu sobre o sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr (ver Tabela 1.1). Atendendo à falta de dados experimentais e às dúvidas relativamente a alguns dados disponíveis sobre os diversos subsistemas limítrofes, o trabalho foi orientado para o estudo dos subsistemas Cu-Zr, Li-Mg, Cu-Li-Mg e Al-Li-Cu-Mg (ver Fig. 1.1).

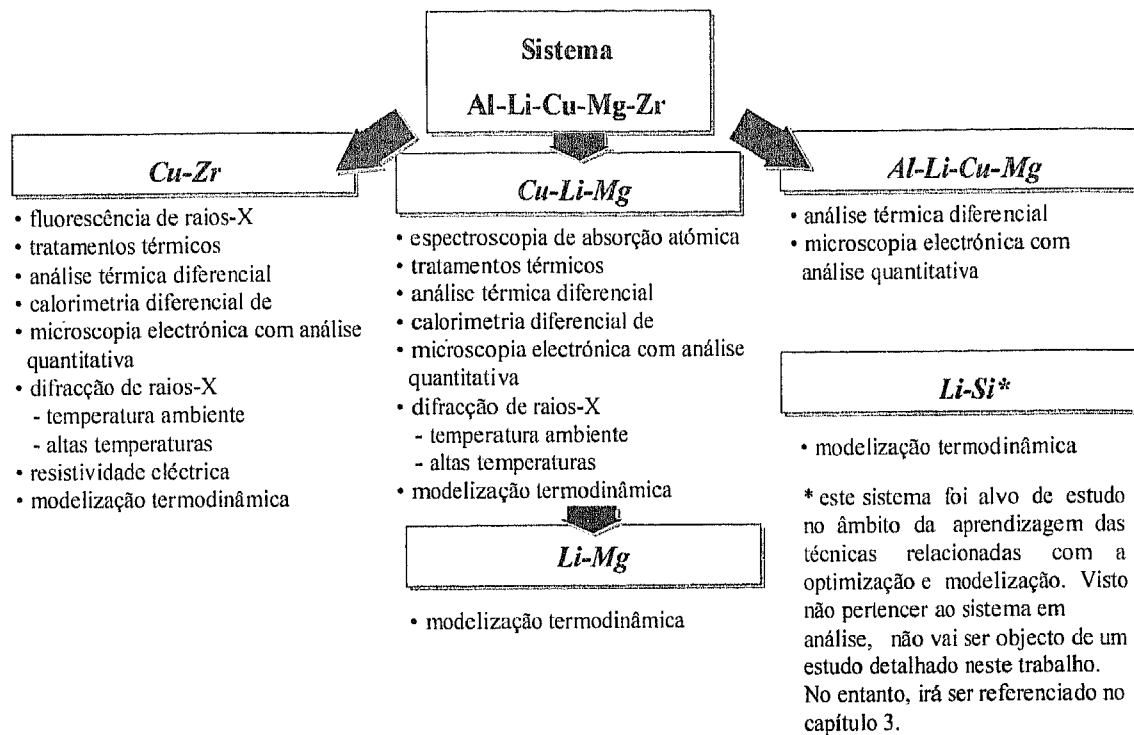


Figura 1.1 Esquema representativo do estudo desenvolvido.

1.2 SISTEMA Al-Li-Cu-Mg-Zr

Desde o início do século, após a descoberta dos mecanismos de endurecimento por precipitação, a utilização de ligas de alumínio tem aumentado de forma significativa. No entanto, existem ainda perspectivas de desenvolvimento para este grupo de materiais, quer por melhoria das ligas actualmente utilizadas quer pelo desenvolvimento de novas ligas.

Efectivamente, poder-se-á afirmar que o desenvolvimento de materiais para construção mecânica ou para componentes de motores de propulsão apresenta potencialidades praticamente inesgotáveis. No entanto, haverá que recorrer a sistemas ternários ou mesmo de ordem superior atendendo ao maior número de fases e de equilíbrios necessários à obtenção de microestruturas especiais.

Entretanto, vislumbra-se que, num prazo não superior a oito anos, se venha a desenvolver um avião civil supersónico totalmente novo para substituir o já veterano Concorde. Para tal, importa desenvolver, entre outros, materiais metálicos leves e resistentes a temperaturas relativamente elevadas. Para aplicações que têm de operar a temperaturas entre a

temperatura ambiente e os 373 K, já existem ligas de alumínio (densidade 2.7 – 2.9), elaboradas a partir de processos metalúrgicos clássicos, e que apresentam excelente desempenho. A partir dos 373 - 423 K, assiste-se à rápida degradação dessas ligas.

As propriedades mecânicas, entre elas o limite elástico, das principais ligas de alumínio para a indústria aeronáutica diminuem muito rapidamente a partir dos 373 - 423 K, inclusivamente no caso da liga 7075 no estado T6, que é uma das que apresenta maior resistência mecânica à temperatura ambiente e uma das mais utilizadas na indústria aeronáutica. Para temperaturas superiores aqueles valores, mas que não excedam os 723 K, há que recorrer a ligas de titânio (densidade 4.4 – 4.6) e, para temperaturas ainda mais elevadas, a aços, superligas e compostos intermetálicos, com densidades bastante superiores. Atendendo ao elevado preço e à relativa escassez de titânio, impõe-se o desenvolvimento de ligas de alumínio que possam ser utilizadas com segurança a temperaturas superiores a 373 K.

Assim, as ligas de alumínio susceptíveis de serem utilizadas na gama de temperaturas 373 - 623 K (0.4 a $0.67 T_f$, em que T_f representa a temperatura de fusão do alumínio puro) apresentam inúmeras vantagens relativamente às de titânio, nomeadamente:

- a) diminuição dos custos da matéria-prima e de elaboração;
- b) redução do peso das peças e, conseqüentemente, nos casos em que as peças são sujeitas a movimentos de rotação, diminuição do momento de inércia;
- c) redução do consumo de titânio, considerado material estratégico.

As aplicações industriais das ligas de alumínio a temperaturas elevadas centram-se basicamente na indústria aeronáutica (ver Fig. 1.2): rotores de turbinas de gás [83Mil], [87Pal] e [88Pal], válvulas, cárteres, “aileron”, componentes de mísseis ou fuselagens de aviões que têm de voar a velocidades elevadas [83Mil], [84Fro] e [93Bar], bem como condutas de ar quente dos sistemas destinados a eliminar o gelo acumulado nas asas e fuselagem dos aviões supersónicos, etc.

No caso da indústria automóvel, o recurso a estas ligas permitirá aumentar a duração dos pistões e, muito provavelmente, das bielas, bem como a sua utilização a temperaturas mais elevadas [81NMAB] e [84Fro]. Servirão igualmente para o fabrico de rotores de turbinas de motores auxiliares [83Mil].

Especial atenção tem sido dada nestes últimos tempos ao sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr face à baixa densidade das ligas tradicionalmente produzidas, associada a uma resistência mecânica específica bastante elevada bem como a uma boa resistência à oxidação. Esta combinação de propriedades afigura-se de importância capital no fabrico de turbinas e, de um modo geral, para a indústria aeronáutica.

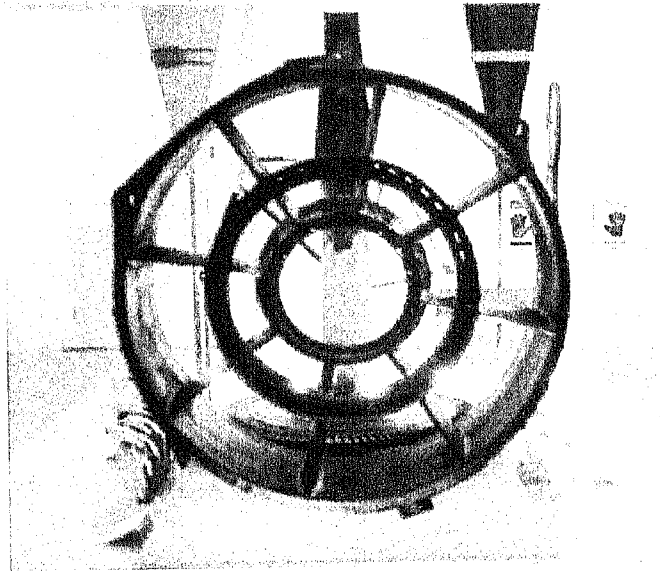


Figura 1.2 Componente de motor *Rolls Royce* de um avião civil, obtido por vazamento em areia de uma liga à base de alumínio (peça exposta no *Science Museum* de Londres).

1.3 SUBSISTEMAS LIMÍTROFES MAIS RELEVANTES PARA O ESTUDO

A maioria dos elementos metálicos forma ligas com o alumínio; no entanto, apenas uma percentagem muito reduzida dessas ligas apresenta interesse comercial. As ligas à base de alumínio, contendo cobre e/ou magnésio, são já sobejamente conhecidas do ponto de vista termodinâmico bem como em termos da sua aplicação industrial.

Por outro lado, a adição de lítio ao alumínio dá origem a uma liga de baixa densidade e elevado módulo de elasticidade e daí a sua aplicação na indústria aeronáutica [87Har]. Dois sistemas (Al-Li-Cu e Al-Li-Cu-Mg) têm merecido grande atenção por parte dos investigadores, sobretudo no que concerne à análise do binómio propriedades mecânicas - microestrutura. Ambos os sistemas compreendem ligas com propriedades mecânicas

superiores às do sistema Al-Li. Por outro lado, a adição de 0.12% Zr a ligas dos sistemas ternário e quaternário anteriormente referidos retarda a recristalização que ocorre ao longo da maquinagem e tratamento térmico dessas ligas [87Har].

As ligas com um teor de Li entre 1.4 e 4% são susceptíveis de envelhecimento por precipitação devido à formação de uma fase de transição δ' (Al_3Li) [87Har]. A adição de Cu dá origem ao aparecimento de uma outra fase T_1 (Al_2CuLi) [87Har], de estrutura hexagonal, que cresce sob a forma de placas nos planos $\{111\}$ do alumínio. A precipitação desta fase T_1 mantém-se até à adição de pequenas quantidades de Mg. Efectivamente, quando a relação Mg/Cu se aproxima de 2, a fase T_1 é substituída pela fase S (Al_2CuMg) [87Har] que precipita sob a forma de pequenas lamelas nos planos $\{210\}$.

Admite-se [87Har] que o desenvolvimento de novos materiais para a indústria aeronáutica encontra nestes sistemas e sistemas afins potencialidades praticamente inesgotáveis pelo que se impõe um estudo minucioso dos equilíbrios de fases nas gamas de composição/temperatura de maior interesse industrial. Para tal, a modelização termodinâmica e a optimização dos dados termodinâmicos têm um papel muito relevante [93Gho] e [94Oka].

1.3.1 SISTEMA Al-Li-Cu-Mg

Este sistema já foi estudado por alguns investigadores [69Sha], [88Dor] e [94Rok]; contudo, a informação relativa a este sistema é ainda escassa. No capítulo 6 desenvolver-se-á o estudo do sistema descrevendo previamente os trabalhos já publicados.

1.3.2 SISTEMAS Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg, Al-Li-Mg e Cu-Li-Mg

Os sistemas Al-Cu-Li, Al-Cu-Mg e Al-Li-Mg já foram alvo de estudos aprofundados que poderão ser sintetizados da seguinte forma:

- **Al-Cu-Li.** Alguns trabalhos [56Har], [60Mik], [63Sha], [65Boc], [87Che] e [88Dub] foram já publicados relativamente ao estudo deste sistema na zona rica em Al. Em [56Har] são referidas três fases ternárias em equilíbrio com (Al), designadas

T_B (cúbica), T_1 (hexagonal) e T_2 ; é ainda feita referência a outras três fases: P, Q e R. R apresenta uma composição próxima da fase T_2 ; para as fases P e Q são apresentados alguns picos de difração de raios X mas não são fornecidos quaisquer dados relativamente às suas composições.

As reacções invariantes relativas a este sistema são descritas em [56Har], [60Mik], [63Sha], [65Boc], [87Che] e [88Dub].

A superfície de *liquidus* relativa à zona em que o teor de Al é superior a 50% at. pode ser construída a partir de dados retirados de [88Dub] (para a zona rica em Li) e de [63Sha] (para a zona rica em Cu). Pode também ser construída uma secção isotérmica na zona rica em Al, a 773 K, a partir essencialmente dos dados de [56Har].

- **Al-Cu-Mg.** Os equilíbrios neste sistema são complexos, subsistindo algumas dúvidas relativamente à sua interpretação. A complexidade surge da ocorrência de seis fases ternárias e da falta de dados experimentais sobre o equilíbrio que envolve três fases Laves (λ_{1-3}).

Três compostos ternários foram estudados extensivamente: as fases S, V e Q, baseadas nas estequiometrias Al_2CuMg , $Al_{11}Cu_{11}Mg_4$ e $Al_7Cu_3Mg_6$; cada uma destas fases apresenta um domínio de estequiometria limitado. A fase T apresenta um domínio de estequiometria mais vasto, sendo a fórmula $(Al_xCu_{1-x})_{49}Mg_{32}$ a que corresponde mais adequadamente à sua composição.

Foram ainda identificadas três fases Laves. A fase λ_1 , com uma estrutura do tipo Cu_2Mg , é uma solução do composto binário Cu_2Mg com substituição de átomos de Cu por Al ao longo da secção com 33.3% at. de Mg. Para uma composição próxima do composto $Al_2Cu_4Mg_3$, a fase λ_1 funde congruentemente a ~1213 K.

A continuação da substituição de Cu por Al estabiliza a fase λ_2 , com uma estrutura do tipo $MgNi_2$, e, finalmente, a fase λ_3 , com uma estrutura igual à do $MgZn_2$.

São descritos 29 equilíbrios invariantes por vários autores [77Vil]. A superfície de *liquidus* pode ser retirada de [52Ura], embora haja outros autores [29Ish], [33Bas] e [34Por] que apresentam igualmente resultados correspondentes a esta superfície.

Além disso, são apresentadas na literatura várias secções isotérmicas, nomeadamente: a 673 K [52Ura] e [81Mel], de 573 K a 773 K e para a zona rica em Al [86Cha].

- **Al-Li-Mg.** Este sistema compreende um grupo de ligas com muitas aplicações tecnologicamente importantes. Assim, o equilíbrio de fases do sistema foi determinado por vários investigadores e, mais recentemente, os resultados foram revistos por Goel e Cahoon [90Goe].

Shamray [48Sha2] foi o primeiro a descrever a superfície de *liquidus* em toda a sua extensão. Mais tarde [77Dri], [79Vos] e [81Sch] voltaram a estudar a superfície de *liquidus*.

Foram ainda analisadas várias secções isotérmicas por diversos autores. Os resultados anteriores aos obtidos por Schuermann e seus colaboradores [80Sch] foram alvo de dúvidas por serem incoerentes face às elevadas reactividade e volatilidade do Li e Mg.

Foram descritas unicamente duas fases ternárias: τ_1 (com 32.0 a 34.2% at. de Li e 13.5 a 14.0% at. de Mg) [48Sha1] e [48Sha2], e τ_2 (AlLi₂Mg) (com a estrutura semelhante à da fase NaTl) [52Jon] e [55Row]. A existência destas duas fases ainda não foi confirmada por outros investigadores.

- **Cu-Li-Mg.** Este sistema só foi estudado por Mel'nik *et al.* [76Mel], para T = 643 K.

1.3.3 SISTEMAS BINÁRIOS

Todos os sistemas binários limítrofes do sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr foram estudados por diferentes autores, tendo sido modelizados os respectivos diagramas de fases. As energias de Gibbs relativas às fases que compõem os diferentes diagramas integram a base de dados da acção COST 507 [94COS].

No entanto, levantaram-se dúvidas relativamente à modelização do diagrama do sistema Cu-Zr por não terem sido considerados os resultados experimentais de Kneller [86Kne]. Assim, efectuou-se nova modelização do sistema (ver cap. 4), e, face à subsistência de algumas dúvidas, foi desenvolvido um trabalho experimental profundo (ver cap. 4).

Por outro lado, uma vez que os resultados do trabalho experimental desenvolvido para o sistema Cu-Li-Mg (ver cap. 5) não permitiam uma modelização coerente do ternário devido aos parâmetros da energia de Gibbs para as fases do sistema Li-Mg da base de dados COST 507 [94COS], foi necessário proceder a nova modelização deste sistema.

Capítulo 2

Capítulo 2

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

O estudo das propriedades físicas dos sistemas metálicos, nomeadamente o estudo dos diagramas de fases implica o recurso a técnicas experimentais de que resultam informações que poderão ser cruzadas e complementadas.

Neste capítulo é feita uma abordagem dos princípios teóricos subjacentes às técnicas experimentais que consideramos de maior relevância para o desenvolvimento do trabalho, nomeadamente:

- Análise Térmica Diferencial (ATD) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (CDV);
- Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energias (EDS);
- Difracção de Raios X (DRX);
- Resistividade Eléctrica.

2.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

2.1.1 INTRODUÇÃO

A transformação de fase (alotrópica ou de estado) de uma substância implica, de uma maneira geral, a variação descontínua de algumas das variáveis termodinâmicas a ela associadas, sendo a transformação classificada de acordo com as variáveis que sofrem alteração. A ordem da transformação é determinada pela ordem da derivada da energia livre de Gibbs do sistema (G) que se torna descontínua em primeiro lugar [92Shu]:

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

em que H representa a entalpia, T a temperatura absoluta e S a entropia.

Por exemplo, numa transformação de primeira ordem, G é contínua mas as primeiras derivadas da função energia livre (i.e. a entalpia, H , o volume, $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$, e a entropia, $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, em que P e T representam respectivamente a pressão e a temperatura absoluta [92Shu][†]) serão descontínuas à temperatura de transformação. As derivadas de ordem superior também serão descontínuas.

A descontinuidade em H é designada por calor latente de transformação, sendo esta quantidade de calor absorvida (transformação endotérmica) ou libertada (transformação exotérmica) durante a transformação a que é detectada em análise térmica (ver Tabela 1.1).

Tabela 1.1 Origem físico-química de algumas transformações exotérmicas e endotérmicas

<i>Fenómeno físico</i>	<i>Transformação endotérmica</i>	<i>Transformação exotérmica</i>
Transformação cristalina	✓	✓
Fusão	✓	
Vaporização	✓	
Sublimação	✓	
Adsorção		✓
Transformação magnética (ponto de Curie)	✓	
<i>Fenómeno químico</i>	<i>Transformação endotérmica</i>	<i>Transformação exotérmica</i>
Decomposição	✓	✓
Oxidação		✓
Redução	✓	
Desidratação	✓	
Combustão		✓

[†] Estas igualdades são verdadeiras para um processo infinitesimal reversível para o qual são válidas as relações [78Zem]:

$$\begin{aligned}dH &= TdS + VdP \\dG &= -SdT + VdP \\dU &= TdS - PdV\end{aligned}$$

As funções G e H , tal como a função energia interna (U), são diferenciais exactas (são funções de estado pelo que o seu valor não depende da trajectória).

Para uma transformação de segunda ordem, H , V e S são contínuas mas as segundas derivadas $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$ e $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\beta V$ (em que C_p e β representam, respectivamente, a capacidade calorífica a pressão constante e o coeficiente de dilatação volumétrica) são descontínuas [92Shu]. Uma vez que, numa transformação de segunda ordem, não ocorre absorção nem libertação de calor, a detecção dessa transformação em análise térmica torna-se mais difícil. Contudo, tal dificuldade pode ser contornada caso se consiga determinar em contínuo o calor específico do sistema e não apenas a variação de entalpia ou de temperatura.

2.1.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A análise térmica diferencial (ATD) é uma técnica que se traduz na medida da diferença de temperatura entre uma célula de referência e uma célula que contém a amostra em estudo, para um mesmo fluxo de calor fornecido [88Bro] (ver Fig. 1.1). Atendendo a que, sempre que ocorre uma transformação no sistema, se observa uma alteração da taxa de variação da temperatura em função do tempo, a ATD é um método fiável para a detecção das transformações de fase. No entanto, o método deverá ser suficientemente sensível para poder detectar pequenas variações que, por vezes, se observam em alguns sistemas.

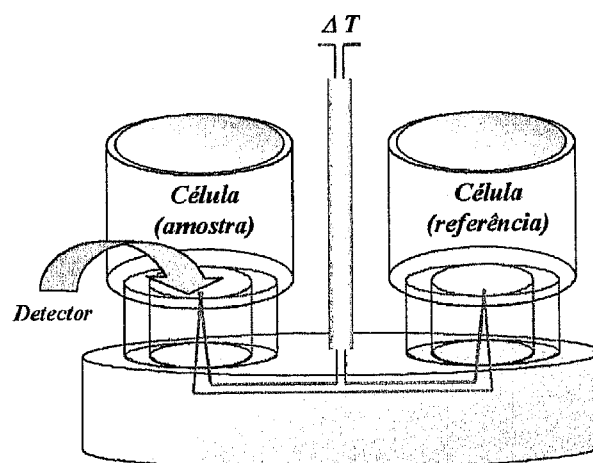


Figura 1.1 Esquema do suporte de um aparelho de análise térmica diferencial. De destacar o termopar que mede a diferença de potencial (e, conseqüentemente, a diferença de temperatura) entre a célula que contém a amostra e a célula que contém a referência.

A ATD é, de entre os métodos actualmente disponíveis, o mais sensível e menos afectado pelo ruído do sistema experimental. Assim, a ATD é um precioso auxiliar quando, por exemplo, se pretende estudar as transformações de fase associadas a um sistema metálico.

As temperaturas de *solidus* e de *liquidus* são determinadas a partir das curvas de ATD, tendo em conta certas temperaturas “chave” associadas aos vulgarmente chamados picos endotérmicos e exotérmicos (ver Fig. 1.2). Além dos picos, também a forma da curva de ATD fornece indicações acerca da amostra, da referência, da taxa de aquecimento e das células utilizadas, assim como do modo de transmissão de calor no aparelho.

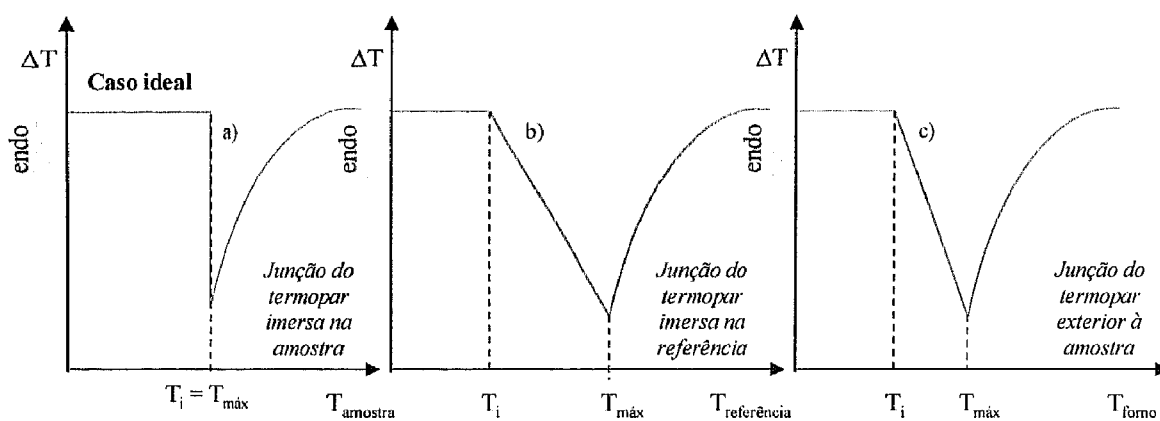


Figura 1.2 Representação esquemática de parte de uma curva de ATD correspondente a um equilíbrio invariante.

$$\Delta T = T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$$

T_i - Temperatura da amostra, a), da referência, b), ou do forno, c), no início da transformação;

$T_{\text{máx}}$ - Temperatura da amostra, a), da referência, b), ou do forno, c), quando ocorre o desfasamento máximo entre as temperaturas da amostra e da referência.

- Caso ideal. A amostra mantém a temperatura inicial ao longo de toda a reacção.
- A temperatura da referência aumenta, ao longo do equilíbrio, segundo uma lei do tipo αt em que α representa a taxa de aquecimento e t o tempo.
- O declive do segmento de recta $[T_i, T_{\text{máx}}]$ depende, neste caso, da condutividade térmica da amostra e da célula.

Em ATD, os balanços térmicos nas células que contêm a amostra e a referência são definidos [95Che], respectivamente, por (ver Fig. 1.3):

$$\frac{dQ_a}{dt} = C_a \frac{dT_a}{dt} - \frac{dH}{dt} \quad \text{e} \quad \frac{dQ_r}{dt} = C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (1.2)$$

em que:

Q_a (Q_r) – calor fornecido à amostra (referência);

t – tempo;

C_a (C_r) – capacidade calorífica, por unidade de volume, do sistema célula + amostra (referência);

T_a (T_r) – temperatura absoluta da célula que contém a amostra (referência);

H – entalpia de transformação por unidade de volume.

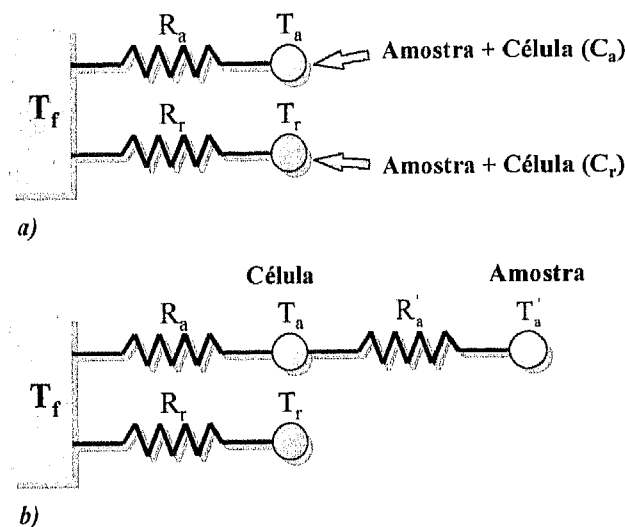


Figura 1.3 Modelo físico de uma experiência de ATD:

a) Condição ideal em que há um contacto térmico, entre a amostra e a célula, que tende para infinito.

b) Condição real em que há um contacto térmico finito entre a amostra e a célula.

Aplicando a lei de Newton [88Bro], obter-se-á:

$$C_a \frac{dT_a}{dt} = \frac{(T_f - T_a)}{R_a} + \frac{dH}{dt} \quad \text{e} \quad C_r \frac{dT_r}{dt} = \frac{(T_f - T_r)}{R_r} \quad (1.3)$$

pelo que:

$$T_a - T_r = R_a \frac{dH}{dt} + R_r C_r \frac{dT_r}{dt} - R_a C_a \frac{dT_a}{dt} \quad (1.4)$$

em que:

T_f – temperatura absoluta da fonte de calor;

R_a (R_r) – resistência térmica do “caminho” através do qual a energia térmica é transferida desde a fonte de calor até à célula que contém a amostra (referência).

A linha de base é determinada com células que não contêm nenhuma amostra. Assim, a “amostra” será igual à “referência” (no nosso caso, o argon da atmosfera envolvente), pelo que:

$$(T_a - T_r)_{l.b.} = R_r (C_r' + C_r'') \frac{dT_r}{dt} - R_a (C_a' + C_a'') \frac{dT_a}{dt} \quad (1.5)$$

em que:

$C_r' = C_a'$ – capacidade calorífica, por unidade de volume, da célula de referência (igual à da célula da amostra);

$C_r'' (C_a'')$ – capacidade calorífica, por unidade de volume, da referência (amostra).

Atendendo a que:

- as células são supostamente iguais;
- a amostra é igual à referência;
- não há qualquer transformação nem reacção,

então:

$$(T_a - T_r)_{l.b.} = (R_r - R_a)(C_r' + C_r'') \frac{dT_r}{dt} \quad (1.6)$$

Destacamos os factos de dH/dt ser um termo nulo por não ocorrer nenhuma transformação, e o de termos considerado a capacidade calorífica por unidade de volume uma

vez que a comparação é estabelecida entre a amostra e um volume de árgon igual ao da amostra.

Fazendo a experiência para uma amostra padrão e subtraindo o efeito da linha de base, determinada no ensaio com as duas células contendo unicamente árgon, obtém-se:

$$(T_a - T_r) - (T_a - T_r)_{l.b.} = R_a \frac{dH}{dt} + R_a (C_r' + C_r'') \frac{dT_r}{dt} - R_a (C_r' + C_a'') \frac{dT_a}{dt} \quad (1.7)$$

Atendendo a que $dT_a/dt = dT_r/dt = \alpha$ (taxa de aquecimento) e a que, antes da transformação $dH/dt = 0$, ter-se-á:

$$(T_a - T_r) - (T_a - T_r)_{l.b.} = R_a (C_r'' - C_a'') \frac{dT_r}{dt} \quad (1.8)$$

⇓

$$R_a = \frac{(T_a - T_r) - (T_a - T_r)_{l.b.}}{\alpha(C_{\text{árgon}} - C_{\text{padrão}})} \quad (1.9)$$

2.1.2.1 Cálculo da resistência térmica do “caminho” desde a fonte de calor até à amostra

A partir da equação (1.9) poder-se-á determinar a resistência térmica (R_a) do “caminho” desde a fonte de calor até à amostra. Considerando o árgon um gás perfeito (uma vez que as condições de pressão e temperatura assim o permitem), e conhecendo o peso da amostra padrão, a sua densidade [63Hul] e o seu calor específico em função da temperatura [95Col], calculámos R_a em função da temperatura para três amostras padrão quimicamente puras: In, Al e Ni (ver Tabela 1.2).

Verificámos que, tal como seria de esperar, para uma mesma temperatura, as resistências são semelhantes (para o In só obtivemos um valor fidedigno a 373 K, já que este funde a 429.6 K [91Din]) apesar do número de constantes, de variáveis e de manipulações numéricas envolvidas nesse cálculo. Concluímos também que a resistência não varia muito com a temperatura na gama de temperaturas dos ensaios (~298 a ~1200 K). Assim, admitimos não

ser fisicamente incorrecto apresentar um valor médio para a resistência na gama de temperaturas em questão (ver Tabela 1.2).

Tabela 1.2 Resistência térmica média do “caminho” desde a fonte de calor até à célula que contém a amostra

<i>Padrão</i>	$R_{m\acute{e}dia} (x10^{-7})$ [Km ³ s/J]
In	0.9
Al	3.3
Ni	3.3

Quisemos ir um pouco mais longe com o intuito de estabelecer comparações entre ordens de grandeza e comportamentos e não de tirar conclusões quantitativas. Para isso, comparámos a resistência térmica do “caminho” desde a fonte de calor até à amostra, obtida com o padrão de Ni, com a da alumina [84Dor] (uma vez que todo o suporte das células é de alumina). O resultado é apresentado, na Fig. 1.4, sob a forma de gráfico.

De notar que a curva de ATD do padrão de níquel poderá ter sido afectada, e consequentemente o cálculo de R_a , pela transição de segunda ordem (ferromagnete-paramagnete) que ocorre para aquele elemento a 633 K [91Din]. A ligeira oxidação do níquel, perfeitamente identificável a partir dos ~850 K no gráfico representativo da evolução da massa em função da temperatura, poderá ter afectado igualmente a curva de ATD e, consequentemente, o cálculo da resistência térmica.

O cálculo de R_a a partir da linha de base e das curvas de ATD obtidas com determinados padrões resultou num valor médio para R_a (ver Tabela 1.2) que pode ser utilizado em cálculos na gama de temperaturas em questão. R_a é dependente do aparelho utilizado e, neste caso, não varia muito com a temperatura.

De realçar que o cálculo de R_a foi obtido considerando que a condutividade térmica entre a célula e a amostra tende para infinito, o que corresponde ao caso ideal [92Shu]. No entanto, e devido, por exemplo, ao facto de, na gama de temperaturas dos ensaios efectuados, ser difícil evitar uma certa oxidação superficial das amostras que condiciona o contacto térmico, deveríamos ter considerado uma outra resistência térmica entre a célula e a amostra. Teríamos também que ter em atenção a forma da amostra que pode restringir a transferência

de calor entre a amostra e a célula (por exemplo, amostra com forma esférica) ou no próprio seio da amostra (por exemplo, amostra sob a forma de pó ou de fita). Atendendo a que essa resistência é de difícil cálculo e varia de caso para caso, foi ignorada nos cálculos, apesar do seu efeito ser observável. O ideal será sempre evitar a oxidação na medida do possível a fim de se poder ter um certo controlo sobre a fiabilidade dos resultados.

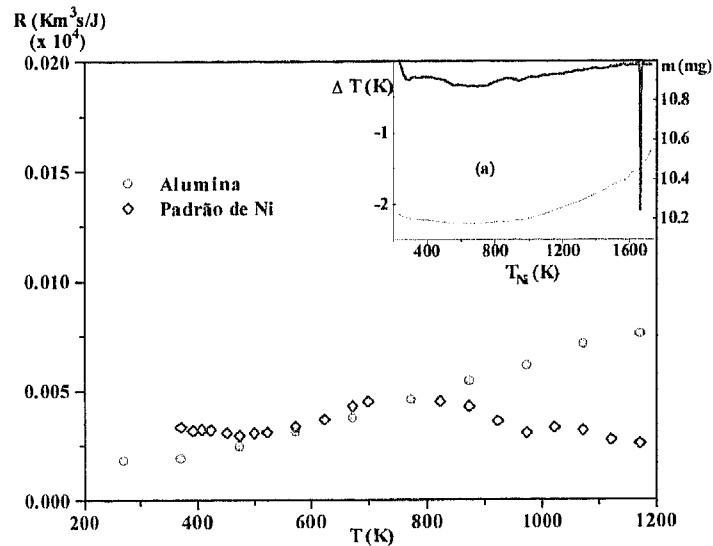


Figura 1.4 Comparação entre as resistências térmicas da alumina e do “caminho” desde a fonte de calor até à célula que contém a amostra, sendo a amostra o padrão de Ni. a) Curva de ATD relativa à amostra padrão de Ni.

2.1.2.2 Cálculo da curva de ATD quando ocorre uma reacção isotérmica

No caso das reacções invariantes (ver Fig. 1.2 a) e b)), logo idealmente isotérmicas ($dH/dt=0$), temos desde o momento inicial (“onset”) até $T_{\text{máx}}$:

$$\begin{aligned} (T_a - T_r) - (T_a - T_r)_{l.b.} &= \left[T_{a0} - \left(T_{r0} + \frac{dT_r}{dt} t \right) \right] - (T_a - T_r)_{l.b.} = \\ &= R_a (C_r'' - C_a'') \frac{dT_r}{dt} - \frac{dT_r}{dt} t \end{aligned} \quad (1.10)$$

em que T_{a0} e T_{r0} representam a temperatura absoluta à qual ocorre a reacção nas células que contêm a amostra e a referência, respectivamente.

Após a reacção, dH/dt é igualmente nulo, pelo que:

$$(T_a - T_r) - (T_a - T_r)_{l.b.} = R_a(C_r' + C_r'') \frac{dT_r}{dt} - R_a(C_r' + C_a'') \frac{dT_a}{dt} \quad (1.11)$$

Esta equação foi resolvida pelo método das transformadas de *Laplace* [89Seb] a fim de ter a percepção do modo como a sua resolução varia com os diferentes parâmetros:

$$T_a = T_{a0} e^{-\frac{t}{R_a(C_r' + C_a'')}} + [T_{r0} + \Delta T_{l.b.} + R_a \alpha (C_r'' - C_a'')] \left(1 - e^{-\frac{t}{R_a(C_r' + C_a'')}} \right) + \alpha t \quad (1.12)$$

Daí que:

$$(T_a - T_r) - \Delta T_{l.b.} = (\Delta T_{máx} - \Delta T_{l.b.}) e^{-\frac{t}{R_a(C_r' + C_a'')}} + [R_a \alpha (C_r'' - C_a'')] \times \left(1 - e^{-\frac{t}{R_a(C_r' + C_a'')}} \right) \quad (1.13)$$

em que:

$$T_r = T_{r0} + \alpha t ;$$

$T_{a0} - T_{r0} = \Delta T_{máx.}$, ou seja, esta expressão é válida a partir do “pico” que corresponde ao fim da reacção, e, conseqüentemente, válida para todos os sistemas;

C_r'' – capacidade calorífica, por unidade de volume, da referência (no nosso caso, o árgon);

C_a'' – capacidade calorífica, por unidade de volume, da amostra, que pode ser obtida, por exemplo, a partir de uma base de dados;

C_r' – capacidade calorífica, por unidade de volume, da célula;

t – tempo (contado a partir do pico).

É de notar que todas as informações necessárias acerca do tempo (t) que decorre desde o início até ao fim de uma reacção, regida por uma dada equação (por exemplo, o tempo entre o início da reacção (“onset”) e o pico), são retiradas do ficheiro experimental.

2.1.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO

Há muitas semelhanças entre os ensaios feitos por CDV e por ATD, inclusive a forma das curvas obtidas. Assim, as transformações que ocorrem na amostra por efeito térmico apresentam-se, tal como no caso da curva de ATD, como desvios à linha de base, sendo tais desvios função da energia a ser fornecida à amostra para que a sua temperatura se mantenha igual à da referência.

No entanto, o princípio de funcionamento de um CDV de “potência compensada” é completamente distinto de um ATD calorimétrico, também conhecido por CDV de “fluxo de calor”. Em Calorimetria Diferencial de Varrimento (CDV) de “potência compensada”, a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura, em compartimentos estanques e aquecidas por sistemas perfeitamente independentes ($\Delta T = T_a - T_r = 0$) comandados através de um programa de controlo da temperatura (ver Fig. 1.5). Qualquer diferença entre a potência fornecida à célula que contém a amostra e à célula que contém a referência é registada em função da temperatura.

Em contrapartida, no caso da ATD ou da CDV de “fluxo de calor”, esses desvios são função da diferença de temperaturas entre a amostra e a referência.

A quantidade de energia eléctrica a ser fornecida para manter nulo o balanço de temperaturas entre a amostra e a referência é assumida como sendo proporcional ao calor libertado/consumido pela amostra, por unidade de tempo, pelo que vem expressa em Joule/segundo ($J s^{-1}$) ou Watt (W).

No mercado, apenas se encontram disponíveis CDV de “potência compensada” a operar até 1003 K porque, para temperaturas mais elevadas, torna-se difícil evitar o efeito da radiação (que varia proporcionalmente com a quarta potência da temperatura absoluta do corpo) entre os dois compartimentos.

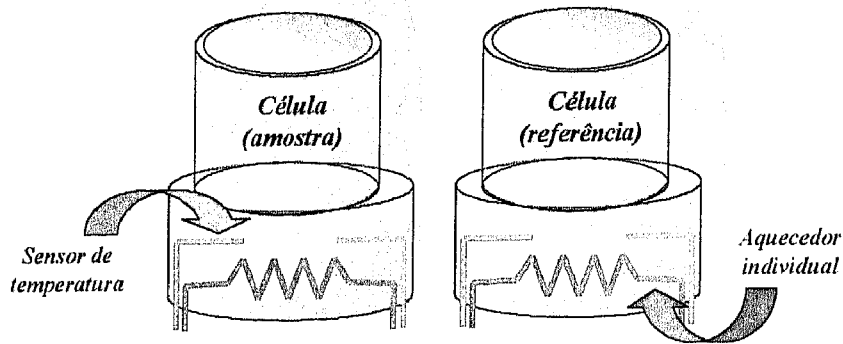


Figura 1.5 Esquema de um aparelho de calorimetria diferencial de varrimento de "potência compensada". Destacam-se os aquecedores individuais e os compartimentos para a amostra e referência, perfeitamente independentes.

Podemos escrever a partir da equação (1.4) e para um CDV de "potência compensada", em que $\Delta T = T_a - T_r = 0$ (e, conseqüentemente, $\frac{dT_a}{dt} = \frac{dT_r}{dt}$):

$$R_a \frac{dH}{dt} = R_a C_a \frac{dT_r}{dt} - R_r C_r \frac{dT_r}{dt} \quad (1.14)$$

Para um CDV de "potência compensada", a taxa de aquecimento da amostra é igual à taxa de aquecimento da referência que, por sua vez, é constante e previamente seleccionada $\left(\frac{dT_a}{dt} = \frac{dT_r}{dt} = \alpha\right)$. Assim:

$$R_a \frac{dH}{dt} = (R_a C_a - R_r C_r) \alpha \quad (1.15)$$

Se considerarmos que $R_a \cong R_r$ e que $C_a \gg C_r$, poder-se-á escrever:

$$\frac{dH}{dt} = C_a \alpha \quad (1.16)$$

Atendendo a que a equação (1.4) foi escrita para grandezas reportadas a volume unitário, ter-se-á que multiplicar ambos os membros da expressão anterior pelo volume da

amostra a fim de poder comparar os valores calculados através da expressão com os dados obtidos a partir da curva de CDV, pelo que:

$$\frac{dH}{dt} = VC_a \alpha \quad (1.17)$$

em que H representa a entalpia de transformação. Assim:

$$\Delta H_{\text{transformação}} = \int VC_a \alpha dt \quad (1.18)$$

pelo que a área de um pico de uma curva de CDV é proporcional à entalpia de transformação.

2.1.4 CALIBRAÇÃO DE UM APARELHO DE ATD OU DE CDV

Poder-se-á igualmente mostrar que a área de um pico de uma curva de ATD é proporcional à entalpia da transformação que deu origem a esse pico.

Tendo em atenção a equação (1.4), e nos casos em que $R_r C_r \cong R_a C_a$, ter-se-á:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{\Delta T}{R_a} + C_a \frac{d\Delta T}{dt} \quad (1.19)$$

Sendo a resistência térmica do aparelho diminuta, o primeiro termo é dominante em relação ao segundo, pelo que:

$$\frac{dH}{dt} \cong -\frac{\Delta T}{R_a} \quad (1.20)$$

ou:

$$\Delta H_{\text{transformação}} \propto \int \Delta T dt \quad (1.21)$$

Assim, a área de qualquer pico de uma curva de ATD é proporcional à variação de entalpia da amostra, caso sejam respeitadas as imposições seguintes:

- a amostra e a referência deverão apresentar capacidades caloríficas idênticas;
- as células que contêm a amostra e a referência deverão possuir capacidades caloríficas idênticas;
- a resistência térmica do sistema amostra + célula deverá ser idêntica à do sistema referência + célula e muito baixa.

Nos casos em que se pretende calibrar um aparelho de ATD ou de CDV, sem assumir quaisquer restrições para R_r , R_a , C_a e C_r [88Bro]:

$$\Delta H_{\text{fusão, calibrante}} = \frac{K \times A}{M_{\text{calibrante}}} \quad (1.22)$$

em que:

$\Delta H_{\text{fusão, calibrante}}$ – valor tabelado para a entalpia de fusão do calibrante, por unidade de massa;

A – área do pico relativo à fusão do calibrante;

K – constante a determinar experimentalmente;

M – massa do calibrante.

K depende do aparelho de CDV e da condutividade térmica dos sistemas amostra/referência + célula. Nos aparelhos de ATD ou de CDV de “fluxo de calor”, o valor de K é dependente da temperatura pelo que as calibrações devem ser efectuadas com calibrantes que apresentem pontos de fusão na gama de temperaturas em que pretendemos obter resultados fidedignos.

Em contrapartida, no caso da CDV de “potência compensada”, a constante de proporcionalidade (K) é virtualmente independente da temperatura pelo que a calibração se afigura mais fácil, constituindo assim uma vantagem significativa deste tipo de calorímetros.

2.1.4.1 Calibração da aparelhagem de análise térmica utilizada nos ensaios

Para o estudo dos sistemas Cu-Zr, Cu-Li-Mg e Al-Li-Cu-Mg foram utilizados, essencialmente, quatro equipamentos de análise térmica:

- Calorímetro Diferencial de Varrimento de “fluxo contínuo”, *Shimadzu – 50*, a operar entre a temperatura ambiente e os 1003 K (ver Fig. 1.6).
- Aparelho de Análise Térmica Diferencial e de Termogravimetria, *Setaram*, a operar entre a temperatura ambiente e os 1773 K (ver Fig. 1.7).
- Aparelho de Análise Térmica Diferencial, *Shimadzu*, a operar entre a temperatura ambiente e os 1773 K (ver Fig. 1.8).
- Aparelho de Análise Térmica Diferencial e de Termogravimetria, *TA Instruments SDT 2960*, a operar entre a temperatura ambiente e os 1773 K (ver Fig. 1.9).

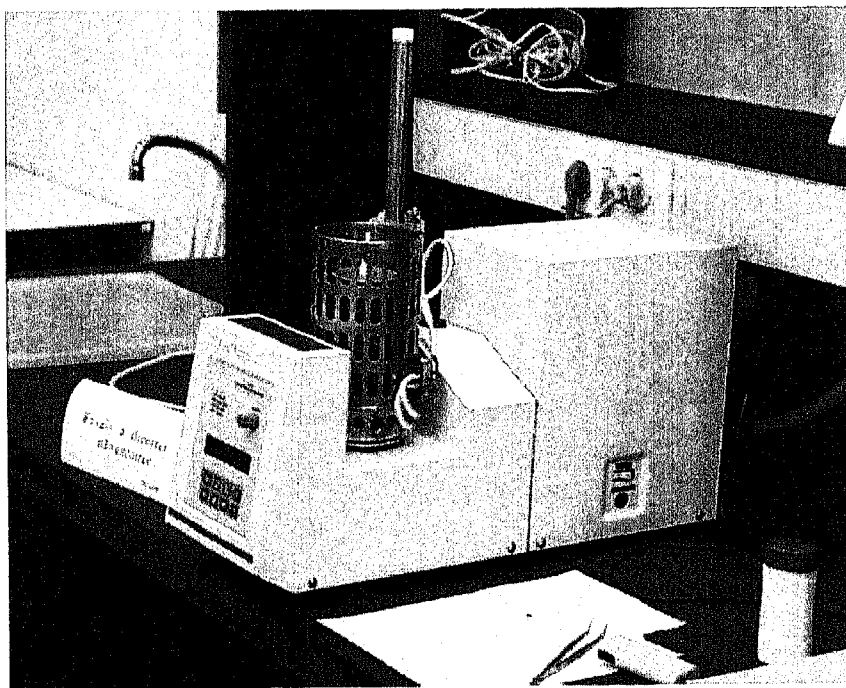


Figura 1.6 Calorímetro Diferencial de Varrimento de “fluxo contínuo” *Shimadzu – 50*.

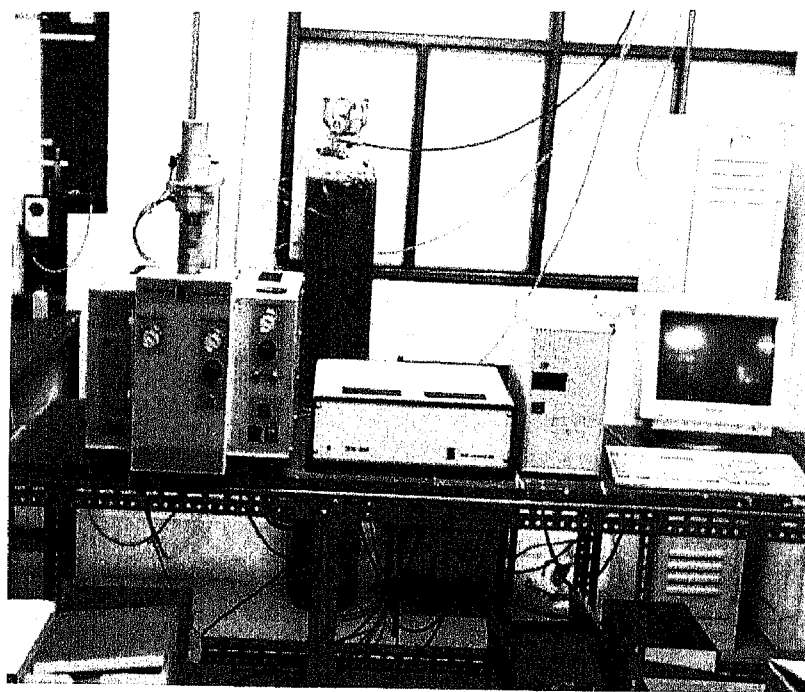


Figura 1.7 Aparelho de Análise Térmica Diferencial e de Termogravimetria *Setaram*.

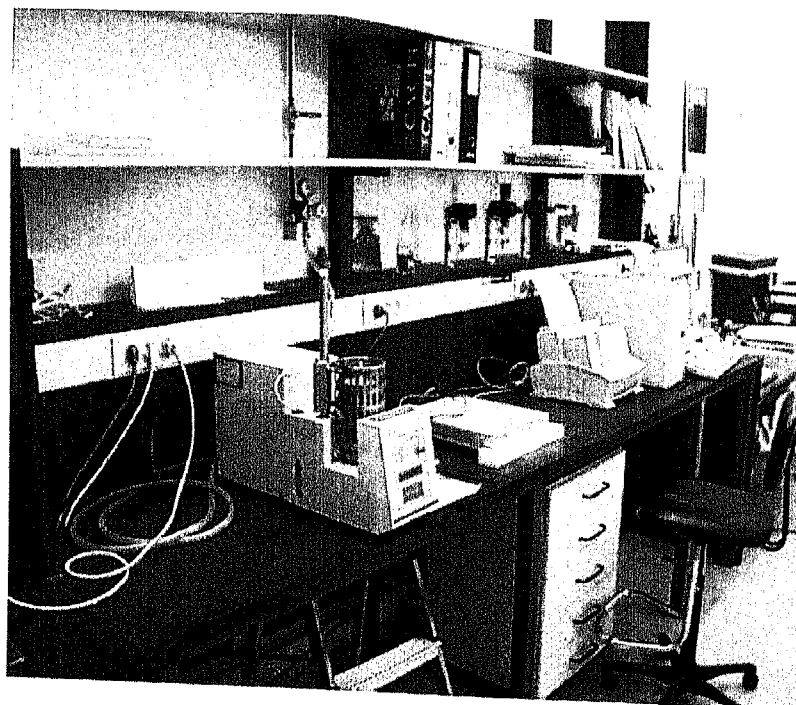


Figura 1.8 Aparelho de Análise Térmica Diferencial *Shimadzu*.

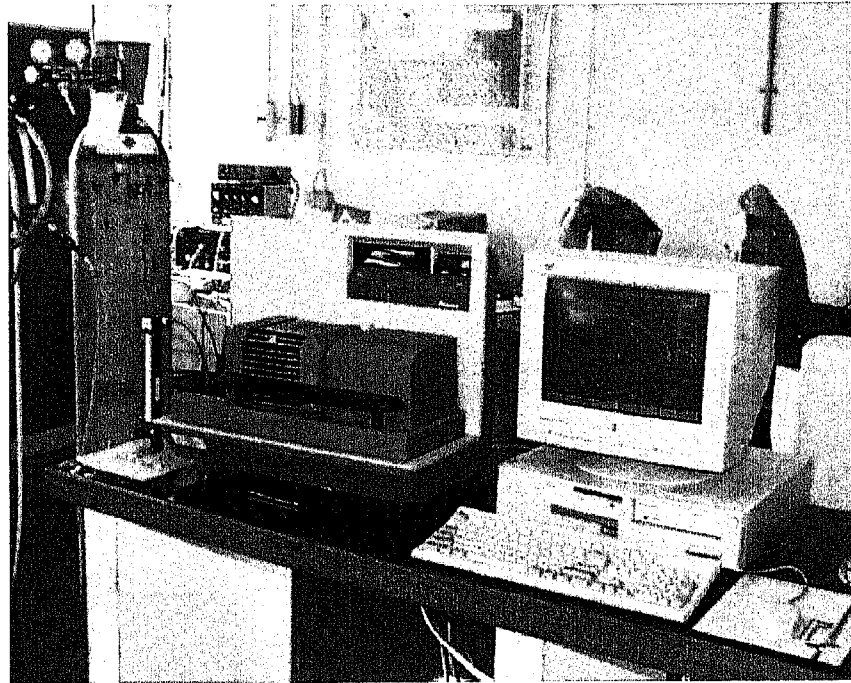


Figura 1.9 Aparelho de Análise Térmica Diferencial e de Termogravimetria TA Instruments SDT 2960.

Procedeu-se à calibração do CDV *Shimadzu - 50* com o objectivo de estudar o sistema Cu-Li-Mg uma vez que, para este sistema, a maior parte das amostras a ensaiar apresentavam uma temperatura de fusão inferior a 1003 K. O aparelho foi calibrado recorrendo a amostras de zinco e de estanho de elevada pureza (99.9%), (ver Fig. 1.10 e Tabela 1.3).

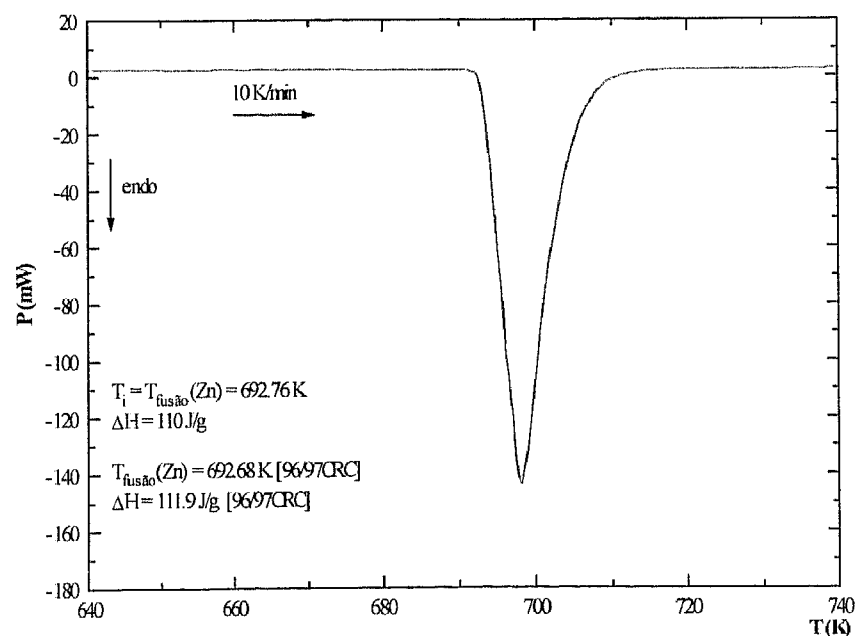


Figura 1.10 Curva de calibração do CVD de “fluxo contínuo”, *Shimadzu - 50*, relativa a uma amostra de zinco de elevada pureza (99.9%).

O aparelho de Análise Térmica Diferencial *Shimadzu* foi calibrado com recurso a amostras de zinco e de ouro, igualmente de elevada pureza (99.9%), (ver Fig. 1.11 e Tabela 1.3). Pretendeu-se com esta calibração abranger a gama de temperaturas em que essencialmente ocorrem as transformações no sistema Cu-Zr.

Tabela 1.3 Dados relativos aos calibrantes utilizados na calibração dos aparelhos de análise térmica

Calibrante	Temperatura de fusão (K)	Entalpia de fusão (J/g)	Referência
Estanho branco (Sn)	505.08	59.22	[96/97CRC]
Zinco (Zn)	692.68	111.9	[96/97CRC]
Ouro (Au)	1337.33	63.72	[96/97CRC]

De notar que as calibrações foram levadas a cabo recorrendo a taxas de aquecimento e a células semelhantes às que foram posteriormente utilizadas no estudo das amostras dos sistemas em análise, tendo-se procurado que o formato dos calibrantes fosse o mais semelhante possível ao das amostras para que os valores de R_a e R_r fossem idênticos (ver expressão (1.19)).

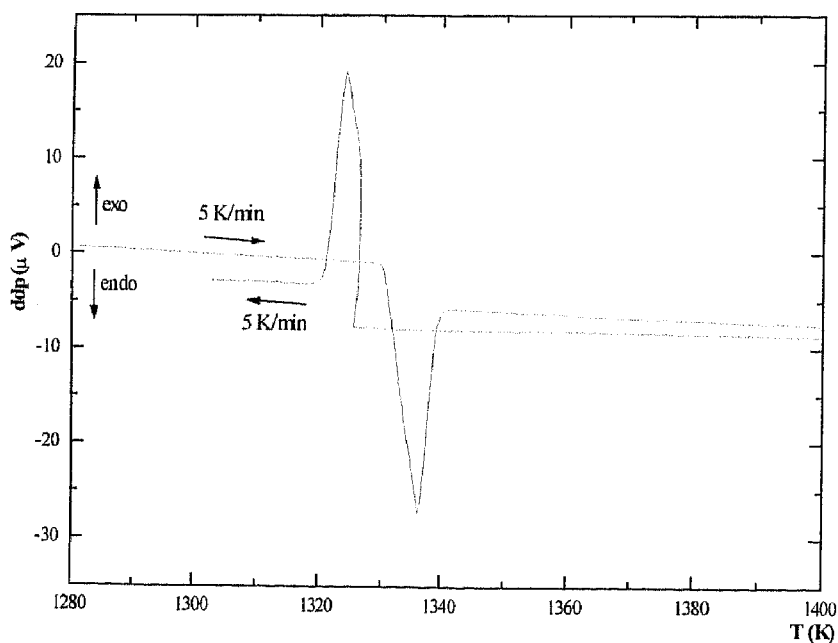


Figura 1.11 Curva de calibração do aparelho de ATD, *Shimadzu*, relativa a uma amostra de ouro de elevada pureza (99.9%).

Por sua vez, os aparelhos de Análise Térmica Diferencial e de Termogravimetria *Setaram* e *TA Instruments SDT 2960* tinham sido calibrados com amostras de elevada pureza (99.9%) de alumínio e níquel, e de estanho, alumínio e ouro, respectivamente.

2.1.5 A FORMA DE UMA CURVA DE ATD OU DE CDV EM FUNÇÃO DA TAXA DE VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

A análise das expressões (1.8), (1.10), (1.11) e (1.13) permite concluir que a forma de uma curva de análise térmica diferencial depende da taxa de aquecimento ou de arrefecimento imposta. Conclusão semelhante poderá ser deduzida da análise da equação (1.15) relativamente às curvas obtidas em CDV.

O efeito da variação da taxa de aquecimento/arrefecimento sobre a forma dessas curvas torna-se evidente da análise da Fig. 1.12, relativa a uma transformação endotérmica. O tempo (t_i) correspondente à temperatura inicial (T_i), à qual se dá a transformação, será maior para taxas de aquecimento/arrefecimento menores uma vez que leva mais tempo a atingir-se T_i .

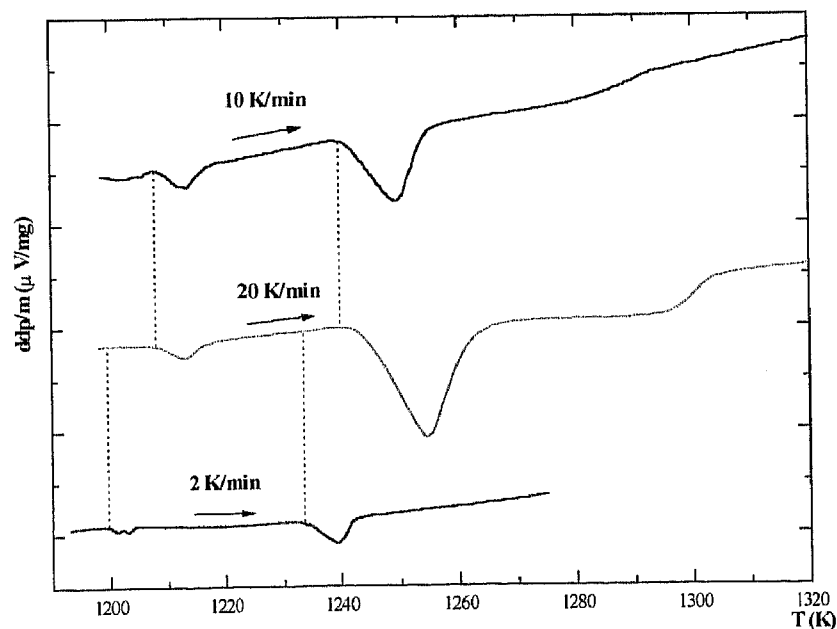


Figura 1.12 Variação da forma de uma curva de ATD com a taxa de aquecimento.

A diferença máxima entre a temperatura da amostra e da referência ($\Delta T_{\text{máx.}}$), para cada pico, é maior para as taxas de aquecimento/arrefecimento maiores uma vez que, em ATD, a temperatura da referência aumenta mais rapidamente, acentuando o desequilíbrio entre as temperaturas da amostra e da referência.

Em CDV de “potência compensada”, taxas de aquecimento/arrefecimento mais elevadas induzem desvios maiores entre a temperatura do compartimento que contém a referência e a do compartimento onde está colocada a amostra pelo que o aparelho terá que compensar essa diferença mediante uma maior dissipação de energia por unidade de tempo para o compartimento que contém a amostra.

Para taxas de aquecimento/arrefecimento mais elevadas, a transformação estende-se ao longo de um intervalo de temperaturas [T_i , T_f] mais alargado uma vez que o tempo disponível para a ocorrência da reacção é inferior, quando reportado ao aumento de temperatura unitário.

Assim, a taxa de aquecimento/arrefecimento reveste-se de significativa importância no estudo das transformações que ocorrem nos sistemas com vista, por exemplo, ao estabelecimento do diagrama de fases. Quanto menor for a taxa de aquecimento/arrefecimento, mais perto estará a temperatura T_i da temperatura real de ocorrência da transformação (temperatura de equilíbrio) e, no caso dessas transformações ocorrerem a temperaturas muito próximas (ver parte inicial da curva de ATD da Fig. 1.12 relativa à taxa de aquecimento de 2 K/min.), mais fácil se tornará a distinção entre as temperaturas de ocorrência de cada uma dessas transformações. No entanto, nem sempre é possível realizar as experiências a uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 1 K/min. ou de 2 K/min., tal como seria adequado, uma vez que o pico pode tornar-se difícil de detectar (ver parte final da curva de ATD da Fig. 1.12 relativa à taxa de aquecimento de 2 K/min.) e, por outro lado, promover-se-á a potencial oxidação da amostra.

Assim, para cada caso, será necessário encontrar uma taxa de aquecimento/arrefecimento que constituirá uma solução de compromisso.

2.1.6 A ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL APLICADA AO ESTUDO DOS DIAGRAMAS DE FASES

A partir da análise das figuras 1.13 e 1.14 poder-se-á inferir da dependência das curvas obtidas por ATD da concentração dos componentes do sistema; a mesma dependência poderia ser deduzida caso estivessemos perante as curvas relativas a um aparelho de CDV de “potência compensada”.

A área dos picos correspondentes à reacção eutética é função da composição da amostra (ver Fig. 1.14 b). Sendo assim, tais curvas podem ser utilizadas para determinar a composição de uma liga de um dado sistema.

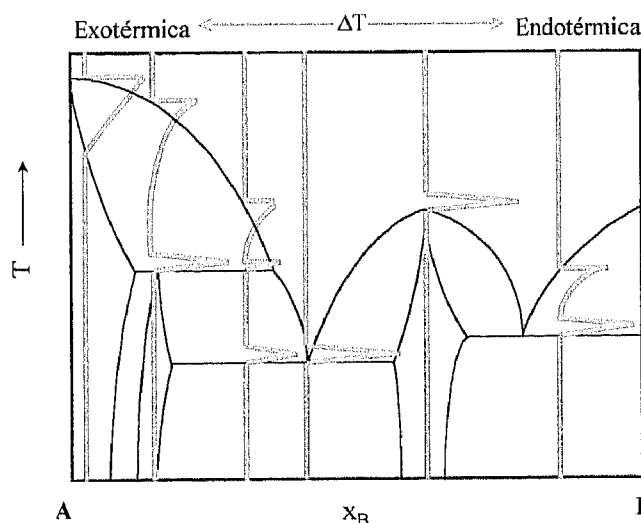


Figura 1.13 Variação da forma duma curva de análise térmica diferencial em função da composição de um sistema binário hipotético A-B.

Numa curva de ATD ou de CDV é importante que se saiba escolher a temperatura característica que dará a indicação da temperatura correcta a que ocorre uma dada transformação. Assim, para uma curva de aquecimento, dever-se-á escolher T_i como a temperatura à qual ocorre a transformação (ver Figs. 1.13, 1.14 e 1.15), caso se esteja em presença de uma transformação invariante. Se a transformação não for invariante, como por exemplo no caso de uma reacção do tipo $L + \alpha \leftrightarrow L$, escolher-se-á $T_{máx.}$ como a temperatura correspondente à curva de *liquidus*.

Se a curva for relativa ao arrefecimento, dever-se-á escolher sempre a temperatura T_i (ver Fig. 1.15).

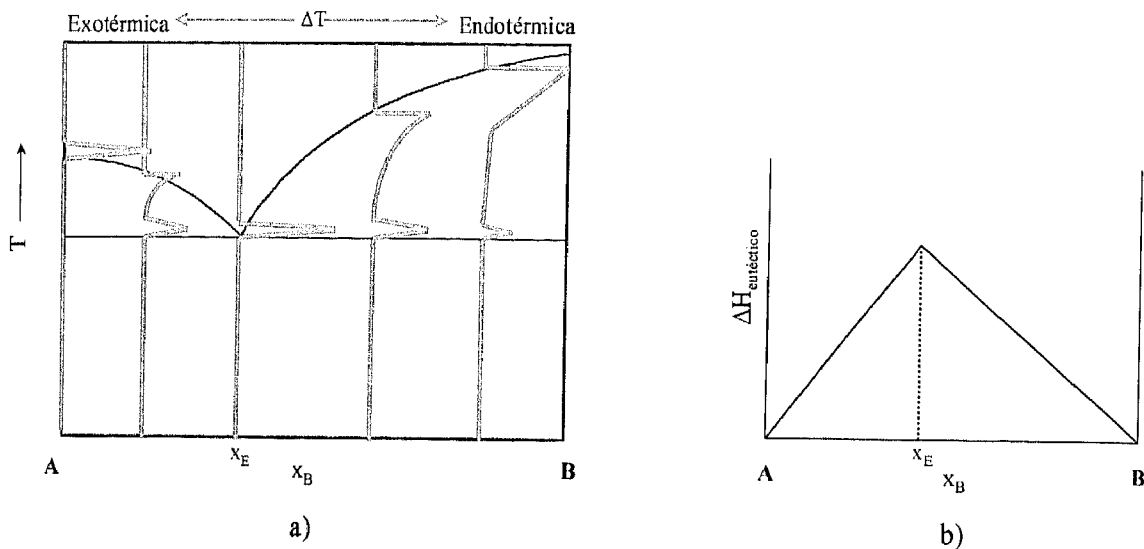


Figura 1.14 a) Variação da forma duma curva de análise térmica diferencial em função da composição de um sistema binário hipotético A-B. (x_E representa a composição do ponto eutético).
 b) Variação da entalpia, associada a uma reacção eutética binária num sistema binário hipotético A-B, em função da composição (x_E representa a composição do ponto eutético).

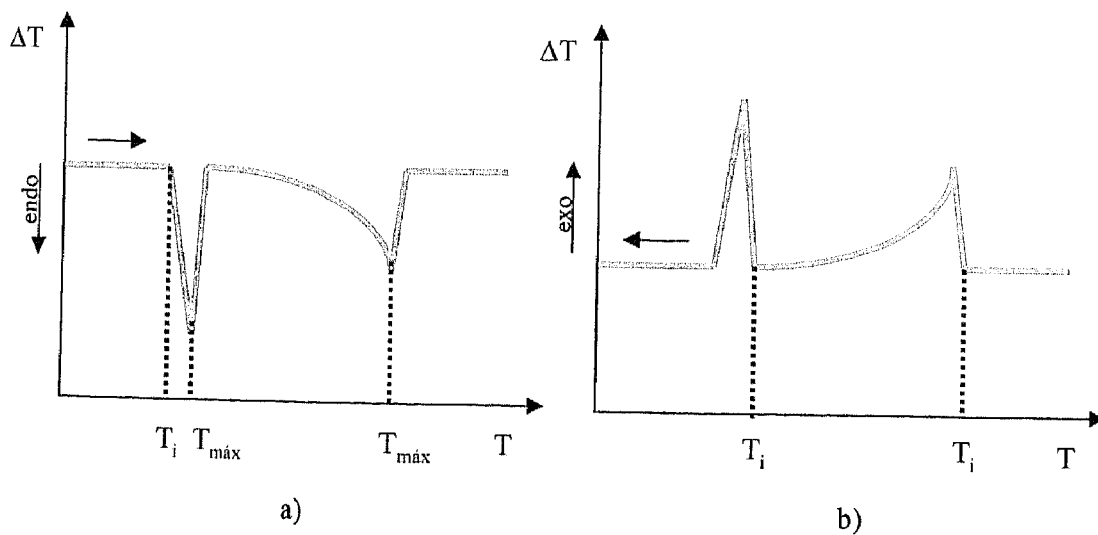


Figura 1.15 a) Curva de ATD hipotética obtida durante o aquecimento.
 b) Curva de ATD hipotética obtida durante o arrefecimento.

No entanto, nem sempre a forma das curvas permite uma análise fácil dos picos em questão pelo que dever-se-á efectuar, sempre que possível, um ciclo de aquecimento/arrefecimento da amostra. Este procedimento ajudará a esclarecer dúvidas acerca das reacções exotérmicas (por exemplo oxidação) uma vez que não são normalmente reversíveis. Contudo, para este tipo de reacções bem como para a reacção peritética, ter-se-á que atender ao facto de que, depois do primeiro aquecimento da amostra, já não aparecerá um só pico relativo às reacções em questão pelo que cada amostra deverá ser submetida a um único ciclo de aquecimento/arrefecimento.

2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E ANÁLISE QUALITATIVA POR DISPERSÃO DE ENERGIAS

2.2.1 INTRODUÇÃO

O estudo dos diagramas de fases implica a identificação, para uma dada liga com composição bem definida, das diferentes fases em equilíbrio a diversas temperaturas. Uma das técnicas comumente utilizadas na identificação dessas fases é a microscopia electrónica de varrimento (MEV), associada eventualmente à análise qualitativa por dispersão de energias (EDS).

2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

Os microscópios electrónicos são instrumentos que permitem a observação e caracterização de um material a partir da análise das radiações resultantes da interacção desse material com um feixe de electrões. A imagem correspondente é projectada num monitor, sendo o seu brilho em cada ponto determinado pela intensidade de uma das radiações emitidas pela superfície que é varrida pelo feixe electrónico finamente focado.

O microscópio electrónico de varrimento é constituído fundamentalmente por (ver Fig. 2.1):

- um canhão electrónico que produz um feixe de electrões (feixe primário) com uma energia cinética controlável, seleccionada em função dos fenómenos e características da amostra com interesse para a observação e análise;
- um sistema óptico electromagnético que permite a obtenção, junto à amostra, de um feixe de diâmetro reduzido e pequena abertura angular, e que condiciona a qualidade da imagem obtida em termos de resolução e de profundidade de campo;
- um sistema de deflexão do feixe electrónico em direcções ortogonais que permite efectuar o varrimento da região de interesse;
- uma platina que suporta a amostra a observar e possibilita a sua translação (x, y, z), a sua rotação e inclinação;
- um conjunto de sensores adequados à detecção das diferentes radiações emitidas pela amostra e com interesse para os diferentes modos de observação pretendidos.

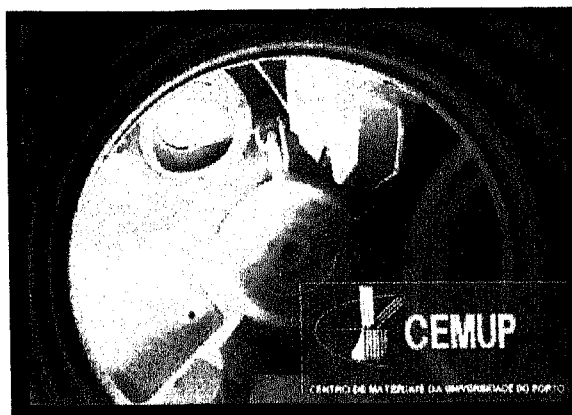


Figura 2.1 Fotografia do interior de um microscópio electrónico de varrimento.

Um parâmetro fundamental de qualidade é a resolução máxima do aparelho que corresponde, do ponto de vista instrumental, à diminuição do diâmetro do feixe de electrões.

São vários os fenómenos de interacção entre os electrões que constituem o feixe incidente, com uma energia que pode atingir algumas dezenas de keV, e a amostra [97Sa]:

- interacção elástica, resultando apenas numa mudança da direcção da trajectória do electrão primário;
- interacção não elástica, envolvendo perda de energia e mudança de direcção da trajectória do electrão primário.

Cada electrão primário sofre os efeitos de diferentes interacções até que sai pela superfície da amostra ou perde a totalidade da sua energia no seu interior [89Sco]. As radiações resultantes das interacções primárias participam em novas interacções, dependendo a sua energia da profundidade a que são produzidas (ver Fig. 2.2).

A estabilização das condições de observação só é possível se as correntes correspondentes ao feixe primário e à emissão de electrões (secundários ou retrodifundidos) estiverem em equilíbrio ou se existir um fluxo de carga eléctrica para a superfície que estabeleça o equilíbrio [78Ech]. Assim, é necessário assegurar a condução da electricidade da superfície da amostra para a massa e, conseqüentemente, evitar a acumulação local de carga que induz uma instabilidade da amostra observada.

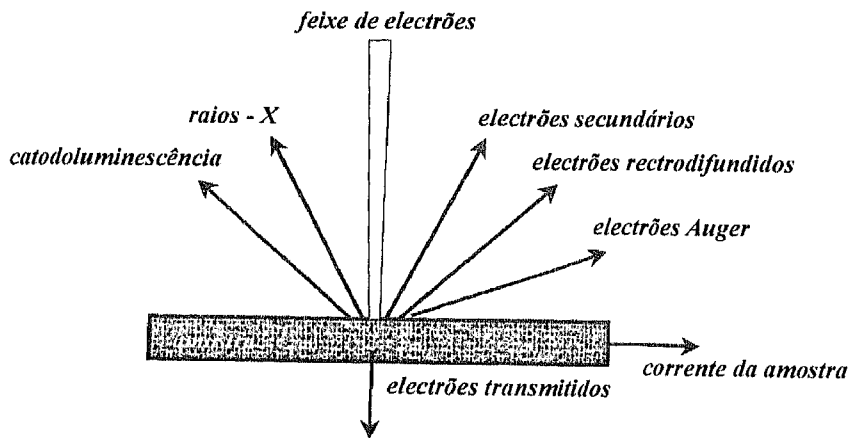


Figura 2.2 Radiações emitidas pela amostra quando atingida por um feixe de electrões.

A resolução espacial (lateral e em espessura) é um factor essencial na avaliação da informação recolhida das imagens ou das medidas pontuais realizadas em MEV. A resolução lateral, que apresenta um valor mínimo fixado pelo diâmetro da sonda electrónica, é determinada pela extensão do volume de interacção do feixe electrónico que, por sua vez, depende da sua energia e do número atómico da amostra [89Han]. O volume de interacção é tanto maior quanto maior for a energia do feixe incidente e tanto menor quanto maior for o número atómico da amostra. Este fenómeno induz o estabelecimento de uma adequação entre a energia da radiação incidente e a camada de amostra em estudo. Caso não se tenha em consideração este efeito, poder-se-á obter informação sobre uma parte da amostra que pertence a uma superfície inferior à efectivamente observada. Na figura 2.3 representa-se esquematicamente o volume relativo de emissão para as diferentes radiações úteis.

2.2.2.1 Electrões Secundários

Designam-se por electrões secundários os electrões de baixa energia (< 50 eV) emitidos pela superfície da amostra. Estes electrões têm origem nos processos de interacção, não elástica, dos electrões primários e retrodifundidos com os electrões de menor energia de ligação. Como consequência da sua reduzida energia, provêm da zona próxima do ponto de impacto do feixe electrónico e de uma profundidade que não ultrapassa algumas dezenas de nanómetros.

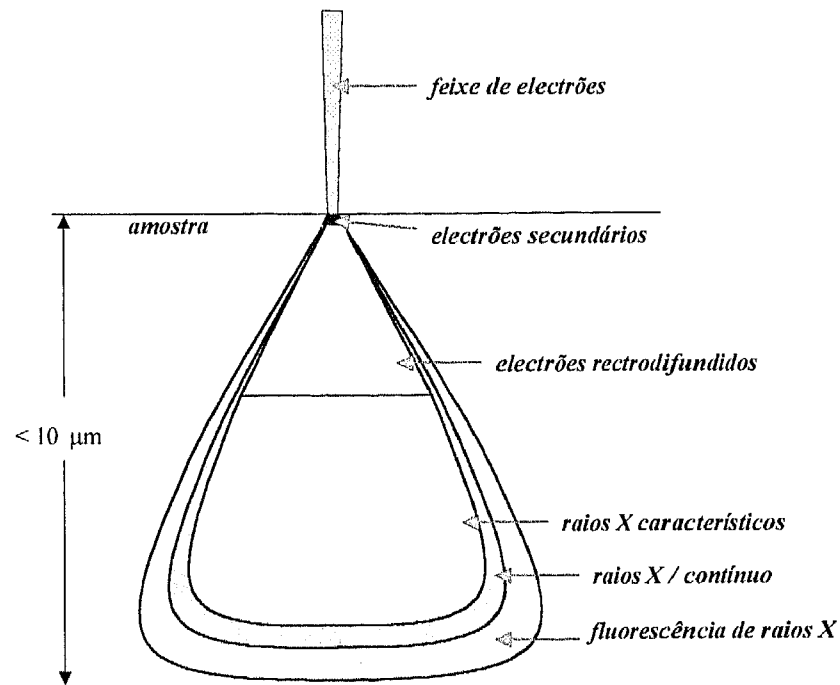


Figura 2.3 Volume relativo de emissão para as diferentes emissões.

A emissão de electrões secundários varia de forma não regular com o número atómico do material em observação, apresentando grande sensibilidade às suas propriedades físicas e químicas e à contaminação da superfície [84Rob]. Daqui resulta que a imagem obtida através de electrões secundários apresenta um forte contraste topográfico (ver Fig. 2.4 a)).

2.2.2.2 Electrões Rectrodifundidos

Designam-se por electrões rectrodifundidos os electrões que emergem da superfície da amostra com energia elevada, próxima da energia dos electrões primários. A emissão de electrões rectrodifundidos resulta de interacções elásticas ou com perdas reduzidas de energia [97Sa].

A emissão de electrões rectrodifundidos depende do número atómico do material, variando de forma directa com esse número.

O estudo de amostras utilizando electrões rectrodifundidos é importante na medida em que o contraste é essencialmente determinado pelo número atómico médio relativo a cada fase [84Rob]. Assim sendo, uma imagem obtida por electrões rectrodifundidos é menos

susceptível de levantar dúvidas resultantes, por exemplo, de uma preparação deficiente da amostra ou da sua oxidação superficial (ver Fig. 2.4 b)).

Na Fig. 2.4 podem comparar-se duas imagens da mesma zona de uma amostra do sistema Cu-Zr, tendo uma sido obtida utilizando electrões secundários e a outra a partir de electrões retrodifundidos. De notar que, atendendo ao facto das radiações serem sensíveis a fenómenos diferentes, poderá acontecer, tal como no caso apresentado na figura, que uma das fotografias seja o “negativo” da outra.

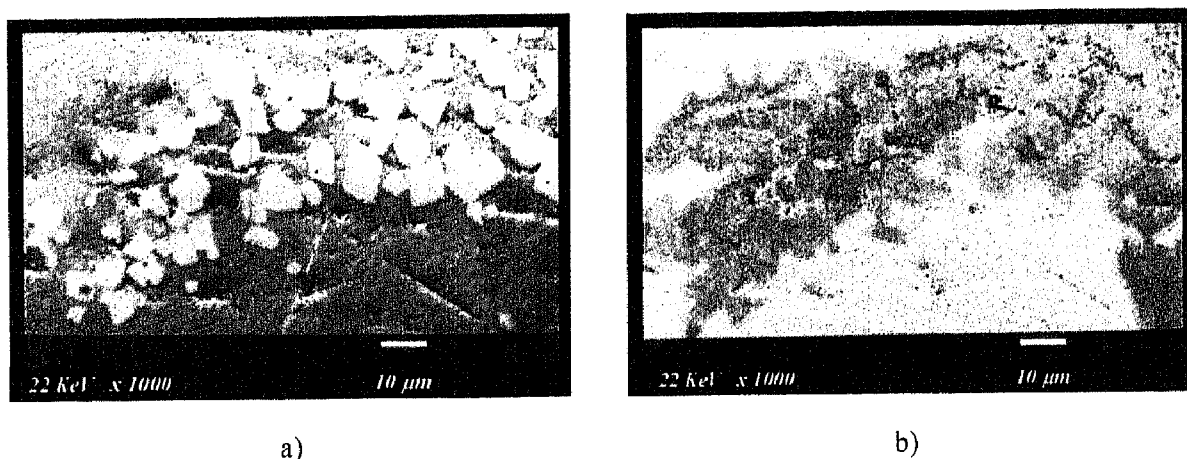


Figura 2.4 Microestrutura de uma liga do sistema Cu-Zr observada em MEV:
a) imagem obtida através de electrões secundários;
b) imagem obtida através de electrões retrodifundidos.

2.2.3 ANÁLISE QUALITATIVA POR DISPERSÃO DE ENERGIAS

Entende-se por análise qualitativa [97Sa]:

- a identificação dos elementos presentes num “ponto” ou numa região mais alargada da superfície da amostra,
- a avaliação da sua importância relativa, e
- a caracterização da sua distribuição espacial.

A microanálise por raios X impõe a excitação da superfície da amostra por um feixe de electrões e a análise dos raios X emergentes por espectrometria de raios X - EDS.

A amostra, objecto de estudo, deverá ser perfeitamente plana e localmente homogénea para que o espectro obtido possa ser considerado para caracterização local sem quaisquer restrições.

Se a amostra não for plana, pode haver excitação indirecta e, assim, o espectro de uma região poderá ser influenciado pelas regiões limítrofes (ver Fig. 2.5).

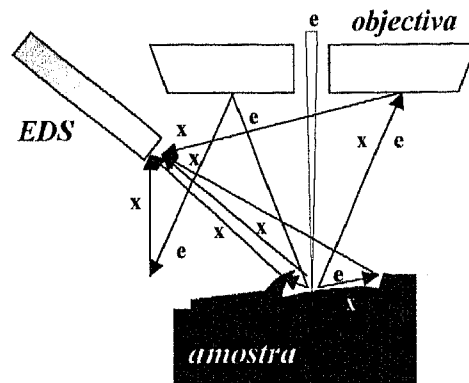


Figura 2.5 Amostra deficientemente polida. As imperfeições provocam a excitação indirecta, alterando, assim, os resultados.

A emissão de raios X característicos, estimulada por uma radiação incidente de energia suficientemente elevada, induz o processo seguinte [89Han]:

- a radiação incidente interaccua com os electrões dos átomos que abandonam os níveis de energia originais, deixando o átomo num estado excitado;
- o átomo regressa ao estado de equilíbrio por transferência, em cascata, de electrões de níveis de menor energia de ligação para os níveis de energia transitoriamente desocupados, de maior energia de ligação. A energia posta em jogo na transição é característica do átomo de cada elemento e da transição possível, dando origem à emissão de um fóton de raios X ou de um electrão Auger.

Os raios X característicos agrupam-se em séries em função dos níveis de energia envolvidos na ionização primária e das transições electrónicas que ocorrem no processo de relaxação [52Gui]; a designação dessas séries é função do nível para o qual se dá essa

transição. Assim, por exemplo, as séries K, L e M dizem respeito aos raios X para os quais a transição electrónica se deu para os níveis K, L e M, respectivamente.

A identificação das riscas características é efectuada por recurso a bases de dados e, em geral, com apoio de um sistema informático associado ao espectrómetro de raios X. Assim, é possível identificar os elementos presentes na amostra (por análise global ou local), e, por análise pontual, identificar os elementos que constituem cada uma das fases e avaliar a respectiva concentração relativa (ver Fig. 2.6).

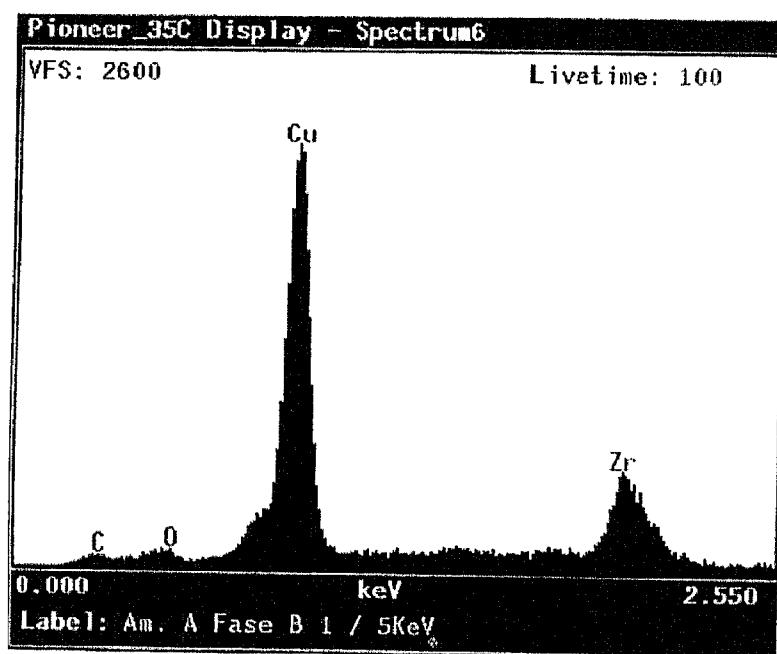


Figura 2.6 Espectro de raios X de uma liga do sistema Cu-Zr.

2.2.4 APARELHAGEM UTILIZADA

Para o desenvolvimento do estudo recorreu-se a um microscópio electrónico de varrimento marca *JEOL*, modelo *JSM - 35C*, equipado com sistema de microanálise *NORAN - Voyager* e detector de silício (lítio) (ver Fig. 2.7).

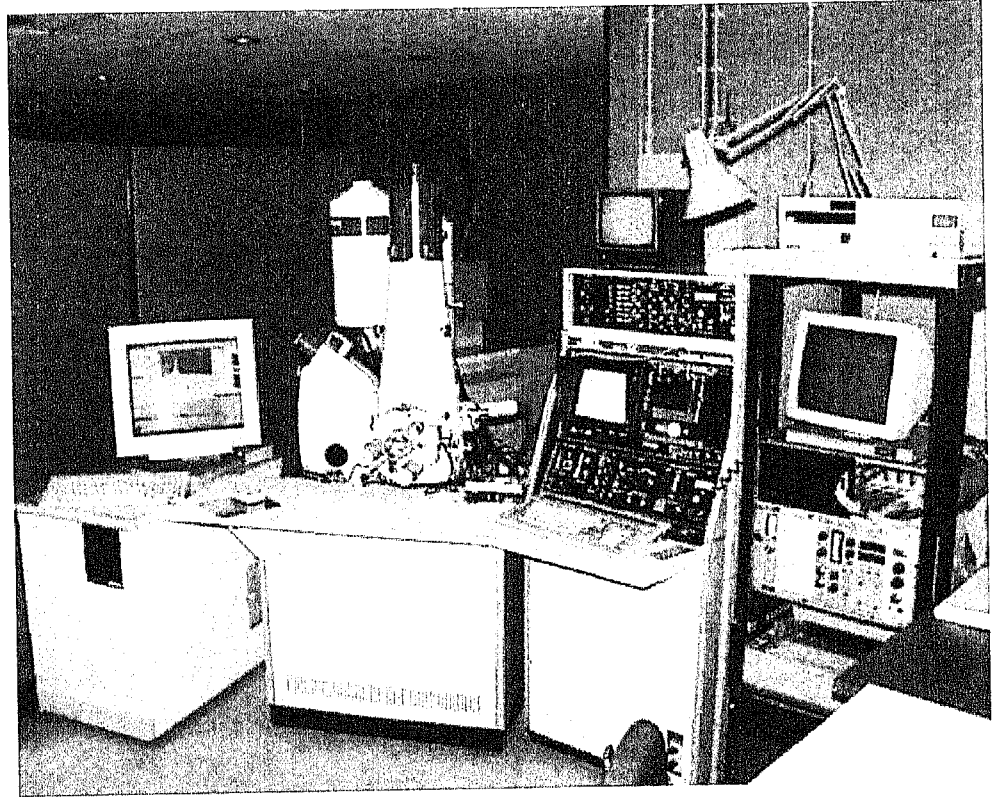


Figura 2.7 Microscópio electrónico de varrimento marca *JEOL*, modelo *JSM – 35C*.

2.3 DIFRACÇÃO DE RAIOS X

2.3.1 INTRODUÇÃO

Como complemento do estudo feito em MEV/EDS, será sempre importante recorrer à difracção de raios X para comparar e esclarecer dúvidas que possam existir acerca da existência e da estequiometria de determinadas fases.

2.3.2 PROPRIEDADES DA MATÉRIA CONDENSADA

Para um dado sistema, o estado de energia mínima é um estado ordenado, ou seja, um sistema com uma ordem de longo alcance, tal como possuem os sólidos cristalinos. Este estado de energia mínima do sistema está associado, em termos de equivalente geométrico, a um sistema homogéneo e simétrico. Assim, o estado de equilíbrio da matéria condensada é, implicitamente, o estado cristalino.

Para que exista ordem de longo alcance, tem que existir periodicidade de unidades estruturais. Em geral, os sólidos cristalinos são formados por átomos diferentes ordenados segundo uma regra que depende da direcção. A ordenação que adoptarão será aquela que proporcionará a menor energia livre, mas poderá não corresponder a uma estrutura geométrica simples [97And].

Designa-se por periodicidade as distâncias segundo as quais se repetem paralela e identicamente as unidades estruturais que compõem o meio cristalino, meio este que pode ser representado como uma função das translações presentes. Sendo assim, um cristal fica definido pela sua rede. Uma rede tem extensão infinita e é representada por uma série de pontos separados entre si por distâncias idênticas às que constituem um período; estes pontos denominam-se nós da rede. Um nó representa um ente que corresponde ao centro de distribuição atómica.

Chama-se célula primitiva ou unitária aquela que não tem nós no seu interior (a célula primitiva contém o “motivo completo” no seu interior), e vectores primitivos aos vectores de translação que a delimitam (ver Fig. 3.1).

Para definir a periodicidade de um modelo bidimensional bastará conhecer o módulo dos seus vectores primitivos ou unitários e o ângulo que formam entre si.

Às vezes é conveniente considerar planos adicionais que não contêm pontos da rede mas que dividem em partes iguais a distância entre os planos do conjunto original. Deste modo, se a família original de planos tiver os índices (h, k, l) , o novo conjunto será (nh, nk, nl) . Os índices (h, k, l) são chamados “índices de Miller” e não contêm nenhum factor comum.

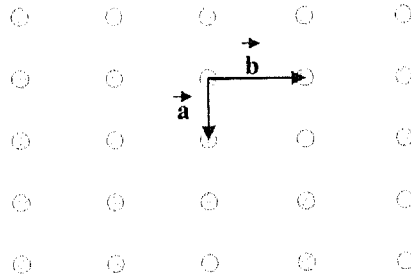


Figura 3.1 Representação duma rede cristalina bidimensional. \vec{a} e \vec{b} são vectores primitivos da rede.

Todos os empilhamentos produzem redes tridimensionais morfologicamente diferentes, existindo unicamente 14 distribuições periódicas tridimensionais distintas que são as chamadas redes de Bravais [52Gui].

Existem sete sistemas de coordenadas que são úteis para descrever os cristais e que constituem a base para a sua classificação nos chamados “sistemas cristalográficos”:

- a) Triclínico: os seis parâmetros que definem a célula (três eixos e três ângulos interaxiais) podem tomar qualquer valor.
- b) Monoclínico: os três eixos são diferentes e dois ângulos interaxiais são rectos.
- c) Ortorrômbico: os três eixos são diferentes e os três ângulos interaxiais são rectos.
- d) Tetragonal: dois eixos idênticos e distintos do terceiro e os três ângulos interaxiais rectos.
- e) Romboédrico: os três eixos são idênticos e os três ângulos interaxiais não são rectos.
- f) Hexagonal: dois eixos idênticos e distintos do terceiro e dois ângulos interaxiais rectos.
- g) Cúbico: os três eixos idênticos e os três ângulos interaxiais rectos.

2.3.3 ASPECTOS FÍSICOS E GEOMÉTRICOS DA DIFRACÇÃO

2.3.3.1 *Difusão originada por um electrão*

Quando um electrão se encontra no caminho de propagação de uma onda de raios X, começa a vibrar forçadamente acoplado às variações periódicas do campo eléctrico componente da radiação. Tais oscilações electrónicas induzem a aceleração e a desaceleração do electrão.

Devido ao facto de uma carga eléctrica oscilante ser um foco de distúrbio electromagnético, e uma vez que o electrão oscila em fase com a radiação X, esse electrão converte-se num foco de novas ondas electromagnéticas com a mesma frequência e comprimento de onda da original [97Rip]. Devido a esta interacção, diz-se que o electrão dispersa os raios X.

2.3.3.2 *Difusão originada por um átomo*

Num átomo, dada a elevada massa do núcleo (em termos relativos), os seus efeitos dispersores são desprezíveis. Os electrões de um átomo produzem, *per si*, efeitos idênticos aos já descritos para um electrão isolado, se bem que o efeito de conjunto seja distinto devido às interacções entre as ondas dispersadas por cada electrão individualmente. A intensidade total da radiação dispersada depende da direcção que se considere, decrescendo com o aumento do ângulo entre a radiação dispersada e a radiação incidente.

2.3.3.3 *Difusão originada por redes atómicas mono, bi e tridimensionais. Equações de Von Laue*

Uma fila de átomos equidistantes “dispersa” a radiação X de um modo peculiar. Para cada tangente comum a várias frentes de onda, há uma nova onda que se propaga na direcção perpendicular a essa tangente (ver Fig. 3.2). A esta combinação de dispersões individuais dá-se o nome de difracção [97Rip].

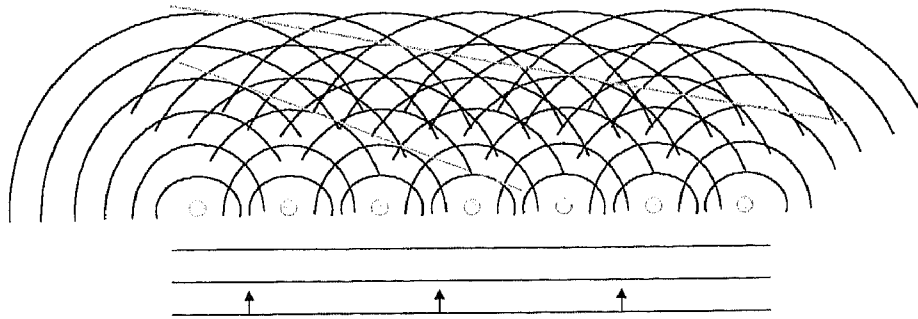


Figura 3.2 Representação esquemática das frentes de onda resultantes da difracção da radiação incidente por uma rede cristalina.

Se considerarmos as duas frentes de onda MN e ST (ver Fig. 3.3), o caminho MOQS deverá corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda maior que o caminho NPRT, e, uma vez que $MO = NP$ e $QS = RT$, conclui-se que OQ é $m\lambda$ vezes maior que PR , ou seja:

$$OQ = PR + m\lambda \quad (3.1)$$

Tendo em conta que:

$$\cos\alpha = \frac{OQ}{a} \quad \text{e} \quad \cos\beta = \frac{PR}{a} \quad (3.2)$$

resulta:

$$a \cos\alpha - a \cos\beta = m\lambda \quad (3.3)$$

ou seja:

$$a(\cos\alpha - \cos\beta) = m\lambda \quad (3.4)$$

Esta equação traduz o fenómeno de difracção originado por uma camada de átomos igualmente espaçados, em que α e β são os ângulos de emergência e de incidência da radiação, respectivamente.

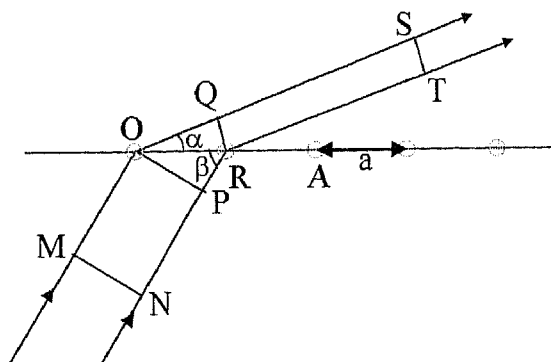


Figura 3.3 Representação da difracção da radiação incidente por uma rede monodimensional.

O mesmo tipo de raciocínio é válido para redes bidimensionais e tridimensionais. Por cada dimensão adicional, ter-se-á que acrescentar uma equação do tipo da primeira. Assim, para uma rede tridimensional, ter-se-á:

$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_1 - \cos \beta_1) &= m \cdot \lambda \\ b(\cos \alpha_2 - \cos \beta_2) &= n \cdot \lambda \\ c(\cos \alpha_3 - \cos \beta_3) &= p \cdot \lambda \end{aligned} \quad (3.5)$$

em que a , b e c são os parâmetros da rede (módulo dos vectores primitivos ou unitários). Estas condições são conhecidas pelo nome de “equações de Von Laue” [76Ash].

2.3.3.4 Lei de Bragg

As equações de Laue tratam o fenómeno da difracção de um ponto de vista formal. Com base nestas equações, Bragg demonstrou que as condições matemáticas que reflectem as equações de Laue são exprimíveis em termos geométricos mediante uma “reflexão cooperativa” procedente de planos distintos, paralelos, definidos pelos átomos da rede.

As expressões matemáticas que consubstanciam esta afirmação são do âmbito de algumas publicações [76Ash] mas ultrapassam os objectivos desta síntese. No entanto, a dedução geométrica desta condição de reflexão é facilmente compreensível.

Suponhamos uma rede bidimensional e um par de linhas reticulares paralelas, separadas por uma distância d (ver Fig. 3.4). Se considerarmos a dimensão perpendicular ao plano do papel, as linhas que ligam os átomos representarão planos e a rede será tridimensional.

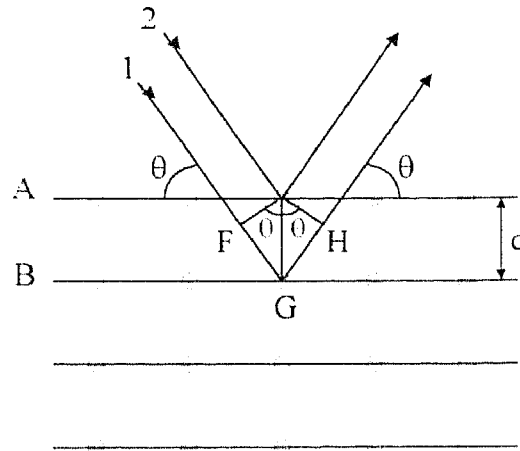


Figura 3.4 Reflexão de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância d . A diferença de caminhos entre as ondas é $2 d \sin\theta$.

Suponhamos um feixe de raios X, 1, que incide sobre a rede, formando um ângulo com os planos da rede mencionados e que se reflecte no plano B. Do mesmo modo, consideremos o feixe 2 que, paralelamente ao feixe 1, se reflecte no plano A. Se as reflexões de ambos os eixos são cooperativas, isto é, se ocorre difracção, então a diferença de caminhos percorridos ($FG + GH$) corresponderá a um número inteiro de vezes o comprimento de onda dessa radiação, ou seja:

$$FG + GH = n\lambda \quad (3.6)$$

Atendendo a que $FG = GH$ e $FG = d \sin\theta = n\lambda$, resulta:

$$2 d \sin\theta = n\lambda \quad (3.7)$$

Esta equação traduz a “lei de Bragg”.

Da análise desta equação pode deduzir-se que, para certas condições experimentais (λ e d constantes), obteremos um conjunto particular de soluções para θ , correspondentes a $n = 1, 2, 3, \dots$, ou seja, para diferenças de caminho de 1, 2, 3, ... vezes o comprimento de onda. Estas “reflexões” discretas são conhecidas pelo nome de primeira, segunda, terceira, ... ordens de reflexão. Dessa equação também se pode concluir que a ordem de reflexão máxima será dada por $2d/\lambda$.

Qualquer rede atômica contém conjuntos de planos infinitos afastados entre si de uma distância (d) cujo valor dependerá da rede que se considere. No entanto, só poucos valores de d (os maiores) fazem com que $\sin \theta$ seja inferior à unidade, pelo que se deduz que, para uma dada rede, existirá um número limitado de reflexões.

2.3.3.5 Rede recíproca e a formulação de Von Laue

O conceito de rede recíproca é muito útil na difracção de raios X uma vez que torna mais expedita a descrição do fenómeno da difracção do que a rede real.

Sejam \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} os vectores unitários que definem a rede real. Os vectores da rede recíproca \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* são definidos a partir dos vectores unitários pelas relações seguintes:

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V}(\vec{b} \times \vec{c}) \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V}(\vec{c} \times \vec{a}) \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V}(\vec{a} \times \vec{b}) \quad (3.8)$$

em que V é o volume da célula unitária da rede real, ou seja $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$. É possível demonstrar que estes valores obedecem às seguintes relações [76Ash]:

$$\begin{aligned} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \quad \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi \quad \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \\ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Os vectores \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* definem a célula unitária da rede recíproca, podendo exprimir-se qualquer vector (\vec{Q}) desta rede em função dos referidos vectores:

$$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = [(2\pi)/d_{hkl}]\vec{e} \quad (3.10)$$

em que h , k , l são números inteiros que caracterizam cada vector \vec{Q} , d_{hkl} a distância entre os planos (hkl) e \vec{e} o vector unitário da direcção perpendicular a esse plano.

A formulação de Von Laue utiliza um conceito já explicitado (ver equação (3.5)); aplicá-lo-emos utilizando o conceito de rede recíproca.

Consideremos o cristal como um conjunto de partículas (átomos ou iões) em posições \vec{R} de uma rede de Bravais, cada uma difundindo os raios X em todas as direcções. Os picos de intensidade do feixe difractado serão observados em direcções segundo as quais os raios X difundidos por todos os pontos da rede interferem construtivamente.

Analisemos agora a Fig. 3.5 em que se encontram representadas as “trajectórias” das ondas incidentes (segundo \vec{k} , o vector da onda da radiação X incidente) e das ondas difundidas por dois átomos espaçados de uma distância d , numa direcção de observação particular (\vec{k}').

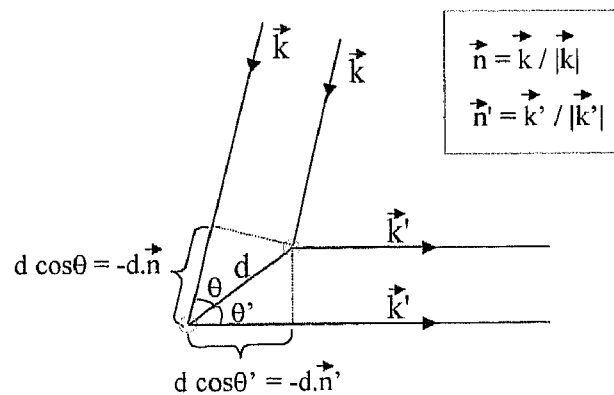


Figura 3.5 Diferença de trajectória entre os feixes de uma onda difundida por dois átomos espaçados de uma distância d [76Ash].

A condição de interferência construtiva para um feixe difractado na direcção \vec{k}' será:

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (3.11)$$

com m inteiro.

Estendendo este procedimento a todos os átomos, para que a interferência seja construtiva para todos eles, obter-se-á:

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m \quad (3.12)$$

Assim, para qualquer vector \vec{R} de uma rede de Bravais, ter-se-á: $e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{R}} = 1$. Esta equação é a chamada equação de Von Laue, podendo demonstrar-se que é verificada apenas quando $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$ é um vector \vec{Q} da rede recíproca. Ao vector \vec{q} dá-se o nome de vector de colisão ou vector de onda de difracção [76Ash].

É conveniente, por vezes, formular a equação de Von Laue em função do vector \vec{k} de incidência. Assim, visto que, na condição de difracção, \vec{q} deverá ser um vector da rede recíproca, se admitirmos colisões elásticas entre os fotões e os electrões ($|\vec{k}'| = |\vec{k}|$), podemos escrever:

$$k = |\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{Q}| \quad \vec{k} \cdot \hat{Q} = \frac{1}{2} Q \quad (3.13)$$

em que \hat{Q} representa o vector unitário da direcção \vec{Q} .

Da equação anterior deduz-se que a componente do vector de onda incidente \vec{k} , segundo a direcção da rede recíproca \hat{Q} , deverá corresponder a metade de \vec{Q} . Isto significa que, para que a equação de Von Laue seja verificada, o extremo do vector \vec{k} deverá tocar um plano que bissecte perpendicularmente o vector \vec{Q} (ver Fig. 3.6). A estes planos dá-se o nome de planos de Bragg.

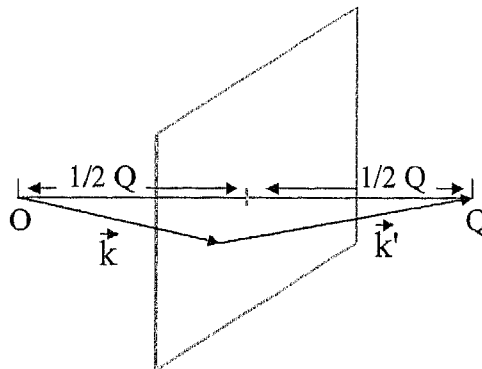


Figura 3.6 Esquema que traduz a condição de Laue para a difracção de raios X por um cristal [76Ash].

Suponhamos agora que \vec{k} e \vec{k}' obedecem à condição de Laue, sendo $\vec{Q} = \vec{k}' - \vec{k}$ um vector da rede recíproca (se $\vec{k}' - \vec{k}$ é um vector da rede recíproca, então, visto que a rede

recíproca também é uma rede de Bravais, $\vec{k} - \vec{k}'$ sê-lo-á igualmente). Assumindo colisões elásticas entre os fotões de raios X e os átomos (iões) da rede ($|\vec{k}'| = |\vec{k}|$), o comprimento de onda da radiação incidente (λ) será igual ao comprimento de onda da radiação difractada (λ'). Como o vector \vec{Q} é um múltiplo inteiro (n) do menor vector da rede recíproca paralelo à sua direcção, e como o módulo desse vector é $2\pi/d_{hkl}$ (em que d_{hkl} é a distância entre dois planos consecutivos da família de planos perpendiculares a \vec{Q}), ter-se-á:

$$Q = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad (3.14)$$

Atendendo a que $k = 2\pi/\lambda$ e, tal como se pode inferir da Fig. 3.6, $Q = 2 k \sin(\theta_{hkl})$, em que θ_{hkl} é o ângulo entre \vec{k} e o plano de Bragg, vem, por substituição de Q na expressão precedente:

$$2 d \sin(\theta_{hkl}) = n \lambda \quad (3.15)$$

equação esta que traduz a “lei de Bragg” anteriormente apresentada (ver expressão (3.7)).

Como conclusões sobre o conceito de rede recíproca, poder-se-á afirmar [97Rip]:

- Cada ponto recíproco conserva as propriedades do bloco de planos de Bragg que representa.
- Os números inteiros hkl , que definem cada ponto recíproco, quando são primos entre si, representam os clássicos índices de Miller. Nos casos em que apresentam um factor comum n (nh, nk, nl), esse factor representa a ordem de reflexão n do plano de índices hkl .
- A dedução da “lei de Bragg” e, consequentemente, a interpretação da difracção tornam-se bastante acessíveis a partir do conceito de rede recíproca.

2.3.3.6 Factor de Forma Atómico e Factor de Estrutura Cristalina

Não é difícil intuir que a potência de difusão de um átomo é directamente proporcional ao número de electrões que o compõem. No entanto, devido ao facto das distâncias entre os

seus electrões serem da ordem de grandeza do comprimento de onda dos raios X, as distintas dispersões electrónicas compõem-se entre si segundo as regras da interferência, originando uma debilitação da difusão resultante à medida que aumenta o ângulo de difusão.

Estas funções do potencial difusor electrónico são conhecidas pela designação de “factores de forma atómicos” (f) e encontram-se tabeladas para cada átomo [79Woo]. Na Fig. 3.7 é apresentada uma curva fictícia que traduz a variação do factor de forma atómico, para um elemento com número atómico Z , com o $\text{sen}(\theta/\lambda)$.

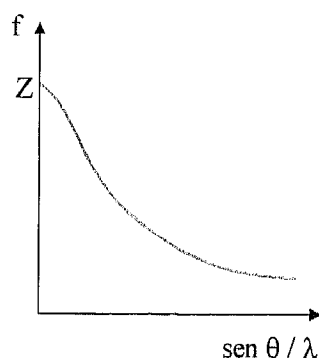


Figura 3.7 Curva fictícia que traduz a variação do factor de forma atómico, para um elemento com número atómico Z , com o $\text{sen}(\theta/\lambda)$.

Os factores de difusão individuais de cada átomo compõem-se vectorialmente para resultar no factor de difusão, muito importante na cristalografia estrutural, denominado “factor de estrutura cristalina” (F).

Designemos por f_1 e f_2 as difusões originadas por um átomo do tipo 1 e do tipo 2, respectivamente, pertencentes a redes desfasadas com respeito a um átomo de origem (ver Fig. 3.8). A resultante de ambas as difusões será a soma vectorial:

$$\vec{F} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2 \quad (3.16)$$

O módulo do vector resultante será:

$$|\vec{F}| = [(f_1 \cos \varphi_1 + f_2 \cos \varphi_2)^2 + (f_1 \sin \varphi_1 + f_2 \sin \varphi_2)^2]^{1/2} \quad (3.17)$$

Suponhamos igualmente que os átomos responsáveis pelas difusões apresentadas na Fig. 3.8 se dispõem em rede, tal como representado na Fig. 3.9. Este modelo compreende duas redes atómicas simples; sobre esse modelo foi escolhida uma célula unitária de lados a e

b. A diferença de fase entre as reflexões que se formam no plano que passa pela origem e o primeiro plano sucessivo de átomos representados a azul é de 360° , o que equivale a uma separação de a/h na direcção do eixo a, e a uma separação de b/h na direcção do eixo b. Assim, mediante aplicação de uma simples regra de proporcionalidade, podemos determinar o desfasamento existente em ambas as direcções.

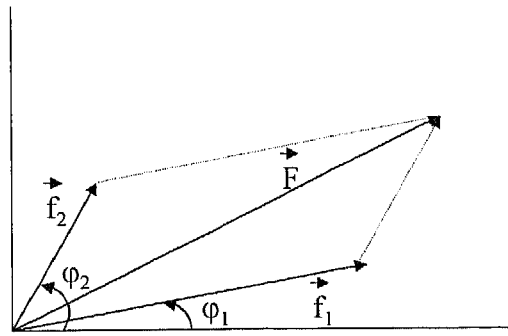


Figura 3.8 Representação da soma vectorial da difusão de dois átomos.

Se a/h corresponde a uma diferença de fase de 360° , então X e Y (distâncias que separam o átomo representado a amarelo do átomo representado a azul) corresponderão às diferenças de fase:

$$\varphi_a = 360.h.(X/a) \quad \varphi_b = 360.k.(Y/b) \quad (3.18)$$

A diferença total de fase será $\varphi = \varphi_a + \varphi_b$ ou, se considerarmos as três dimensões:

$$\varphi = 360.[h.(X/a) + k.(Y/b) + l.(Z/c)] \text{ graus} \quad (3.19)$$

Em Cristalografia trabalha-se, normalmente, com coordenadas fraccionárias ($x = X/a$, $y = Y/b$, $z = Z/c$), pelo que a equação anterior transforma-se em:

$$\varphi = 2\pi.[h.x + k.y + l.z] \text{ radianos} \quad (3.20)$$

Pode-se então concluir que a rede cristalina real difracta os raios X segundo os mesmos ângulos de Bragg que uma rede atómica simples de dimensões idênticas, muito embora a amplitude da difracção (ou intensidade) seja controlada pelos desfasamentos existentes entre

as distintas redes simples em que podemos decompor a rede real. Dito de outro modo, as intensidades de difracção são controladas pela forma do “motivo estrutural” mas os ângulos de difracção dependem exclusivamente das dimensões da rede.

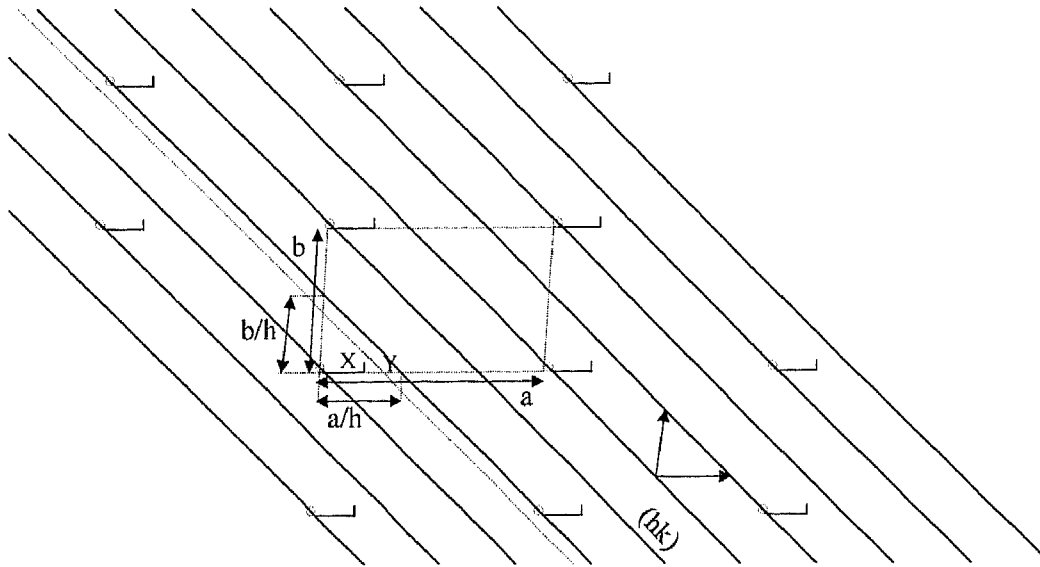


Figura 3.9 Modelo de um cristal que consiste em duas redes atômicas simples. Sobre este, foi escolhida uma célula unitária de lados a e b. A diferença de fase entre as reflexões que se formam no plano que passa pela origem e o primeiro plano sucessivo de átomos representados a azul, é de 360° , o que equivale a uma separação de a/h na direcção do eixo a, e a uma separação de b/h na direcção do eixo b.

Tendo em conta a equação (3.20), podemos reescrever a equação (3.17) da seguinte forma, generalizando-a para o caso de j átomos:

$$|\vec{F}| = \left\{ \left[\sum_j f_j \cos 2\pi(hx_i + hy_i + lz_i) \right]^2 + \left[\sum_j f_j \sin 2\pi(hx_i + hy_i + lz_i) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (3.21)$$

Portanto, o factor de estrutura pode definir-se como a resultante de j ondas difundidas segundo a direcção hkl pelos j átomos da célula unitária [97Rip].

Por vezes, é conveniente discutir alguns aspectos do factor de estrutura, expressando-o sob a forma de um número complexo. Tendo por base a Fig. 3.8, a equação (3.21) e a definição de número complexo, obter-se-á:

$$F = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (3.22)$$

com:

$$A = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_i + hy_i + lz_i)$$

$$B = \sum_j f_j \sin 2\pi(hx_i + hy_i + lz_i)$$

a que corresponderá o diagrama vectorial apresentado na Fig. 3.10.

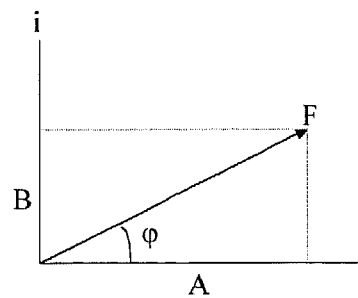


Figura 3.10 Parte real e parte imaginária do factor de estrutura cristalina.

As variáveis A e B correspondem, respectivamente, às partes real e imaginária do factor de estrutura e φ à fase do vector \vec{F} , uma vez definida uma origem.

Assim, se um átomo está centrado em \vec{R}_j :

$$F(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \quad (3.23)$$

em que \vec{q} representa o vector de difracção.

Num ensaio de difracção somos capazes de medir o factor de estrutura (ou melhor, a intensidade de difracção já que $I(\vec{q}) \propto |\vec{F}(\vec{q})|^2$ [66Bar]), mas desconhecemos a fase relativa (ver Fig. 3.10):

$$\varphi = \text{arctg}(B/A) \quad (3.24)$$

Não é difícil, pois, imaginar a amplitude do problema da indeterminação que se põe quando, depois de um ensaio, dispomos de vários milhares de factores de estrutura ($|\vec{F}|$),

procedentes de um mesmo cristal, e desconhecemos em absoluto as suas fases relativas. Assim, se pretendermos simular espectros de raios X, devemos começar por determinar o factor de estrutura recorrendo a modelos teóricos com hipóteses razoáveis, que serão testados pelo método da tentativa e erro, comparando a intensidade calculada com a medida.

2.3.3.7 Extinções Sistemáticas

Em certos casos, o espectro de difracção evidencia a ausência total de intensidade em determinados nodos da rede recíproca cujos índices obedecem a certas regras. Nestes casos, diz-se que existem “extinções sistemáticas” e a sua aparição resulta do facto de qualquer operação de simetria que implique translações (excepto as translações puras da rede) produzir a “extinção” de certos efeitos de difracção [97Rip]. As translações que provocam estas extinções são devidas:

- à forma como as redes são centradas;
- a planos de deslizamento;
- a eixos helicoidais.

Apresenta-se na Tabela 3.1 um exemplo de extinções para as estruturas cristalinas cúbica de corpo centrado (ccc) e cúbica de faces centradas (cfc).

Tabela 3.1 Regras para determinação dos planos difractores $\{h, k, l\}$ em cristais do sistema cúbico [98Smi]

<i>Rede de Bravais</i>	<i>Reflexões presentes</i>	<i>Reflexões ausentes</i>
<i>ccc</i>	$(h + k + l) = \text{par}$	$(h + k + l) = \text{impar}$
<i>cfc</i>	$(h + k + l)$ todos pares ou todos ímpares	$(h + k + l)$ nem todos pares, nem todos ímpares

2.3.3.8 Absorção de raios X

Consideremos um feixe monocromático de raios X, de intensidade I_0 , que incide perpendicularmente numa das faces de uma placa plana, de faces paralelas, composta por um meio homogéneo e isotrópico de espessura t (ver Fig. 3.11).

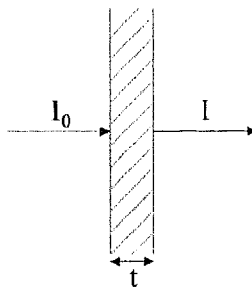


Figura 3.11 Absorção de raios X por uma placa de faces planas e paralelas. I_0 representa a energia transportada no vazio, por unidade de tempo e de superfície.

Este feixe, ao atravessar a placa, é parcialmente absorvido de tal modo que a intensidade da radiação emergente é dada pela equação (lei de Lambert–Beer) [52Gui]:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (3.25)$$

em que μ é o chamado coeficiente linear de absorção. O valor de μ depende fortemente do comprimento de onda da radiação incidente bem como do material em que se propaga.

A absorção de raios X deve-se essencialmente a dois tipos de interacção radiação – matéria [97Alm]:

- fóton – electrão. Um fóton colide com um electrão ou um átomo, sendo deflectido da direcção original, com ou sem perda de energia.

Se a colisão se dá com um electrão, regista-se o efeito *Compton*: o comprimento de onda e a direcção da radiação são alterados após a colisão, não ocorrendo todavia interferência entre as radiações difundidas por este processo (a adição de intensidades mantém-se válida). As colisões de *Compton* ocorrem sobretudo com electrões menos ligados ao átomo (electrões de valência).

Se a colisão se verifica com um átomo, ocorre o chamado efeito *Rayleigh*. Como a massa de um átomo é elevada, o comprimento de onda da radiação não é alterado

após a colisão, ocorrendo no entanto um desvio da direcção de propagação. O efeito de *Rayleigh* dá origem a fenómenos de interferência dos raios X.

- fotão – electrão. Um fotão colide com um electrão num nível atómico profundo, obrigando-o a “saltar” para um nível mais elevado ou, no limite, libertando-o do átomo (efeito fotoeléctrico).

Este tipo de interacção origina “riscas” de absorção no espectro de intensidade em função do comprimento de onda uma vez que as energias necessárias para a transição do electrão correspondem a quanta de energia bem definidos, dependendo das energias dos níveis envolvidos na transição.

Este efeito é muitas vezes usado para tornar monocromática a radiação emitida pela fonte de raios X. Por exemplo, o níquel apresenta uma risca de absorção para um comprimento de onda situado entre as radiações CuK_α e CuK_β do cobre, pelo que, se uma folha de níquel for colocada no trajecto do feixe, a radiação CuK_β é mais absorvida do que a radiação CuK_α , melhorando a monocromatização do feixe.

A transparência da amostra, em relação à radiação, pode ser um factor de perturbação em relação ao espectro teórico. Exporemos os efeitos desta perturbação um pouco mais adiante (ver subcapítulo 2.3.4.2).

2.3.4 TÉCNICA DE DIFRACÇÃO DE RAIOS X

2.3.4.1 Geometria de Bragg-Brentano

Três dos quatro difractómetros utilizados ao longo deste trabalho têm o sistema ampola - amostra - detector segundo uma configuração baseada na geometria de Bragg-Brentano.

Na geometria de Bragg-Brentano, a fonte de raios X encontra-se fixa, sendo possível rodar a amostra e o detector. O círculo que contém a fonte, a superfície da amostra e o detector designa-se círculo de focagem.

O método assenta nos princípios de Euclides para os ângulos inscritos numa circunferência [97]gl].

Na geometria de Bragg-Brentano, faz-se girar o detector à volta de um eixo que passa pelo centro da amostra; esta gira sobre o mesmo eixo, e no mesmo sentido, de um ângulo correspondente a metade do ângulo que o detector descreve (ver Fig. 3.12). A distância da fonte de raios X e do detector ao eixo é a mesma (R) e define o que se designa por círculo de medida. É claro que o círculo focal é de tamanho variável e o seu raio cresce ou decresce 2θ , tal como pode ser observado na Fig. 3.12. Da análise dessa mesma figura deduz-se que o raio do círculo de focagem (r_e) será dado por:

$$r_e = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad (3.26)$$

r_e deverá ser o raio de curvatura da amostra no plano equatorial (o plano do círculo de medida) para cada valor de θ .

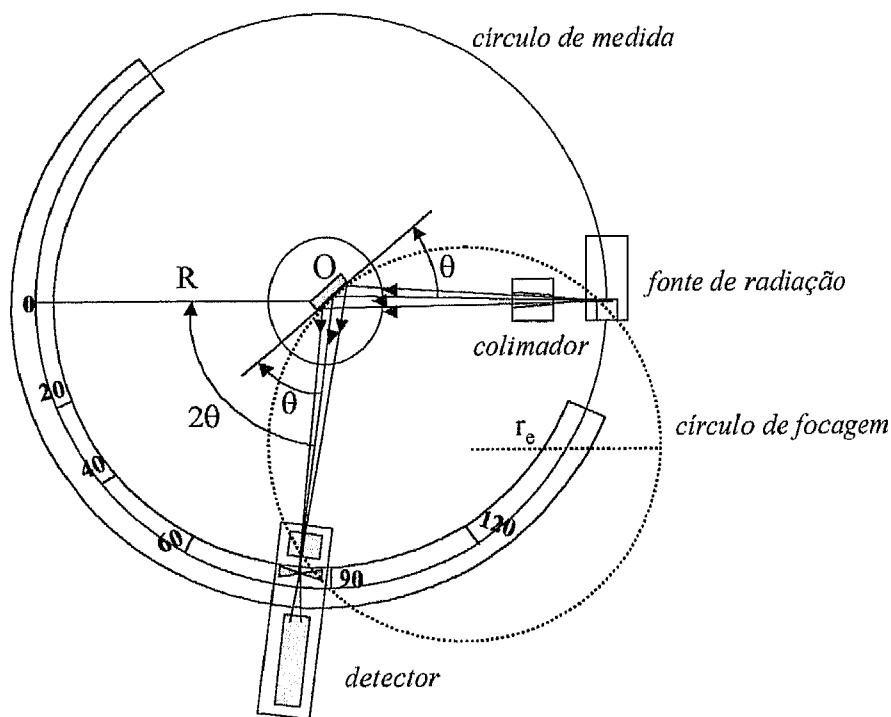


Figura 3.12 Esquema de um difractómetro de raios X.

Uma vez que a amostra se estende segundo a direcção axial (normal ao plano equatorial) e que as aberturas ou diafragmas que se colocam diante do tubo de raios X e do

detector podem ser consideradas pontuais, é necessário que a amostra apresente uma curvatura axial para que os raios X que incidem na amostra fora do plano equatorial sejam de novo focados no dito plano. O raio dessa curvatura axial (r_a) será dado por:

$$r_a = R \operatorname{sen} \theta \quad (3.27)$$

Sendo assim, para permitir uma focagem perfeita, a amostra deveria ter uma forma toroidal, com as duas curvaturas r_e e r_a função do ângulo de Bragg [97Igl].

2.3.4.2 Geometria de Bragg-Brentano: Aberrações Geométricas

Cada amostra tem um espectro de difracção intrínseco que se pretende analisar com o difractómetro. Designa-se por aberração (do latim *ab-errare*, desviar-se) qualquer efeito que perturbe o dito espectro de difracção, pelo que, caso se pudessem corrigir todas as aberrações, alcançaríamos o espectro intrínseco.

As perturbações que o espectro sofre e que resultam de desvios do instrumento (incluindo a amostra) com respeito aos seus fundamentos teóricos ideais são chamadas aberrações. As outras perturbações que afectam o espectro de difracção devem-se a leis da Física e são independentes do instrumento utilizado, sendo apelidadas de aberrações físicas.

Do que foi exposto anteriormente deduz-se que, para que a focagem de Bragg-Brentano seja adequada, a amostra deve satisfazer os seguintes requisitos [97Igl]:

- a) conter o eixo do difractómetro na sua face superior;
- b) ser delgada (≈ 1 mm), ou caso contrário, ser muito absorvente;
- c) ter uma curvatura com um raio $R/(2 \operatorname{sen} \theta)$ no plano do difractómetro;
- d) ter uma curvatura com um raio $R \cdot \operatorname{sen} \theta$ no plano normal ao difractómetro.

As últimas condições são praticamente impossíveis de cumprir, de modo que na prática utilizam-se amostras planas, com a conseqüente aparição de aberrações. A violação do requisito c) conduz à aberração de divergência equatorial, também chamada “amostra plana”, e a violação do requisito d) dá lugar à aberração de divergência axial. Nos casos em que, por erro de colocação da amostra ou até mesmo por deficiência de construção do equipamento, a face superior da amostra plana não contém o eixo do difractómetro, registar-se-á a aberração

de deslocamento da amostra. Se a amostra é grossa e não muito absorvente, ter-se-á a aberração de transparência da amostra. Caso a amostra seja algo translúcida ou muito transparente aos raios X, o feixe difractado compreenderá uma contribuição procedente de zonas da amostra que estão abaixo da superfície. Cada “capa” da amostra, a uma profundidade y , pode considerar-se como uma amostra deslocada do eixo de focagem de uma distância y .

Todas estas aberrações geométricas produzem, em maior ou menor extensão, uma deformação da forma dos picos de difracção e um deslocamento do centroide e do máximo dos ditos picos relativamente às posições correctas. Existem outras aberrações geométricas que não dependem estritamente da violação das condições de Bragg-Brentano mas de outras condições que lhe são implícitas, tais como o facto das aberturas e diafragmas, assim como a largura da linha de emissão do tubo de raios X, apresentarem dimensões que não podem ser consideradas pontuais [52Gui]. Estas aberrações não induzem deslocação dos picos, limitando-se a deformá-los.

2.3.4.3 Geometria de Bragg-Brentano: Aberrações Físicas

Já foram anteriormente analisadas aberrações a que chamamos físicas que não resultam da violação de nenhum dos requisitos de focagem de Bragg-Brentano mas simplesmente de efeitos das leis da Física. Assim, por exemplo, a refracção não é uma aberração geométrica mas unicamente física.

A refracção (ou transmissão) induz um aumento ou uma diminuição ligeira do ângulo de Bragg aparente, dependendo essa variação da forma como incidem os raios X sobre um determinado cristal. Em geral, numa amostra policristalina, produz-se um ligeiro alargamento do pico, mas não há deslocamento do mesmo se a sua posição é estimada tendo como referência o comprimento de onda correcto, λ/n (n é o índice de refracção do material a frequências de raios X, ligeiramente inferior à unidade), e que será o correspondente ao interior do cristal [97Igl].

Outro tipo de aberração física resulta do facto das leis que regem o fenómeno de difracção não serem lineares. Por exemplo, a aberração dispersão provém da falta de linearidade da lei de Bragg, daí resultando que a região de altos ângulos do perfil de emissão

do tubo se estenda em relação à zona de baixos ângulos. Assim, o centroide de um pico desloca-se no sentido dos altos ângulos [97Igl].

Se recordarmos que a função intensidade de um pico com respeito a θ inclui outro factor, chamado factor de polarização de Lorentz e que não depende linearmente do ângulo de Bragg, compreenderemos que esse factor também poderá produzir perturbações na forma e posição dos picos. No entanto, o efeito global da dispersão e do factor de polarização de Lorentz é inferior ao que seria calculado separadamente para cada um deles.

2.3.4.4 Geometria de Bragg-Brentano: Efeito da Absorção

Já foi anteriormente mencionada a variação da intensidade com a espessura da amostra (ver secção 2.3.3.8 e equação (3.25)). Pode provar-se que o efeito da absorção na geometria de Bragg-Brentano é constante para todo 2θ , limitando-se a reduzir a intensidade teórica de um factor de 2μ (ver equação (3.25)). Estabelece-se, assim, uma espécie de princípio da conservação, de modo que, quando 2θ é pequeno, irradia-se uma superfície grande, embora o poder de penetração seja pequeno. Em contrapartida, para valores grandes de 2θ , a superfície irradiada diminui, embora aumente a penetração [52Gui]. Podemos dizer que o volume efectivo irradiado é independente de 2θ , o que implica uma constância do efeito de absorção.

Se recordarmos o efeito da aberração resultante da transparência da amostra, referido anteriormente, perceberemos que o comportamento “ideal” de um difractómetro virá favorecido quando a amostra é muito absorvente. Este é um dos factores (mas não o único) do escasso êxito da difractometria de raios X como método analítico no domínio dos compostos orgânicos.

2.3.5 EQUIPAMENTO UTILIZADO NOS ENSAIOS

O estudo das características estruturais das fases que constituem os sistemas Cu-Li-Mg e Cu-Zr foi levado a cabo, essencialmente, no *Instituto Pedro Nunes em Coimbra*, no *Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro* e na *Helsinki University of Technology*. Foram igualmente realizados alguns ensaios no *Instituto Geológico e Mineiro do Porto*, no *IFIMUP - Porto (Faculdade de Ciências da Universidade do Porto)* e

ainda no *Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra*; a interpretação dos resultados foi, em parte, efectuada utilizando o “software” deste último Departamento.

2.3.5.1 Características do difractómetro do Instituto Pedro Nunes

Alguns dos ensaios de difracção de raios X, à temperatura ambiente e a altas temperaturas, de amostras dos sistemas Cu-Li-Mg e Cu-Zr foram levados a cabo no Instituto Pedro Nunes, em Coimbra. Na Tabela 3.2 apresentam-se algumas das características fundamentais do equipamento quando se destina a ser utilizado à temperatura ambiente e a altas temperaturas.

Tabela 3.2 Características do difractómetro de raios X do Instituto Pedro Nunes (Coimbra)

<i>Temperatura ambiente</i>	
<i>Difractómetro de raios X</i>	<i>Philips</i>
<i>Modelo</i>	<i>X' Pert MPD</i>
<i>Configuração de focagem</i>	<i>Bragg-Brentano</i>
<i>Ânodo</i>	<i>Cobalto</i>
<i>Tensão</i>	<i>40 kV</i>
<i>Corrente</i>	<i>35 mA</i>
<i>Base de dados</i>	<i>JCPDS-IDD *</i>
<i>Câmara de alta temperatura</i>	
<i>Câmara de alta temperatura</i>	<i>Anton Paar da Paar Physica</i>
<i>Modelo</i>	<i>HTK 16</i>
<i>Filamento de aquecimento</i>	<i>Platina</i>
<i>Termopar</i>	<i>Pt - 10% Rh Pt</i>

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards

2.3.5.2 Características do difractómetro do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

Os ensaios de difracção de raios X, à temperatura ambiente, de amostras do sistema Cu-Zr foram, em parte, levados a cabo no Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro. Na Tabela 3.3 apresentam-se algumas das características fundamentais da aparelhagem utilizada.

Tabela 3.3 Características do difractómetro de raios X do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

<i>Temperatura ambiente</i>	
<i>Difractómetro de raios X</i>	<i>Ligaten</i>
<i>Modelo</i>	<i>Geigerflex D/max – C series</i>
<i>Configuração de focagem</i>	<i>Bragg-Brentano</i>
<i>Goniómetro de alta resolução (instalação vertical)</i>	<i>PMG-VM</i>
<i>Ampola</i>	<i>Cobre</i>
<i>Monocromador</i>	<i>Grafite</i>
<i>Filtro</i>	<i>Níquel</i>

2.3.5.3 Características do difractómetro da Helsinki University of Technology

Alguns dos ensaios de difracção de raios X, à temperatura ambiente, de amostras do sistema Cu-Li-Mg foram levados a cabo na Helsinki University of Technology; na Tabela 3.4 apresentam-se algumas das características fundamentais do equipamento utilizado.

Tabela 3.4 Características do difractómetro de raios X da Helsinki University of Technology

<i>Temperatura ambiente</i>	
<i>Difractómetro de raios X</i>	<i>Philips</i>
<i>Configuração de focagem</i>	<i>Bragg-Brentano</i>
<i>Ánodo</i>	<i>Cobre e Cobalto</i>
<i>Base de dados</i>	<i>JCPDS-IDD *</i>

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards

2.3.5.4 Características do difractómetro do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Alguns dos ensaios de difracção de raios X, à temperatura ambiente, de amostras do sistema Cu-Li-Mg foram levados a cabo no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra; na Tabela 3.5 apresentam-se algumas das características fundamentais do equipamento utilizado.

De realçar que este equipamento, específico para análise de amostras previamente reduzidas a pó, permite recolher todos os raios X difractados por uma amostra numa amplitude de 120° , podendo-se comparar o espectro obtido a um filme. No entanto, ao contrário dos sistemas que utilizam filmes, este difractómetro tem a vantagem de permitir observações extremamente rápidas (da ordem de minutos ou até mesmo de segundos), sendo, porém, habitual estender a recolha do espectro a várias horas.

Assim, atendendo a que, em relação ao sistema Cu-Li-Mg, se impunha o estudo cristalográfico, o mais detalhado possível, da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (ver secção 5.6), reduziu-se a pó a amostra que apresentava, de acordo com ensaios prévios em MEV/EDS, maior proporção desta fase e procedeu-se à sua análise neste difractómetro.

Tabela 3.5 Características do difractómetro de raios X do Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

<i>Temperatura ambiente</i>	
<i>Difractómetro de raios X</i>	<i>ENRAF NONIUS</i>
<i>Modelo</i>	<i>FR590</i>
<i>Configuração de focagem</i>	<i>Monocromador, constituído por um cristal curvo de quartzo; três janelas ("slits") para eliminação da radiação $\text{Cu K}_{\alpha 2}$ e a divergência do feixe; goniómetro porta-amostras (durante a recolha, o capilar é rodado de forma a evitar efeitos resultantes de uma possível orientação preferencial dos microcristais; "beam-stop"; detector</i>
<i>Ánodo</i>	<i>Cobre</i>
<i>Tensão</i>	<i>42 kV</i>
<i>Corrente</i>	<i>30 mA</i>
<i>Base de dados</i>	<i>JCPDS-IDD *</i>

* Joint Committee on Powder Diffraction Standards

2.3.6 INFORMAÇÃO CONTIDA NOS DIFRACTOGRAMAS

A medida dos fenómenos de difracção resultantes da interacção da matéria cristalina com os raios X constitui o chamado difractograma. Os difractogramas são uma representação da imagem da estrutura cristalina que se obtém no espaço recíproco e, portanto, contém toda a informação característica da estrutura da amostra em estudo.

A informação contida no difractograma depende do fenómeno de difracção em si e da natureza da amostra, mas, em geral, podem-se distinguir os seguintes tipos [97Mat]:

- *Estrutural*: é a informação básica do difractograma já que as posições e intensidades das reflexões dependem da estrutura das fases presentes na amostra. Permite-nos conhecer, para cada fase cristalina, os parâmetros da célula unitária, a simetria da estrutura, o conteúdo da célula unitária e a correspondente disposição dos átomos.
- *Ordem - desordem*: uma das características mais importantes da matéria cristalina é a ordem que apresenta, sendo a difracção o resultado dessa ordem. A desordem parcial dentro de uma estrutura manifesta-se de diferentes formas no difractograma. Assim, para uma dada composição química, a ocupação preferencial de certas posições por um determinado tipo de átomos pode afectar as intensidades das reflexões. Outro exemplo é o alargamento dos picos produzido pelos desvios do valor médio do espaço entre planos cristalográficos.
- *Qualitativa*: é a aplicação mais difundida e está baseada na informação estrutural do difractograma. Dado que cada substância cristalina tem uma estrutura única (parâmetros da rede e conteúdo da célula unitária característicos), o difractograma também é específico para essa substância. Esta particularidade pode ser utilizada para determinar, por comparação com o difractograma das substâncias puras, quais as fases presentes na amostra. Cabe destacar que este facto torna possível a identificação de estruturas polimórficas de uma mesma fase.
- *Quantitativa*: as intensidades das diferentes reflexões produzidas por uma fase dependem da sua estrutura (parâmetros da rede e composição). Numa mistura, estas

intensidades dependem, além do mais, da concentração da referida fase na amostra. Esta propriedade permite obter informações de índole quantitativa do difractograma.

- *Estrutura de agregados policristalinos*: o trabalho com amostras policristalinas permite obter informações sobre os monocristais que constituem a amostra e sua disposição. Nesse âmbito, de destacar:
 - *tamanho do monocristal ou “domínio coerente”*: o tamanho médio dos monocristais de uma fase numa dada direcção está directamente relacionado com a largura do pico da reflexão associada;
 - *textura e orientação preferencial*: em geral, os fenómenos de orientação preferencial traduzem-se, no difractograma, na modificação das intensidades relativas, aumentando umas e diminuindo outras. Este efeito está relacionado com a disposição da amostra e a orientação dos monocristais no seu interior. Quando se estuda a evolução da intensidade de uma reflexão em função da orientação da amostra, fala-se de análise de texturas, pelo que se descreve a disposição dos cristais dentro da amostra;
 - *tensões residuais*: mediante o estudo da variação de um espaçamento cristalográfico (d) em função da orientação da amostra (peças metálicas ou cerâmicas, etc.) podem-se determinar as tensões residuais resultantes, por exemplo, de deformações mecânicas ou de tratamentos térmicos.

Além do estudo destas amostras, típicas do método de difracção de pós (para amostras policristalinas), podem estudar-se, por recurso a técnicas análogas à difracção, substâncias amorfas, polímeros e, inclusivamente, líquidos (de referir que o estado amorfo pode ser responsável pelo aparecimento de “bossas” na linha de base). Estas medidas, denominadas de “dispersão”, fornecem informações sobre a ordem de curto alcance dentro dessas substâncias.

2.3.7 ANÁLISE DOS DADOS CONTIDOS NUM DIFRACTOGRAMA

A determinação de uma estrutura cristalina pode ser resumida na seguinte série de passos [97Lop]:

- *Indexação do difractograma.* Se não dispomos de nenhuns dados cristalográficos sobre a amostra, devemos, em primeiro lugar, realizar uma decomposição do difractograma para ajustar cada reflexão individual, o que se consegue indo buscar os picos de Bragg e integrando-os separadamente.

Para tal, é necessário definir o fundo, a posição do ponto máximo do pico, a sua largura quando a sua altura é metade da total e o tipo de função analítica que mais se ajusta à sua forma. Evidentemente que a eficiência deste método está claramente condicionada pela proximidade e sobreposição das reflexões. Desta maneira podemos obter a intensidade integrada, a posição e a largura a meia altura aproximadas de todas as linhas de difracção. O passo seguinte será indexar o difractograma para determinar os parâmetros da célula unitária e, uma vez conhecidos, examinar as extinções sistemáticas para identificar o grupo espacial ou, pelo menos, um número limitado de grupos espaciais possíveis. Todos estes passos podem resolver-se utilizando programas de indexação automática.

- *Determinação de intensidades integradas.* Uma vez conhecidos os parâmetros aproximados da célula unitária e o grupo espacial mais provável, pode obter-se um conjunto de intensidades integradas, mais preciso que o anterior, ajustando todo o perfil do difractograma mediante o que se denomina de refinamento do perfil ligado à célula.

Para tal, não é necessário nenhum modelo estrutural, mas somente o conhecimento dos parâmetros da rede, o grupo espacial e uma função para descrever a forma do perfil das linhas. Neste procedimento, as posições das linhas de difracção (e não as suas intensidades) estão restringidas pelos parâmetros da célula. As intensidades são variáveis e refinam-se juntamente com os parâmetros da função de resolução ou são calculadas por iteração. Desta maneira, obtemos uns parâmetros da célula refinados e umas intensidades integradas por cada linha hkl mais fidedignas que as iniciais.

- *Resolução da estrutura.* Quando dispomos de um conjunto fiável de reflexões hkl e as suas intensidades integradas, pode-se obter um modelo estrutural de partida (posições atómicas) empregando o princípio de Patterson ou os denominados Métodos Directos [87Che2]. Este passo apresenta bastantes inconvenientes devido fundamentalmente ao número tão limitado de factores de estrutura que podem obter-se do difractograma e, que, em alguns casos, podem ser mesmo erróneos.
- *Refinamento da estrutura.* Seguindo os métodos descritos anteriormente, pode propor-se um modelo inicial (parâmetros da célula, grupo espacial, posições atómicas, factores de ocupação, etc.) que pode ser utilizado para refinar os parâmetros instrumentais e estruturais.
O método de Rietveld [67Rie] e [69Rie] é um método de refinamento que emprega uma técnica de mínimos quadrados.

2.3.7.1 Informações sobre as estruturas cristalinas

Com base na equação (3.10), poder-se-á escrever:

$$\begin{aligned} \Phi = Q^2 &= \frac{(2\pi)^2}{d_{hkl}^2} = (h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*) \cdot (h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*) = \\ &= h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos\gamma^* + 2klb^* c^* \cos\alpha^* + 2hla^* c^* \cos\beta^* \end{aligned} \quad (3.28)$$

em que:

γ^* – ângulo definido pelos vectores \bar{a}^* e \bar{b}^* ;

α^* – ângulo definido pelos vectores \bar{b}^* e \bar{c}^* ;

β^* – ângulo definido pelos vectores \bar{a}^* e \bar{c}^* .

Perante um difractograma, que supomos (ou sabemos) relativo a uma única fase cristalina, põe-se o problema de encontrar os seus parâmetros da rede. O problema resolve-se se encontrarmos os seis números (ou menos quando a simetria é superior à triclinica) a^* , b^* ,

c^* , α^* , β^* , γ^* que satisfaçam a equação anterior para cada uma das reflexões observadas, com coeficientes inteiros h , k , l . Para tal, teremos que ter em conta as relações apresentadas na Tabela 3.6 e as relações de simetria para cada estrutura (ver secção 2.3.2).

A partir da equação (3.28), das relações da Tabela 3.6 e das relações de simetria para cada estrutura (ver secção 2.3.2), obtemos a relação entre a distância interplanar (d_{hkl}) e os parâmetros da rede que definem cada estrutura cristalina (ver Tabela 3.7).

A fim de obter os parâmetros da rede, há que assinalar os índices de Miller para cada reflexão, ou seja, há que indexar o difractograma. Deve referir-se que a solução não é única; encontrada uma solução adequada para o conjunto a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* , verifica-se que seria igualmente válido o conjunto a^*/n_a , b^*/n_b , c^*/n_c , α^* , β^* , γ^* , pelo que seriam utilizados os índices $n_a h$, $n_b k$, $n_c l$.

Tabela 3.6 Relações entre as dimensões das células directa e recíproca [97lg1]

<i>Parâmetros angulares</i>	
$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\text{sen} \beta \text{sen} \gamma}$	$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\text{sen} \beta^* \text{sen} \gamma^*}$
$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\text{sen} \gamma \text{sen} \alpha}$	$\cos \beta = \frac{\cos \gamma^* \cos \alpha^* - \cos \beta^*}{\text{sen} \gamma^* \text{sen} \alpha^*}$
$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\text{sen} \alpha \text{sen} \beta}$	$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\text{sen} \alpha^* \text{sen} \beta^*}$
<i>Parâmetros lineares</i>	
$a^* = \frac{(b \cdot c \cdot \text{sen} \alpha) 2\pi}{V}$	$a = \frac{(b^* \cdot c^* \cdot \text{sen} \alpha^*) 2\pi}{V^*}$
$b^* = \frac{(c \cdot a \cdot \text{sen} \beta) 2\pi}{V}$	$b = \frac{(c^* \cdot a^* \cdot \text{sen} \beta^*) 2\pi}{V^*}$
$c^* = \frac{(a \cdot b \cdot \text{sen} \gamma) 2\pi}{V}$	$c = \frac{(a^* \cdot b^* \cdot \text{sen} \gamma^*) 2\pi}{V^*}$
<i>Volume</i>	
$V^* = a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*}$	
$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$	
$V^* = \frac{(2\pi)^3}{V}$	

Atendendo a que o volume do paralelepípedo é dado por:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (3.29)$$

a célula directa teria os parâmetros $a_n, b_n, c_n, \alpha, \beta, \gamma$.

A análise dos dados recolhidos a partir de um difractograma pode ser efectuada, numa primeira fase, através dos métodos gráficos. Caso se pretenda uma análise mais cuidada, dever-se-ão utilizar os métodos analíticos.

Tabela 3.7 Distância interplanar (d_{hkl}) como função dos parâmetros da rede [52Gui]

Sistema cristalográfico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} =$
Cúbico	$= \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$
Tetragonal	$= \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômbico	$= \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$= \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$= \frac{1}{a^2} \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{1 + 2 \cos^3 \alpha - 3 \cos^2 \alpha}$
Monoclínico	$= \frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} - \frac{ahk \cos \gamma}{ab}}{\sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1^a \text{ equação})$ $= \frac{\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{ahl \cos \beta}{ac}}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} \quad (2^a \text{ equação})$
Triclínico	$= \frac{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} \sin^2 \gamma + \frac{2hk}{ab} (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} +$ $+ \frac{\frac{2kl}{bc} (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \frac{2lh}{ca} (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$

2.3.7.2 Métodos gráficos

2.3.7.2.1 Sistema cúbico

Para o sistema cúbico, ter-se-á:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Se representarmos d_{hkl} em abcissas e a em ordenadas, obteremos, para cada combinação dos índices de Miller, uma recta com declive $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. De notar que, ainda que a forma quadrática $h^2 + k^2 + l^2$ seja um número inteiro, nem todos os inteiros se podem expressar pela soma de três quadrados inteiros. Efectivamente, demonstra-se na Teoria Aditiva dos Números que os inteiros da forma $4^p(8n+7)$, com p e n inteiros, não podem decompor-se na soma de três quadrados. Os primeiros inteiros desse tipo são: 7, 15, 23, 28, 31, 39, 47, etc.

Para indexar os índices de um sistema cúbico, poder-se-ia marcar numa cartolina os d_{hkl} observados e mover-se a tira paralelamente a si mesma até se encontrar um valor da ordenada em que todas as marcas coincidissem com as linhas do diagrama. Ler-se-ia então em ordenadas o valor da constante a , e indexar-se-iam a cada reflexão observada os índices de Miller que corresponderiam à linha que coincide com os d_{hkl} observados [52Gui].

2.3.7.2.2 Sistemas tetragonal e hexagonal

No caso do sistema tetragonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \Leftrightarrow \frac{a^2}{d_{hkl}^2} = h^2 + k^2 + \frac{l^2}{\left(\frac{c}{a}\right)^2}$$

Tomando logaritmos, deduz-se:

$$2 \log d_{hkl} = 2 \log a - \log \left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2}{x^2} \right]$$

em que $x = c/a$.

No diagrama de Hull-Davey representa-se, em papel semilogarítmico de dois ciclos, $(h^2 + k^2) + l^2 / x^2$ em abcissas e, em ordenadas, representa-se x , em escala linear. Cada combinação dos índices de Miller origina uma curva diferente; nos casos em que $l = 0$, a curva é uma recta paralela ao eixo dos y [52Gui].

Constrói-se uma escala logarítmica utilizando os dois ciclos da escala do eixo das abcissas, e registam-se os valores por ordem decrescente. Sobre esta escala coloca-se uma tira de papel e nela marcam-se os logaritmos das distâncias interplanares observadas. Move-se a tira sobre o gráfico, mantendo-a paralela ao eixo das abcissas, até que todas as marcas coincidam com as curvas do gráfico. Lê-se então, em ordenadas, o valor de c/a e, seguidamente, os índices de cada reflexão responsáveis por cada curva que é coincidente com os logaritmos das distâncias interplanares observadas.

Para o sistema hexagonal, procede-se de um modo idêntico recorrendo à expressão:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

e constata-se que também se pode construir um gráfico de Hull-Davey em função de c/a .

Existem outros tipos de gráficos devidos a Bunn, Bjurström, Bond, Harrington, etc., praticamente em desuso hoje em dia uma vez que só se usam métodos analíticos. Os métodos gráficos nunca foram aplicados para a simetria ortorrômbica e de geometria inferior.

A utilização de métodos gráficos nunca é definitiva e o recurso aos métodos analíticos será sempre aconselhável. No entanto, decidiu-se expor os métodos geométricos já que é sempre interessante ter uma visão antecipada da solução, ou pelo menos do caminho a seguir para a encontrar; aliás, muitos dos métodos analíticos utilizam o método dos mínimos quadrados que, por sua vez, pode apresentar como soluções mínimos relativos e não absolutos que constituirão resultados unicamente com valor matemático. Cremos que não será adequado pegar nestes “softwares”, baseados nos métodos analíticos, e encará-los pura e simplesmente como “caixas negras”.

2.3.7.3 Métodos analíticos

2.3.7.3.1 Estratégias para obter uma solução

Devido ao facto de que, em geral, a solução não é única, todos os métodos analíticos são métodos de tentativa e erro; no decurso das provas vão sendo anotadas as soluções encontradas que satisfazem os requisitos de precisão previamente estabelecidos. Há métodos que procuram as soluções no espaço dos índices de Miller mas há outros que procuram soluções fazendo variar os parâmetros da célula unitária de forma sistemática.

Os diversos métodos podem também classificar-se de dedutivos ou exaustivos. Entendem-se por dedutivos aqueles métodos que tentam obter uma solução explorando coincidências e relações entre as reflexões observadas; são rápidos mas pouco rigorosos. Em contrapartida, os métodos exaustivos exploram sistematicamente o espaço das soluções, sacrificando a velocidade ao rigor.

2.3.7.3.2 Método de Runge-Ito-deWolff-Visser

Neste método [97Igl] não se fazem suposições de simetria mas apenas se tenta resolver o problema do sistema triclinico, o que é sempre possível.

Este procedimento consiste em supor que as três primeiras reflexões são os três pináculos principais 100, 010 e 001 (note-se que esta suposição pode ser falsa se entre as três primeiras reflexões observadas há uma que é a combinação linear das outras duas):

$$\Phi_1 = a^{*2}; \Phi_2 = b^{*2}; \Phi_3 = c^{*2} \quad (3.30)$$

Da definição de Φ (ver expressão (3.28)), deduz-se que $\Phi(\bar{h}_1 + \bar{h}_2) + \Phi(\bar{h}_1 - \bar{h}_2) = 2(\Phi(\bar{h}_1) + \Phi(\bar{h}_2))$, onde $\bar{h}_i = h_i \bar{a}^* + k_i \bar{b}^* + l_i \bar{c}^*$ e, em particular, $\Phi(h0l) + \Phi(h0\bar{l}) = 2(\Phi(h00) + \Phi(00l))$.

Por outro lado, visto que:

$$\begin{aligned} \Phi(h0l) &= \Phi(h00) + \Phi(00l) + 2hla^*c^* \cos\beta \\ \Phi(h0\bar{l}) &= \Phi(h00) + \Phi(00l) - 2hla^*c^* \cos\beta \end{aligned} \quad (3.31)$$

verifica-se que $\Phi(h0l) - \{\Phi(h00) + \Phi(00l)\} = \{\Phi(h00) + \Phi(h0l)\} - \Phi(h0\bar{l})$. Atendendo a que se conhece $\{\Phi(h00) + \Phi(00l)\}$, procuram-se dois valores para Φ que satisfaçam a relação anterior e que são designados $\Phi(h0l)$ e $\Phi(h0\bar{l})$. Assim:

$$\cos\beta^* = \frac{\Phi(h0l) - \Phi(h0\bar{l})}{4hla^*c^*} \quad (3.32)$$

Procede-se do mesmo modo para calcular α^* e γ^* , e, quando se têm todos os elementos da célula recíproca, podem-se gerar as distâncias interplanares, teoricamente possíveis, e comparar com a lista das distâncias interplanares observadas. É claro que, para que este método funcione, deve haver poucas extinções, de modo que, em geral, funcionará melhor em casos de baixa simetria. Em qualquer caso, se a simetria é grande, a célula que se obtém é uma primitiva e a relação com a célula convencional que exhibe a simetria verdadeira será, em geral, difícil de ver.

2.3.7.3.3 Método da permutação de índices

Este método [97Igl] consiste em assinalar valores de hkl a 6 Φ observadas (normalmente as seis primeiras) e resolver o sistema de seis equações a seis incógnitas resultante para obter os valores de a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^* . Posteriormente, tenta-se indexar com os valores obtidos todas as outras reflexões. Cada vez que se consegue essa indexação dentro dos limites de erro especificados, guarda-se a solução e procede-se à análise da seguinte. A solução final é escolhida tendo em conta a diferença entre o número de reflexões observadas e o número de reflexões indexadas.

É evidente que a indexação inicial não pode ser totalmente exhaustiva. Suponhamos, por exemplo, que inicialmente damos valores a h, k e l de -4 a $+5$. Então, os índices de cada uma das seis reflexões podem ser escolhidos entre 10^3 formas diferentes, e cada prova consiste em tomar uma amostra ordenada, sem repetição, de seis dessas mil possibilidades. Deduz-se que o número de provas a efectuar é da ordem de 10^{18} e, portanto, impossível ou difícil para um computador. Pode-se reduzir o número de provas a efectuar eliminando combinações impossíveis, tal como $\Phi(224) < \Phi(112)$, ou redundantes de acordo com a simetria, ou ainda as

que conduzam a valores do volume da célula unitária excessivamente grandes. O método de Taupin [97Igl] só faz este último tipo de eliminação, de modo que pode qualificar-se exaustivo (e portanto proibitivo para pequenas simetrias, e praticamente impossível para o sistema triclinico). Os logaritmos de Werner e de Kohlbeck & Horl são semiexaustivos uma vez que limitam ainda mais o campo de índices a testar [97Igl]. A estratégia do programa TREOR de Werner [97Igl], de grande popularidade, assenta numa série de restrições para cada estrutura cristalina.

2.3.7.3.4 Método dicotómico de Louër e Louër

É um método exaustivo de busca binária no espaço dos parâmetros, descrito inicialmente para o sistema ortorrômbico [72Lou]. Parte-se de valores iniciais arbitrários dos parâmetros a_0 , b_0 , c_0 , e estabelecem-se valores máximos a_m , b_m , c_m . Divide-se a diferença entre o valor inicial e o valor máximo de cada parâmetro em intervalos de comprimento p (de 0.5 Å para as arestas da célula). Desta forma descreve-se todo o espaço útil mediante intervalos do tipo:

$$\begin{aligned} & [a_0 + np, a_0 + (n+1)p] \\ & [b_0 + mp, b_0 + (m+1)p] \\ & [c_0 + tp, c_0 + (t+1)p] \end{aligned} \quad (3.33)$$

em que n , m e t são inteiros. Estes intervalos combinam-se três a três para formar domínios e, para cada domínio, verifica-se se, para cada Φ_i observada, é satisfeita a relação:

$$\Phi_-(hkl) - \Delta\Phi \leq \Phi_i \leq \Phi_+(hkl) + \Delta\Phi \quad (3.34)$$

onde $\Phi_-(hkl)$ e $\Phi_+(hkl)$ (com $\Phi_-(hkl) < \Phi_+(hkl)$) representam os valores calculados e $\Delta\Phi$ o erro de medida.

Há que testar índices de Miller unicamente até um certo valor máximo, definido por:

$$\frac{h_{\max}^2}{[a_0 + np]^2} \geq \Phi_n + \Delta\Phi \quad (3.35)$$

Expressões semelhantes são obtidas para k e l .

Uma vez que as reflexões de menor Φ são as mais exigentes, só se comprova completamente um domínio caso se possam indexar as cinco ou seis primeiras reflexões. Terminado este processo, examinam-se os domínios para os quais se verificam para todas as reflexões, as desigualdades do tipo da definida pela expressão (3.34). Divide-se por 2 cada intervalo (dicotomia), obtendo-se 8 subintervalos, que são testados de novo, guardando-se somente os que satisfazem todas as desigualdades. Repete-se o processo o número de vezes que se queira, obtendo-se no final todas as soluções possíveis que são coerentes com os dados dentro de uma dada precisão.

Este algoritmo (programa DICVOL91) [91Bou], estendido para os sistemas monoclinico e triclinico, também tem sido utilizado com êxito.

2.3.7.3.5 Discriminação das soluções

A experiência demonstra que não basta demonstrar um bom acordo entre os valores de d_{hkl} observados e os calculados para se estar razoavelmente seguro que a solução é a correcta. Tal resulta do facto de, por um lado, a distância interplanar não ser linear com respeito à grandeza observada (ângulo de Bragg) e, por outro lado, do facto de uma solução poder ser sempre melhorada mediante o incremento do volume da célula proposta.

Para resolver este problema [97Igl], define-se $\varepsilon_j = |\Phi_j^{\text{obs}} - \Phi_j^{\text{calc}}|$, donde se toma como Φ calculada a mais próxima (entre as possíveis) à Φ observada. Esta diferença não deve exceder a metade da distância entre as duas Φ calculadas entre as quais cai a Φ observada ($\delta_j = \Phi_{j+}^{\text{calc}} - \Phi_{j-}^{\text{calc}}$, onde $\Phi_{j-}^{\text{calc}} < \Phi_j^{\text{obs}} < \Phi_{j+}^{\text{calc}}$). Assim, uma solução será tanto mais fiável quanto maior for o quociente $\langle \delta \rangle / \langle \varepsilon \rangle$.

De notar que, para N linhas observadas (N_{obs}) e calculadas (N_{calc}) como possíveis no mesmo intervalo angular, verifica-se que:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\Phi_{\text{max}}^{\text{calc}}}{2N_{\text{calc}}} \frac{N_{\text{obs}}}{\sum \varepsilon} = \frac{\Phi_{\text{max}}^{\text{calc}}}{2N_{\text{calc}}} \langle \varepsilon \rangle \quad (3.36)$$

De registar igualmente que este índice corrige simultaneamente os dois efeitos assinalados: quanto mais próximos forem os valores de Φ observados e calculados, mais

pequenos serão os valores de ε , e mais pequeno o seu valor médio $\langle \varepsilon \rangle$, o que faz crescer o valor do índice. Por outro lado, quanto mais pequeno for o volume da célula solução, comparativamente a outras soluções possíveis que produzam valores parecidos de $\langle \varepsilon \rangle$, mais pequeno será N_{calc} e maior o valor do índice. Na prática usa-se como factor discriminante o índice de De Wolff [68Wol] ou figura de mérito M_n :

$$M_n = \frac{\Phi_n^{\text{obs}}}{2N_{\text{calc}} \langle \varepsilon \rangle} \quad (3.37)$$

em que n é o número de reflexões observadas. A fim de comparar diferentes casos, convém que n seja o mesmo, pelo que se costuma citar o valor de M_{20} . É impossível dar um valor deste índice que garanta que a solução encontrada seja a correcta. Contudo, são raras as soluções incorrectas para $M_{20} \geq 10$; as soluções de grande qualidade dão valores da ordem de 100.

Uma segunda figura de mérito (F_N) [79Smi], dependente da precisão das medidas dos máximos de difracção, é definida por:

$$F_N = \frac{1}{\langle \Delta 2\Phi \rangle} \times \frac{N_{\text{obs}}}{N_{\text{poss}}} \quad (3.38)$$

em que N_{poss} é o número de máximos de difracção possíveis até à N -ésima reflexão observada e $\langle \Delta 2\Phi \rangle$ a variação média entre os valores 2Φ calculados e observados. A figura de mérito F_N apresenta-se da forma seguinte:

$$F_N = \text{valor} (\langle \Delta 2\Phi \rangle, N_{\text{poss}}) \quad (3.39)$$

Em tudo o que foi dito subentendeu-se que o difractograma em estudo corresponde a uma única fase. Na prática, uma vez que se trata de uma amostra desconhecida, é impossível assegurar que não haverá pequenas quantidades de outras fases; a sua inclusão no processo de indexação põe em risco o seu êxito.

Uma vez que, normalmente, se terá à partida uma ideia aproximada da composição da fase desconhecida cujas constantes de rede se querem determinar, resulta extremamente útil

determinar a respectiva densidade com pelo menos três algarismos significativos porque, desta forma, poderá ser estabelecido um limite para o volume da célula unitária.

Existem métodos para estimar o volume da célula unitária, sendo o mais simples o método de Smith [97Igl]:

$$V = 13.39 d_{20}^3 \quad (3.40)$$

em que d_{20} é a distância interplanar da vigésima linha observada. Esta fórmula só é aplicável ao sistema triclinico. O valor obtido deve ser multiplicado por 1.5 e por 2.3 para células primitivas monoclinicas e ortorrômbicas, respectivamente.

2.4 RESISTIVIDADE ELÉCTRICA

2.4.1 INTRODUÇÃO

O estudo da resistividade eléctrica de ligas formadas por dois metais em que um constitui a base (neste caso, o Cu) e o outro está presente apenas em pequenas quantidades (neste caso, o Zr) torna-se um auxiliar do estudo da solubilidade do metal presente em reduzidas percentagens no metal base. Quando aquecemos a liga até à temperatura correspondente à curva de solubilidade (*solvus*) para uma dada concentração dos elementos presentes na liga, detectamos, a essa temperatura, anomalias na resistividade eléctrica (ρ) ou em $d\rho/dT$ associadas a uma reacção do tipo: $\alpha(s) + \beta(s) \leftrightarrow \alpha(s)$.

O estudo da resistividade eléctrica a baixas temperaturas tem por objectivo determinar as resistividades residuais e obter informações sobre o espectro de fonões neste sistema.

2.4.2 FONÕES DE REDE

Por analogia directa[†] ao que foi demonstrado na secção 2.3.3.5, podemos afirmar que se possuímos um espectrómetro de neutrões, que faça incidir um feixe de neutrões, de energia E e momento $\hbar\vec{k}$, sobre uma amostra cristalina, os neutrões difundidos por essa amostra terão uma energia E' e um momento $\hbar\vec{k}'$. Ocorrerá a difusão de um fonão coerente pela amostra quando:

$$E - E' = \pm h\nu(\vec{q}) = \pm \hbar\omega(\vec{q}) \quad (4.1)$$

e

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{Q} = 2\pi\vec{e} + \vec{q} \quad (4.2)$$

[†] A descrição da difracção de raios X, na secção 2.3, assenta no modelo da rede “estática” e, por isso, é equivalente à descrição da difusão elástica de um fonão “zero” que será apresentada nesta secção. Ou seja, quando não se assume a rede como rigidamente estática, é possível que os fotões de raios X, tal como os neutrões, sejam difundidos inelasticamente com a emissão/absorção de um ou mais fonões. No entanto, na difracção de raios X (em que as energias típicas postas em jogo são da ordem dos 10^3 eV), torna-se difícil resolver a diferença de energia devida à emissão/absorção de um fotão (da ordem de 10^{-3} eV). Assim, de um modo geral, calcula-se teoricamente a contribuição de fotões múltiplos e, em complemento, tem que se considerar o facto dos raios X interagirem fortemente com os electrões, ao contrário dos neutrões. Assim, haverá uma contribuição na intensidade devida aos electrões difundidos inelasticamente (efeito de *Compton* para a linha de base), que tem que ser igualmente considerada na difracção de raios X.

em que h é a constante de Planck, \vec{q} o vector de onda do fonão, $\nu(\vec{q})$ a frequência do fonão, $\hbar = (h/2\pi)$, $\omega(\vec{q}) = 2\pi\nu(\vec{q})$, \vec{e} um vector da rede recíproca, e o sinal $+$ ($-$) corresponde ao processo de perda (ganho) de energia relativo à criação (aniquilação) do fonão.

Se considerarmos que foram excitados mais do que um fonão, poderemos estabelecer a diferença de energia através da expressão:

$$\Delta E = n_{\vec{q}} \hbar \omega(\vec{q}) \quad (4.3)$$

em que $n_{\vec{q}}$ é o número de fonões (é, portanto um número natural que também pode tomar o valor zero) excitados, com vector de onda \vec{q} .

O fonão corresponde, na linguagem corpuscular, aos modos normais de uma rede cristalina harmónica (formada por N iões, em que N é o número de Avogadro) se a considerarmos como $3N$ osciladores independentes. A teoria corpuscular dos fonões de rede é análoga à teoria corpuscular da teoria electromagnética. Nesta teoria, as energias permitidas para um modo normal do campo de radiações são dadas por $(n + 1/2)\hbar\omega$.

Do mesmo modo, a contribuição para a energia total de um modo normal particular (s), com frequência angular $\omega_s(\vec{q})$, só pode apresentar o grupo discreto de valores:

$$(n_{\vec{q}s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{q}) \quad (4.4)$$

Assim, a energia total será apenas a soma das energias dos modos normais individuais [76Ash], ou seja:

$$E = \sum_{\vec{q}s} (n_{\vec{q}s} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{q}) \quad (4.5)$$

As grandezas termodinâmicas comuns de um sólido cristalino, tais como a energia interna, a pressão de equilíbrio, a capacidade calorífica, a expansão térmica, etc., podem ser calculadas a partir da expressão anterior, utilizando funções que relacionam a grandeza em questão com o somatório da energia [76Ash].

2.4.3 RESISTIVIDADE ELÉCTRICA DE UM METAL

A resistividade eléctrica de um metal puro é devida essencialmente à difusão dos electrões em consequência das vibrações da rede (resultantes da agitação térmica dos iões em torno das suas posições de equilíbrio). A dependência da resistividade eléctrica da temperatura, devido à difusão electrão - fonão, foi investigada profundamente [67Zim] e os resultados foram essencialmente analisados em termos da equação de Bloch-Grüneisen, baseada no modelo de Debye para o espectro dos fonões:

$$\rho(T) = A(T/\Theta)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5}{[(e^x - 1)(1 - e^{-x})]} dx \quad (4.6)$$

na qual Θ representa a temperatura de Debye [76Ash], A a constante que envolve a constante de acoplamento para a difusão do electrão – fonão e T a temperatura absoluta da amostra. Os resultados experimentais estão geralmente de acordo com a equação (4.6), após escolha adequada da temperatura de Debye (Θ) para cada metal. Efectivamente, para todos os metais (ver Fig. 4.1), verifica-se que, para altas temperaturas ($T \gg \Theta$), $\rho \propto T$ e, para baixas temperaturas, ($T \ll \Theta$), $\rho \propto T^5$, o que está de acordo com a equação 4.6. Para $T \ll \Theta$, uma parte relevante do espectro de fonões corresponde a fonões de grande comprimento de onda (que seguem, portanto, muito aproximadamente o modelo de Debye), enquanto que, para $T \gg \Theta$, os efeitos da quantização passam a ser irrelevantes e o comportamento clássico resulta em $\rho \propto T$.

De realçar, no entanto, que o modelo contém algumas discrepâncias fundamentais. Na verdade [83Ama]:

- os valores de Θ , obtidos a partir dos ajustes dos resultados experimentais à equação (4.6), não coincidem com os valores de Θ resultantes da determinação de calor específico;
- se impusermos uma concordância exacta entre ρ calculado e ρ experimental para diversas temperaturas, obtêm-se valores ligeiramente diferentes de Θ para cada temperatura.

A melhor maneira de evidenciar tais discrepâncias consiste na medida directa da derivada da resistividade em ordem à temperatura ($d\rho/dT$) que é uma grandeza mais sensível às propriedades do espectro de fonões que ρ .

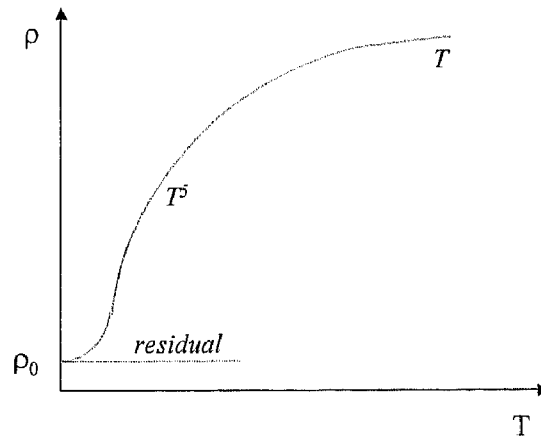


Figura 4.1 Representação gráfica de uma curva típica da resistividade em função da temperatura de um metal.

2.4.3.1 Resistividade residual de ligas metálicas

Ainda que a difusão da rede seja a fonte fundamental da resistividade eléctrica presente em elementos puros, a teoria subjacente à resistividade residual (ρ_0) é simples e dependente da adição de outros elementos [36Mot]. Assim, se o objectivo é estudar o efeito da adição de um dado elemento numa matriz constituída por um metal puro, importa ter em atenção os efeitos provocados no valor da resistividade residual (ρ_0).

Apresentam-se de seguida as leis físicas pelas quais se rege a resistividade eléctrica em soluções sólidas metálicas.

2.4.3.1.1 Regra de Matthiessen

A resistividade de uma liga binária em que um dos elementos está presente em teores significativamente reduzidos, podendo mesmo ser considerado uma impureza, é definida pela expressão [862Mat]:

$$\rho = \rho_L(T) + \rho_0(x) \quad (4.7)$$

em que $\rho_L(T)$ é uma função da temperatura e representa a resistividade de um metal “ideal”, enquanto que $\rho_0(x)$ é independente da temperatura e é uma função do tipo e da concentração (x) da impureza.

Outra maneira de expor a mesma conclusão é afirmar que $d\rho/dT$ é independente da concentração da impureza. Ou seja, estamos a assumir que a difusão dos electrões resulta da soma dos efeitos produzidos pelas impurezas e pelas ondas, devidas à rede, se estes actuarem independentemente. Ainda que tal seja aproximadamente verdadeiro (especialmente a altas temperaturas), não há nenhuma razão para fazer crer que tal seja exacto. De qualquer modo, a concentração das impurezas não deve ser tão elevada que faça modificar as constantes da rede, as propriedades elásticas ou a estrutura electrónica do sólido. Na prática, a lei é quase sempre assumida como um princípio, sendo os desvios observados atribuídos precisamente às tais modificações das propriedades da matriz metálica [67Zim].

2.4.3.1.2 Regra de Nordheim

A resistividade residual de uma liga binária, com uma composição correspondente às fracções molares dos elementos A e B de $x_A = x$ e $x_B = (1 - x)$, respectivamente, varia segundo uma lei do tipo [31Nor]:

$$\rho_0 \propto x(1 - x) \quad (4.8)$$

Um exemplo deste tipo de comportamento, com ρ_0 a descrever uma parábola invertida, é apresentado na Fig. 4.2.

De uma maneira geral, esta lei é observada, especialmente quando o sistema permite uma transição gradual das propriedades básicas da fase sólida A puro para a fase sólida B puro. No entanto, registam-se por vezes desvios significativos a esta regra, tal como no caso em que metais de transição formam ligas com metais nobres.

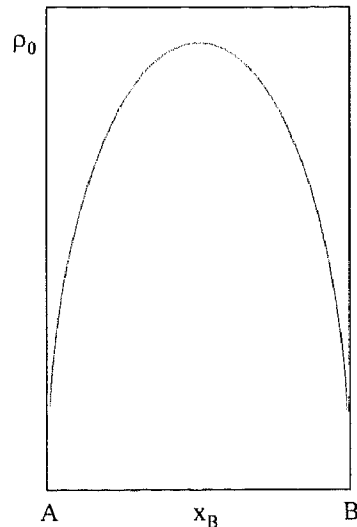


Figura 4.2 Representação gráfica de ρ_0 de uma liga binária desordenada que ilustra a regra de Nordheim [67Zim].

2.4.3.1.3 Regra de Norbury

A regra de Norbury [21Nor] estabelece que a resistividade extra devida à presença das impurezas ($\Delta\rho$) aumenta com a diferença de valências entre o solvente e o soluto, isto é, o poder difusor de um átomo de impureza depende do seu afastamento, em termos de linhas da Tabela Periódica, ao metal de base.

2.4.3.1.4 Regra de Linde

A regra de Linde [31Lin] e [32Lin] concretiza a regra de Norbury: a resistividade residual é proporcional ao quadrado da diferença entre valências (ΔZ).

$$\Delta\rho = a + b\Delta Z^2 \quad (4.9)$$

em que os coeficientes a e b são constantes para um dado metal que constitui o solvente e para uma dada linha da Tabela Periódica.

2.4.3.1.5 Efeito de Friedel

A regra de Linde só satisfaz para elementos que, na Tabela Periódica, se situam à direita do Cu. Quando se entra nos elementos de transição, o comportamento de $\Delta\rho$ torna-se mais complexo. Para estes casos, a forma geral da curva foi descrita por Friedel [56Fri] em função da difusão de ressonância dos electrões de condução por níveis atómicos d perto da superfície de Fermi.

2.4.3.2 Resistividade a altas temperaturas

Tal como já referido na introdução, a resistividade a altas temperaturas teve, no nosso caso, o objectivo de determinar com precisão a linha de *solvus* para a zona mais rica em Cu do sistema Cu-Zr.

Uma vez que a linha de *solvus* corresponde à reacção do tipo $\alpha(s) + \beta(s) \leftrightarrow \alpha(s)$, serão de esperar algumas anomalias na resistividade eléctrica (ρ) ou em $d\rho/dT$ associadas à reacção, à temperatura a que esta ocorre. Estas anomalias são facilmente compreensíveis se tivermos em conta que, antes da reacção ocorrer, temos uma liga bifásica (com uma determinada estrutura cristalina) que, para cada temperatura, terá uma resistividade característica, para passarmos a ter uma liga monofásica que terá, certamente, uma resistividade característica diferente da liga bifásica anterior uma vez que a estrutura cristalina também é diferente.

2.4.4 APARELHAGEM UTILIZADA NA MEDIÇÃO DA RESISTIVIDADE

A resistividade eléctrica a baixas temperaturas foi medida usando a técnica dos quatro condutores (dois para a corrente e dois para a tensão) [85Mor] em corrente contínua. Deste modo, as medidas são praticamente independentes dos valores da resistência dos contactos e dos fios de ligação (ver Fig. 4.3).

Por sua vez, a resistividade eléctrica a altas temperaturas foi medida utilizando o mesmo método dos quatro condutores, mas por aplicação de corrente alternada [85Mor]. A utilização da corrente alternada teve por objectivo evitar os efeitos termoelectrónicos que, às temperaturas em questão, teriam grande influência sobre as medições efectuadas.

Utilizou-se um método quase-estático na medida de ρ e de dp/dT com o objectivo de minimizar problemas de estabilidade da corrente que percorre a amostra, que podem ser devidos aos zeros do aparelho de medida, à temperatura de referência do termopar ou ainda às forças electromotrices parasitas [85Mor]. Neste método, a temperatura varia continuamente, registando-se os acréscimos correspondentes das tensões na amostra e no termopar.

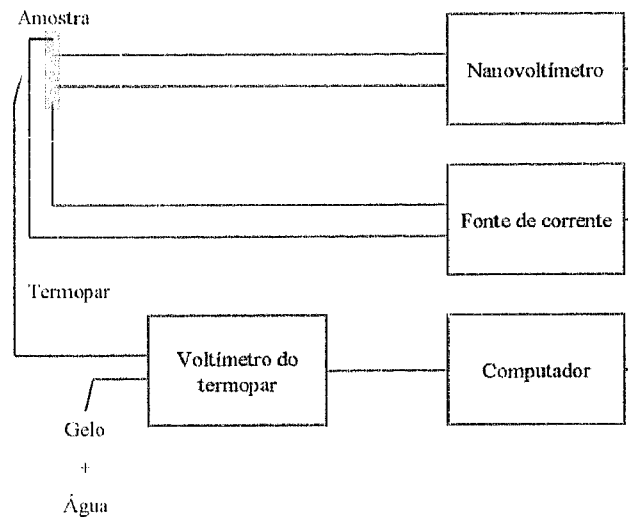


Figura 4.3 Representação esquemática da montagem utilizada na medição da resistividade eléctrica [97Alm].

A taxa de variação da temperatura da amostra deverá ser elevada para minimizar as causas de erro anteriormente referidas. No entanto, taxas elevadas originam gradientes de temperatura significativos ao longo dos fios para medição da tensão e da própria amostra que são responsáveis pelo aparecimento de tensões termoeléctricas (efeito Seebeck) espúrias [85Mor]. Um outro inconveniente resulta do facto dos tempos de relaxação da amostra e do termómetro não serem iguais.

Para além disso, uma taxa elevada não permitirá que a amostra atinja um estado próximo do equilíbrio para cada nível de temperatura, o que é particularmente importante junto dos pontos críticos [85Mor].

2.4.4.1 Medição da temperatura

A temperatura da amostra é medida recorrendo a um termopar AuFe0.07% - Cromel em que a junta quente se encontra fixada ao porta amostras e a junta fria mergulhada em gelo fundente. Este termopar encontra-se por sua vez ligado a um multímetro *Solartron*.

Este multímetro permite medir a tensão no termopar com uma resolução de 10 nV na escala mais sensível, o que equivale a uma resolução, em termos de temperatura, da ordem de 10^{-3} K. A conversão das leituras do multímetro é feita em tempo real pelo computador, usando um polinómio de calibração obtido a partir dos pontos $T \rightarrow V_{\text{termopar}}$ previamente medidos para o termopar utilizado, quando comparados com as leituras de um termómetro calibrado [97Alm].

O polinómio de calibração foi escolhido a partir do melhor ajuste em toda a gama de temperaturas dos ensaios, tanto em relação à curva da temperatura em função da tensão do termopar, como também em relação à curva da derivada dessa tensão em ordem à temperatura [97Alm].

2.4.4.2 Corrente de alimentação da amostra

A corrente de alimentação da amostra provém de uma fonte de corrente *Time Electronics 9181* que permite fixar digitalmente correntes desde 1 μA até 1 A. Esta fonte tem uma resolução de 1 parte em 10^5 e pode ser controlada por computador.

2.4.4.3 Medição da tensão na amostra

Para medir a tensão na amostra são utilizados nanovoltímetros Keithley 181 ou 182 que permitem medir tensões com resolução da ordem de $\sim 0,5$ ppm na escala máxima.

2.4.4.4 Cálculo da resistividade da amostra e da incerteza associada às medidas

A resistividade eléctrica da amostra é calculada a partir da expressão:

$$\rho = \frac{f}{I_0} V \quad (4.10)$$

em que f representa o factor de forma ($f = l/S$, sendo l a distância entre os contactos que permitem medir a tensão (V) e S a secção recta da amostra) e I_0 a corrente que percorre a amostra (ver Fig. 4.4).

Diferenciando esta expressão, admitindo f constante, ter-se-á:

$$\Delta\rho = \frac{f}{I_0} \Delta V - \frac{f}{I_0^2} V \Delta I_0 \quad (4.11)$$

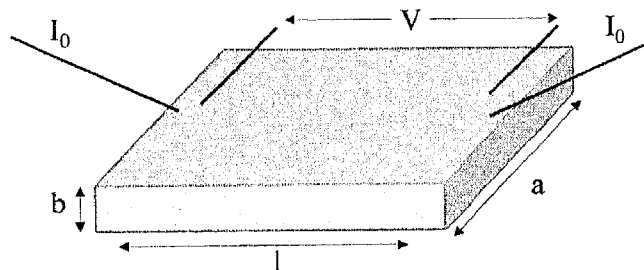


Figura 4.4 Representação esquemática de uma amostra, com os contactos devidamente colocados (preparada para a medição da resistividade).

O valor experimental de $\Delta\rho$ é dado por:

$$\Delta\rho_{\text{exp}} = \frac{f}{I_0} \Delta V_{\text{exp}} \quad (4.12)$$

em que:

$$\Delta V_{\text{exp}} = \Delta V + \delta(\Delta V) \quad (4.13)$$

representando $\delta(\Delta V)$ o erro em ΔV . Assim:

$$\Delta\rho_{\text{exp}} = \frac{f}{I_0} \Delta V + \frac{f}{I_0} \delta(\Delta V) \quad (4.14)$$

Atendendo a que:

$$\Delta\rho_{\text{exp}} = \Delta\rho + \delta(\Delta\rho) \quad (4.15)$$

ter-se-á:

$$\delta(\Delta\rho) = \frac{f}{I_0} \delta(\Delta V) + \frac{f}{I_0^2} V \Delta I_0 \quad (4.16)$$

A incerteza relativa em $\Delta\rho$ será dada por:

$$\frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} = \frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho_{\text{exp}} - \delta(\Delta\rho)} \cong \frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho_{\text{exp}}} \left[1 + \frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho_{\text{exp}}} \right] \quad (4.17)$$

A quantidade $\delta(\Delta\rho)/\Delta\rho_{\text{exp}}$ é muito menor que 1 e, conseqüentemente:

$$\frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} \cong \frac{\delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho_{\text{exp}}} \quad (4.18)$$

Assim:

$$\frac{\delta(\Delta\rho)}{\rho} \cong \frac{f}{I_0} \frac{1}{\Delta\rho_{\text{exp}}} \delta(V) + \frac{f}{I_0} \frac{1}{\Delta\rho_{\text{exp}}} V \frac{\Delta I_0}{I_0} \quad (4.19)$$

Resumindo, as equações (4.16) e (4.19) dão-nos, respectivamente, os erros absoluto e relativo de $\Delta\rho$, admitindo que o factor de forma é conhecido com exactidão [85Mor].

2.5 CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

2.5.1 OUTROS EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS UTILIZADOS

Além das quatro técnicas anteriormente descritas com maior detalhe por serem consideradas de grande relevância para o estudo, impõe-se fazer uma breve alusão a outras que também foram imprescindíveis para a prossecução do trabalho.

2.5.1.1 *Elaboração das ligas do sistema Cu-Zr*

A elaboração das ligas do sistema Cu-Zr foi efectuada num forno de fusão a arco, *Edmund Bühler arc melting D7400*.

O forno está equipado com sistema de vácuo que permite efectuar a fusão das amostras sob vácuo primário ou atmosfera controlada.

As amostras a fundir são colocadas no interior de pequenas cavidades existentes numa platina de cobre electrolítico, refrigerada a água. A platina apresenta sete cavidades: quatro com um volume útil de 2 cm³, duas com um volume útil de 3.5 cm³ e, finalmente, uma com um volume útil de cerca de 16 cm³.

A fusão das amostras processa-se através do calor desenvolvido por um arco eléctrico que se escorva através de um eléctrodo em liga de tungsténio ao tório (2% Th). Esse eléctrodo é suportado por um braço mecânico articulável que permite não só direccionar o arco para uma das cavidades como também regular a sua profundidade. A alimentação eléctrica do eléctrodo é assegurada por um transformador de corrente contínua que permite débitos de corrente até 400 A.

As ligas foram preparadas a partir de cobre electrolítico, sob a forma de limalha, e zircónio de elevada pureza (Zr > 99.8%), sob a forma de chapa. Após pesagem dos componentes, procedia-se à sua compactação em prensa hidráulica, com recurso a uma matriz em aço, procurando-se deste modo evitar perdas resultantes da potencial projecção dos pedaços de metal mais pequenos em consequência do arco eléctrico formado.

Finalmente, de referir que todas as amostras foram submetidas a refusão de modo a assegurar elevada homogeneidade; posteriormente, foram recozidas (ver secção 2.5.1.3).

2.5.1.2 Análise química das amostras

As amostras dos sistemas Cu-Zr e Cu-Li-Mg foram analisadas de modo a comprovar a sua composição química, tendo-se recorrido essencialmente à espectrofotometria de absorção atómica e à espectrometria de fluorescência de raios X.

2.5.1.2.1 Espectrofotometria de absorção atómica

Na espectrofotometria de absorção atómica, a amostra em análise, sob a forma de solução, é conduzida à chama em pequenas gotículas e em condições bem determinadas. Recorre-se então a uma fonte de luz que emite numa faixa espectral estreita, com energia característica, para promover a excitação dos átomos livres que compõem a chama.

Um fototubo e dispositivo adequado ou amplificador electrónico medem a intensidade da radiação isolada que será função do decréscimo de energia observado.

A absorção é proporcional à concentração do elemento em análise, ou seja do número de átomos livres desse elemento uma vez que a lei de Lambert-Beer (ver equação (3.25) da secção 2.3.3.8) poderá ser expressa pela fórmula:

$$\log \frac{I_0}{I} = k.c.t$$

em que c representa a concentração do elemento na amostra e k uma constante determinada experimentalmente.

Para as análises efectuadas, recorreu-se a um espectrofotómetro de absorção atómica *GBC 904 Flame AA*.

2.5.1.2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X

O método de análise por espectrometria de fluorescência de raios X é semelhante ao da espectrofotometria de absorção atómica uma vez que os átomos livres são excitados por uma radiação característica. No entanto, o detector é colocado de modo a formar determinados

ângulos com a fonte de radiação para que a fluorescência seja observada (os átomos libertam energia característica quando passam de um estado de maior energia para um de energia inferior).

Dois tipos de fluorescência são comumente observados [52Gui]:

- a radiação emitida tem o mesmo comprimento de onda que a radiação de excitação (fluorescência de ressonância);
- a radiação emitida tem um comprimento de onda diferente da radiação de excitação (a perda de energia ocorre em dois ou mais passos).

Finalmente, de referir que a espectrometria de fluorescência de raios X permite a análise simultânea de vários elementos.

No estudo desenvolvido, recorreu-se a um aparelho *Philips X – UNIC II*.

2.5.1.3 Tratamento térmico das amostras

Os tratamentos térmicos das amostras dos sistemas Cu-Zr e Cu-Li-Mg foram efectuados num forno vertical de radiação, *Radiant Energy Research Inc.*, de baixa inércia térmica e com câmara elíptica; o forno permite operar sob vácuo primário ou atmosfera controlada.

O forno dispõe de um sistema de arrefecimento exterior, por ar comprimido, que permite obter velocidades de arrefecimento elevadas. Como complemento deste sistema de refrigeração, equipou-se o forno com um sistema de arrefecimento interior. Para tal, concebeu-se um sistema de “flautas” que permite proceder à insuflação de um gás no interior do tubo de quartzo que constitui basicamente a câmara do forno.

Nos tratamentos efectuados, as amostras eram introduzidas num cadinho de alumina (em alguns dos tratamentos, recorreu-se a um cadinho de aço inoxidável) que, por sua vez, era colocado na zona central do sistema de “flautas” anteriormente referido. Seguidamente, procedia-se à introdução de um termopar no interior do cadinho que permitia não só acompanhar a evolução da temperatura da amostra como também controlar o ciclo de aquecimento/arrefecimento previamente introduzido no controlador acoplado ao forno. Após o fecho da câmara, e face à elevada reactividade apresentada pelas amostras, promovia-se o vácuo no seu interior, seguindo-se a purga com um gás inerte (normalmente argón).

Restabelecia-se o vácuo e, finalmente, a purga da câmara com gás inerte, mantendo-se um caudal constante de gás até ao final do tratamento.

No caso do arrefecimento rápido das amostras após patamar isotérmico, activava-se o sistema de refrigeração exterior e, simultaneamente, aumentava-se o débito de gás inerte no interior da câmara.

Tal como referido, utilizou-se essencialmente árgon como gás inerte. No entanto, para o arrefecimento rápido de algumas amostras, decidimos recorrer ao hélio a fim de obter arrefecimentos mais enérgicos face à elevada condutibilidade térmica apresentada por aquele gás.

2.5.1.4 Preparação metalográfica das amostras

Utilizaram-se basicamente as técnicas metalográficas correntes. No entanto, na preparação metalográfica das amostras do sistema Cu-Li-Mg, foram tomadas algumas providências devido ao facto dessas amostras serem excessivamente reactivas. Assim:

- as amostras foram montadas em resina de endurecimento lento uma vez que reagiam com a resina de endurecimento rápido;
- as amostras foram polidas a seco ou utilizando petróleo como lubrificante;
- as amostras foram sempre limpas por ultra-sons, no seio de etanol absoluto;
- as amostras foram sempre submetidas a um polimento final imediatamente antes da sua observação ao microscópio;
- as amostras foram mantidas imersas em óleo ou em petróleo de elevada pureza sempre que não estavam a ser utilizadas.

2.5.2 CONCLUSÕES

A utilização das técnicas anteriormente descritas propiciou uma experiência enriquecedora não só no que concerne as características intrínsecas da técnica [97Bra], experiência que se reveste de grande utilidade para trabalhos futuros, como também a sua

aplicação aos sistemas em estudo. Estes sistemas exigiram muitas vezes um cuidado especial na elaboração e manipulação das ligas atendendo às suas “idiossincrasias” (com especial destaque para a forte tendência para a oxidação) o que implicou um estudo mais aprofundado para uma programação mais cuidada do trabalho experimental.

Capítulo 3

Capítulo 3

3. MODELIZAÇÃO TERMÓDINÂMICA

3.1 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA MODELIZAÇÃO TERMODINÂMICA

3.1.1 INTRODUÇÃO

No seguimento de um estudo experimental exaustivo, surge quase sempre a necessidade de estabelecer-se uma comparação entre os resultados obtidos e os estudos teóricos o que proporcionará uma confirmação do estudo desenvolvido e algumas pistas para os estudos a desenvolver.

No nosso caso, como o principal objectivo do estudo era a modelização termodinâmica do sistema Al-Li-Cu-Mg-Zr, impunha-se um apetrechamento com as ferramentas termodinâmicas indispensáveis e com um “software” que nos permitisse fazer a articulação entre os dados experimentais obtidos e as equações respeitantes à energia de Gibbs das diferentes fases em equilíbrio com vista à obtenção do diagrama de fases correspondente.

Os modelos utilizados para descrever as fases presentes no diagrama serão referidos e explicados ao longo deste capítulo.

Para a modelização termodinâmica recorreu-se ao “software” *Thermo-Calc* [85Sun]. Os princípios básicos de funcionamento deste “software”, bem como a sua estrutura, serão igualmente mencionados e desenvolvidos neste capítulo.

3.1.2 ELEMENTOS PUROS

Para um dado elemento, é necessário proceder à descrição das funções termodinâmicas de cada uma das fases em que esse elemento está presente.

Para este estudo, os parâmetros que representam as funções termodinâmicas dos sistemas unários, estáveis ou metastáveis, estão definidos na STGE (*Scientific Group Thermodata Europe*). Essas funções são descritas por Dinsdale [91Din] sob a forma:

$${}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) \quad (1.1)$$

em que ${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T)$ representa a entalpia livre molar (energia de Gibbs) do elemento i na fase φ , à temperatura T , e ${}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})$ a entalpia do elemento i referida ao seu estado SER, à temperatura de 298.15 K. O estado SER (*Stable Element Reference*) corresponde à estrutura estável do elemento i , à temperatura de 298.15 K e para uma pressão de 10^5 Pa.

A variação do termo ${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})$ em função da temperatura exprime-se por [91Din]:

$${}^{\circ}G_i^{\varphi}(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = a + bT + cT \ln(T) + \sum_2^n d_n T^n \quad (1.2)$$

com:

$$S = -b - c - c \ln(T) - \sum_2^n n d_n T^{n-1} \quad (1.3)$$

$$H = a - cT - \sum_2^n (n-1) d_n T^n \quad (1.4)$$

$$C_p = -c - \sum_2^n n(n-1) d_n T^{n-1} \quad (1.5)$$

em que n representa um número inteiro, positivo ou negativo.

$${}^{\dagger} G = H - TS$$

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + PdV + VdP$$

$$Q = U + W \Rightarrow \delta Q = dU + PdV$$

$$dG = \delta Q + VdP - TdS - SdT \Rightarrow dG = VdP - SdT \quad (\text{sendo } dS = \delta Q/T)$$

Para $P = \text{constante}$

$$dG = -SdT \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{dS}{dT} \quad (\text{sendo, } \delta Q = C_p dT \Rightarrow C_p dT/T = dS \Rightarrow \frac{dS}{dT} = \frac{C_p}{T})$$

ter-se-á:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_p}{T}$$

G – entalpia livre (energia de Gibbs)

U – energia interna

C_p – capacidade calorífica ($P = \text{const.}$)

H – entalpia

P – pressão

W – trabalho

S – entropia

V – volume

T – temperatura absoluta

Q – calor

Para representar estes termos numa dada gama de temperaturas, é muitas vezes necessário definir, para cada elemento, vários intervalos de temperatura correspondentes a valores diferentes para os coeficientes a , b , c , d_n (n é um número inteiro que toma valores típicos iguais a 2, 3 e -1). Para certos elementos, terá que definir-se igualmente a variação da entalpia livre com a pressão.

A capacidade calorífica do elemento i (C_p) está relacionada com a sua entalpia livre segundo a expressão:

$$\frac{\partial^2 [{}^{\circ}G_i^{\phi}(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})]}{\partial T^2} = -\frac{C_p}{T} \quad (1.6)$$

3.1.3 COMPOSTOS ESTEQUIOMÉTRICOS

A entalpia livre molar dos compostos estequiométricos depende apenas da temperatura, sendo definida por [94COS]:

$${}^{\circ}G_{\text{comp}}(T) - {}^{\circ}H_{\text{comp}}^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = f(T) \quad (1.7)$$

com:

$${}^{\circ}H_{\text{comp}}^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = \sum_i a_i {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) \quad (1.8)$$

em que a_i representa o número de átomos do elemento i numa mole de composto. Por sua vez, ${}^{\circ}H_{\text{comp}}^{\text{SER}}(298.15\text{K})$ refere-se à entalpia da mistura (mecânica), a 298.15 K, dos elementos puros, no seu estado SER, com a composição do composto em questão.

De uma maneira geral, a entalpia livre molar de tais compostos é definida pela expressão [94COS]:

$${}^{\circ}G_{\text{comp}}(T) = a + bT + \sum_i a_i G_i^{\phi_i}(T) \quad (1.9)$$

O termo $a + bT$ representa, então, a energia de Gibbs de formação do composto a partir dos elementos puros considerados no seu estado φ_i . Os estados φ_i podem ser relativos a uma dada fase, idêntica para todos os elementos, ou ao estado SER de cada um desses elementos.

A expressão (1.9) apresenta vantagens nos casos em que não se dispõem de dados experimentais sobre a capacidade calorífica do composto em questão pelo que essa grandeza termodinâmica é obtida simplesmente a partir da soma ponderada das capacidades caloríficas dos elementos puros.

No entanto, como a capacidade calorífica do composto está associada à sua energia de Gibbs através da relação (1.6), os valores experimentais de C_p podem igualmente ser utilizados nos processos de optimização, exprimindo a energia de Gibbs através de [94COS]:

$${}^{\circ}G_{\text{comp}}(T) - {}^{\circ}H_{\text{comp}}^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = a + bT + cT \ln(T) + \dots \quad (1.10)$$

3.1.4 SOLUÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO

3.1.4.1 Sistemas binários

Consideremos uma solução de substituição φ do sistema A-B. Seja x_i^{φ} a fracção molar do elemento i nessa fase. A energia de Gibbs molar relativa a essa fase (G_m^{φ}) será definida pela expressão [98Sau]:

$$G_m^{\varphi} = {}^{\text{ref}}G^{\varphi} + {}^{\text{id}}G^{\varphi} + {}^{\text{ex}}G^{\varphi} \quad (1.11)$$

com:

$${}^{\text{ref}}G^{\varphi} = \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi} {}^{\circ}G_i^{\varphi} \quad (1.12)$$

$${}^{\text{id}}G^{\varphi} = RT \sum_{i=A,B} x_i^{\varphi} \ln(x_i^{\varphi}) \quad (1.13)$$

$${}^{\text{ex}}G^{\varphi} = x_A^{\varphi} x_B^{\varphi} L_{A,B}^{\varphi} \quad (1.14)$$

A equação (1.12) define a entalpia livre de referência (${}^{\text{ref}}G^\phi$) como a soma das entalpias livres dos elementos puros na estrutura ϕ (${}^{\circ}G_i^\phi$), devidamente ponderadas em função da sua fracção molar. De facto, as entalpias livres dos elementos puros estão reportadas a ${}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})$ pelo que a equação (1.12) deverá vir expressa da seguinte maneira:

$${}^{\text{ref}}G^\phi - \sum_{i=A,B} x_i^\phi {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = \sum_{i=A,B} x_i^\phi ({}^{\circ}G_i^\phi - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K})) \quad (1.15)$$

Assim, a equação (1.8) virá:

$$G_m^\phi - \sum_{i=A,B} x_i^\phi {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = {}^{\text{ref}}G^\phi - \sum_{i=A,B} x_i^\phi {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) + {}^{\text{id}}G^\phi + {}^{\text{ex}}G^\phi \quad (1.16)$$

O termo ${}^{\text{id}}G^\phi$, definido pela equação (1.13), está associado à entropia configuracional de uma mistura aleatória dos elementos A e B, chamada mistura ideal (ver secção 3.1.5.3).

A equação (1.14) define a entalpia livre de excesso da solução (${}^{\text{ex}}G^\phi$). Por sua vez, o termo $L_{A,B}^\phi$ introduzido nesta equação traduz a interacção entre os átomos A e B na solução. No caso das soluções ditas estritamente regulares, $L_{A,B}^\phi$ não varia com a composição e pode ser relacionado com as energias de acoplamento A-A, B-B e A-B. Se for negativo, a mistura dos átomos A e B dará origem a uma solução estável (os átomos A e B têm tendência a atraírem-se), podendo conduzir a uma ordem. Se for positivo, os átomos A e B têm tendência a repelirem-se e a solução apresenta uma lacuna de miscibilidade numa dada gama de temperaturas. Finalmente, se $L_{A,B}^\phi$ for pequeno, registar-se-á uma tendência para a obtenção de uma mistura ideal.

Na maior parte dos casos, um termo de interacção perfeitamente independente da composição não permite tomar em linha de conta a informação contida nos dados experimentais. O termo $L_{A,B}^\phi$ vem normalmente expresso sob a forma de um polinómio de Redlich-Kister [48Red]:

$$L_{A,B}^\phi = \sum_v L_{A,B}^\phi (x_A^\phi - x_B^\phi)^v \quad (1.17)$$

Os parâmetros ${}^vL_{A,B}^\varphi$ variam com a temperatura segundo uma relação do tipo:

$${}^vL_{A,B}^\varphi = {}^vA_{A,B}^\varphi + {}^vB_{A,B}^\varphi T + \dots \quad (1.18)$$

3.1.4.2 Sistemas ternários

A energia de Gibbs molar da solução de substituição φ no ternário A-B-C é sempre definida a partir da expressão (1.11) [95Dup], com:

$${}^{\text{ref}}G^\varphi = \sum_{i=A,B,C} x_i^\varphi G_i^\varphi \quad (1.19)$$

$${}^{\text{id}}G^\varphi = RT \sum_{i=A,B,C} x_i^\varphi \ln(x_i^\varphi) \quad (1.20)$$

Poder-se-á recorrer a diferentes equações para estimar a contribuição dos dados termodinâmicos dos sistemas binários para a energia de Gibbs de excesso das soluções ternárias [60Koh], [65Too], [67Col] e [75Mug].

No estudo desenvolvido utilizamos o modelo de Muggianu [75Mug]:

$$\begin{aligned} {}^{\text{ex}}G^\varphi = & \frac{4x_A^\varphi x_B^\varphi}{(2x_A^\varphi + x_C^\varphi)(2x_B^\varphi + x_C^\varphi)} ({}^{\text{ex}}G_{AB}^\varphi)_{x_A^{(AB)}} + \frac{4x_A^\varphi x_C^\varphi}{(2x_A^\varphi + x_B^\varphi)(2x_C^\varphi + x_B^\varphi)} x \\ & x ({}^{\text{ex}}G_{AC}^\varphi)_{x_A^{(AC)}} + \frac{4x_B^\varphi x_C^\varphi}{(2x_B^\varphi + x_A^\varphi)(2x_C^\varphi + x_A^\varphi)} ({}^{\text{ex}}G_{BC}^\varphi)_{x_B^{(BC)}} \end{aligned} \quad (1.21)$$

com:

$$\begin{aligned} x_A^{(AB)} &= x_A^\varphi + \frac{x_C^\varphi}{2} \\ x_A^{(AC)} &= x_A^\varphi + \frac{x_B^\varphi}{2} \\ x_B^{(BC)} &= x_B^\varphi + \frac{x_A^\varphi}{2} \end{aligned} \quad (1.22)$$

em que $({}^{\text{ex}} G_{ij}^{\phi})_{x_i^{(ij)}}$ representa a energia de Gibbs de excesso da solução binária ϕ no sistema i-j, calculada para a composição binária definida pelo índice $x_i^{(ij)}$. Esta composição $x_i^{(ij)}$ é obtida projectando a composição da fase ternária ϕ segundo uma direcção perpendicular ao eixo que representa o binário i-j (ver Fig 1.1).

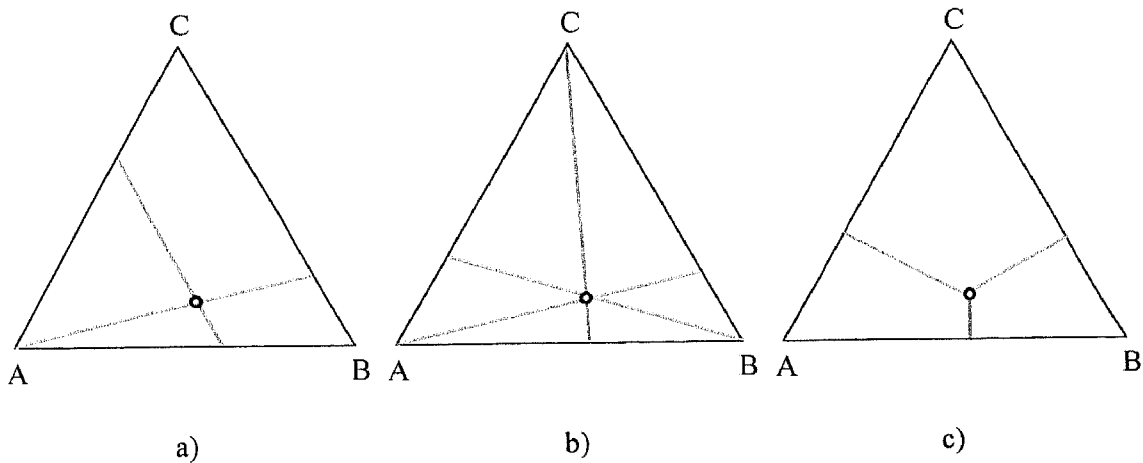


Figura 1.1 Construção geométrica dos modelos de:
a) Toop;
b) Kohler;
c) Muggianu.

Hillert [80 Hil] mostrou que, exprimindo as três entalpias livres de excesso segundo a equação (1.21), se pode introduzir a simplificação seguinte na expressão da entalpia livre de excesso (ver equação (1.14)):

$${}^{\text{ex}} G^{\phi} = x_A^{\phi} x_B^{\phi} L_{A,B}^{\phi} + x_A^{\phi} x_C^{\phi} L_{A,C}^{\phi} + x_B^{\phi} x_C^{\phi} L_{B,C}^{\phi} \quad (1.23)$$

De qualquer forma, a contribuição das interações binárias não é, em geral, suficiente para descrever o comportamento da energia de Gibbs de excesso de uma solução ternária. A introdução de um parâmetro de interacção ternária entre os elementos A, B e C ($L_{A,B,C}^{\phi}$) conduz finalmente à seguinte equação para a energia de Gibbs de excesso [95Dup]:

$${}^{\text{ex}} G^{\phi} = x_A^{\phi} x_B^{\phi} L_{A,B}^{\phi} + x_A^{\phi} x_C^{\phi} L_{A,C}^{\phi} + x_B^{\phi} x_C^{\phi} L_{B,C}^{\phi} + x_A^{\phi} x_B^{\phi} x_C^{\phi} L_{A,B,C}^{\phi} \quad (1.24)$$



Este termo de interacção ternária será função da composição da solução segundo uma equação do tipo:

$$L_{A,B,C}^{\phi} = {}^0L_{A,B,C}^{\phi} x_A^{\phi} + {}^1L_{A,B,C}^{\phi} x_B^{\phi} + {}^2L_{A,B,C}^{\phi} x_C^{\phi} \quad (1.25)$$

3.1.5 COMPOSTOS NÃO ESTEQUIOMÉTRICOS

Os diferentes elementos que constituem os compostos não estequiométricos adoptam preferencialmente posições cristalográficas diferentes. Será utilizado um modelo de sub-redes para descrever estes compostos. Este modelo, que permite descrever uma fase com várias sub-redes, foi desenvolvido por Temkin [45Tem] para as soluções iónicas e posteriormente estendido para soluções intersticiais por Hillert e Staffansson [70Hil] e, finalmente, generalizado por Sundman e Ågren [81Sun].

Estas sub-redes podem admitir diferentes espécies químicas, tais como iões, moléculas, átomos e lacunas, e a sua composição pode variar. Este modelo é normalmente aplicado a estruturas cristalinas, muito embora possa ser estendido a líquidos iónicos em que é considerada a mistura em sub-redes iónicas. O modelo é de natureza fenomenológica e não define, na sua formulação matemática geral, qualquer estrutura cristalina. É possível definir parâmetros internos que reflectem a estrutura das diferentes espécies cristalográficas; no entanto, tais condições devem ser formuladas externamente e impostas ao modelo. Do mesmo modo, dever-se-ão impor relações especiais caso o modelo seja aplicado na modelização de transformações ordem-desordem.

O modelo de sub-redes (ver Fig. 1.2) é um dos mais utilizados para descrever soluções e compostos. É flexível e pode descrever uma variedade de fases diferentes, desde fases intersticiais (tais como a austenite e a ferrite, nas ligas ferro-carbónicas) até fases intermetálicas (como as sigma ou de Laves) que apresentam domínios de estequiometria alargados. Além disso, pode ser estendido de modo a simular a ordem Bragg-Williams-Grosky em sistemas metálicos e ainda pode ser adaptado, tal como já referido, a líquidos iónicos.

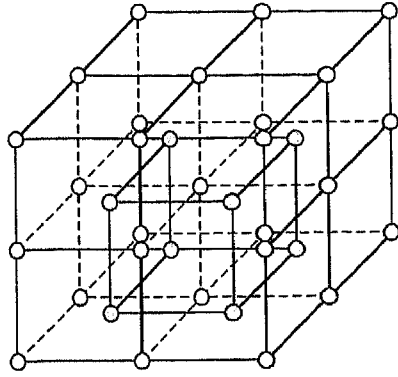


Figura 1.2 Estrutura cúbica de corpo centrado simples, com os átomos a ocuparem preferencialmente os vértices e a parte central da malha.

3.1.5.1 Definição de frações de local

O modelo de sub-redes permite a utilização de múltiplas sub-redes e de termos de interação dependentes da concentração nessas sub-redes. Para trabalhar com modelos de sub-redes, impõe-se a definição do conceito de fração de local (y_i^s) como sendo, basicamente, a taxa de ocupação de “local” de cada componente nas várias sub-redes [98Sau], ou seja:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{N^s} \quad (1.26)$$

em que n_i^s representa o número de átomos do componente i na sub-rede s e N^s o número total de locais na sub-rede. Este conceito pode ser generalizado para incluir lacunas (a considerar, por exemplo, em fases intersticiais), pelo que a equação (1.26) poderá ser reescrita da seguinte forma:

$$y_i^s = \frac{n_i^s}{n_{Va}^s + \sum_i n_i^s} \quad (1.27)$$

em que n_{Va}^s se reporta ao número de lacunas na sub-rede s .

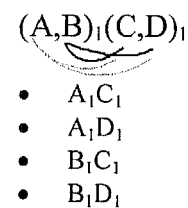
As fracções molares estão directamente relacionadas com as fracções de local através da relação [98Sau]:

$$x_i = \frac{\sum_s N^s y_i^s}{\sum_s N^s (1 - y_{Va}^s)} \quad (1.28)$$

3.1.5.2 Energia de Gibbs de referência

A energia de Gibbs de referência é efectivamente definida pelos “membros finais” gerados quando apenas existem componentes puros na sub-rede. Imagine-se, por exemplo, uma fase descrita pelo modelo de sub-redes segundo a fórmula $(A,B)_1(C,D)_1$. É possível a existência de quatro pontos de “ocupação completa” onde:

- A puro existe na sub-rede 1 e C puro na sub-rede 2;
- A puro existe na sub-rede 1 e D puro na sub-rede 2;
- B puro existe na sub-rede 1 e C puro na sub-rede 2;
- B puro existe na sub-rede 1 e D puro na sub-rede 2.



A gama de composições da fase pode ser visualizada na Fig. 1.3 a), estando confinada à área do quadrado cujos vértices representam os compostos referidos anteriormente, os vulgo “membros finais”. Por sua vez, a superfície da energia de referência apresentará uma configuração idêntica à ilustrada na Fig. 1.3 b).

A superfície da Fig. 1.3 b) pode ser representada pela equação [98Sau]:

$${}^{\text{ref}}G^\phi = y_{AYC} {}^{\circ}G_{AC}^\phi + y_{BYC} {}^{\circ}G_{BC}^\phi + y_{AYD} {}^{\circ}G_{AD}^\phi + y_{BYD} {}^{\circ}G_{BD}^\phi \quad (1.29)$$

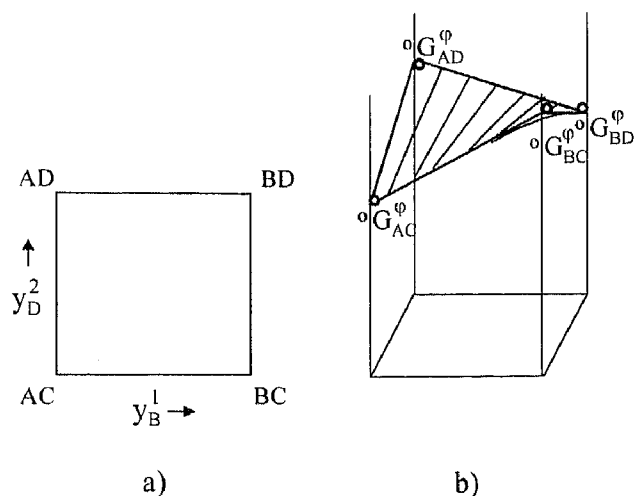


Figura 1.3 a) Gama de composições confinadas pelo sistema $(A,B)_1(C,D)_1$.
b) Superfície da energia de referência descrita pela equação (1.29).

A expressão (1.29) é válida para o caso simples de uma fase descrita por um modelo do tipo $(A,B)_1(C,D)_1$. Contudo, para fases mais complexas, a função que define a energia de Gibbs de referência pode ser generalizada, dispondo as fracções de local numa matriz $(l + c)$ em que l e c representam, respectivamente, o número de sub-redes e de componentes:

$$y = \begin{matrix} y_1^1 & y_2^1 & y_3^1 & \bullet & \bullet & y_c^1 \\ y_1^2 & y_2^2 & y_3^2 & & & y_c^2 \\ y_1^3 & y_2^3 & y_3^3 & & & \bullet \\ \bullet & & & & & \bullet \\ \bullet & & & & & \bullet \\ y_1' & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & y_c' \end{matrix}$$

Cada linha representa uma sub-rede e cada coluna um componente. A informação contida em expoente e índice pode ser representada pela componente I que define um componente para cada sub-rede. Usando esta notação, pode escrever-se uma expressão mais geral [81Sun] para a energia de Gibbs:

$${}^{\text{ref}} G^\phi = \sum_I P_I(Y) {}^{\circ} G_I^\phi \quad (1.30)$$

em que ${}^{\circ} G_I^\phi$ representa a energia de Gibbs do composto definido por I , e $P_I(Y)$ o correspondente produto da fracção de local da matriz Y .

3.1.5.3 Energia de Gibbs de uma mistura ideal

Consideremos uma mistura ideal (um cristal) com o total de N locais disponíveis para a ocupação por átomos ou moléculas, n dos quais estão ocupados por átomos/moléculas de A e $(N - n)$ são ocupados por átomos/moléculas de B. Neste caso, pode-se demonstrar que o número total de distribuições possíveis (W) é dado por:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.31)$$

A Fig. 1.4 representa esquematicamente algumas dessas distribuições para as quais um átomo/molécula de B se mistura com oito átomos/moléculas de A.

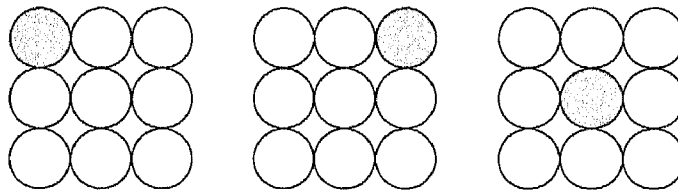


Figura 1.4 Representação esquemática duma mistura aleatória de átomos/moléculas de B em A.

Neste caso, torna-se evidente que o número de configurações que o sistema pode adoptar depende do número de posições possíveis que o átomo ou molécula de B pode ocupar. A função entropia (S) poderá então ser definida por [98Sau]:

$$S = k \ln \left[\frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \quad (1.32)$$

em que k representa a constante de Boltzman.

Aplicando a aproximação de Stirling à equação anterior, obter-se-á:

$$S = k [N \ln N - n \ln n - (N - n) \ln(N - n)] \quad (1.33)$$

Atendendo a que, no exemplo apresentado, as fracções atómicas/molares de A e B são dadas por $x_A = (N - n)/N$ e $x_B = n/N$, respectivamente, a equação anterior será reduzida a:

$$S = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.34)$$

em que R é a constante dos gases perfeitos.

Foi assim definida a variação da entropia numa mistura ideal. Se não houver atracção ou repulsão entre os átomos/moléculas de A e de B, a solução é designada ideal e a energia de Gibbs da mistura será dada por [98Sau]:

$${}^{\text{id}}G_m = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.35)$$

3.1.5.3.1 Energia de Gibbs de uma mistura ideal de uma estrutura de sub-redes

A entropia duma mistura ideal será a soma das contribuições da mistura dos componentes de cada sub-rede. O número de permutações possíveis, assumindo relações ideais em cada sub-rede, será [98Sau]:

$$W_P = \prod_s \frac{N^s!}{\prod_i n_i^s!} \quad (1.36)$$

A energia de Gibbs molar da mistura ideal será dada por:

$${}^{\text{id}}G^\varphi = -T \cdot {}^{\text{id}}S^\varphi = RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln(y_i^s) \quad (1.37)$$

em que y_i^s inclui a contribuição das lacunas.

3.1.5.4 Energia de Gibbs de excesso de uma mistura

Mais uma vez, o método para descrever a energia de Gibbs de excesso de uma mistura pode tornar-se mais compreensível recorrendo a um modelo de duas sub-redes (A,B)₁(C,D)₁ antes de generalizar a um sistema multicomponente. Nesta liga, as interacções A-C, A-D, B-C, B-D são controladas pela energia de Gibbs dos compostos AC, AD, BC e BD. A forma mais simples de interacção entre as sub-redes controladas por A-B e C-D diz respeito a uma solução regular com:

$${}^{\text{ex}}G^\phi = y_A^1 y_B^1 L_{A,B}^\phi + y_C^1 y_D^1 L_{*,C,D}^\phi \quad (1.38)$$

em que $L_{A,B}^\phi$ e $L_{*,C,D}^\phi$ são os parâmetros de uma solução regular da mistura sem ter em conta a fracção de ocupação da outra sub-rede.

Poder-se-á introduzir um modelo sub-regular, fazendo com que as interacções sejam dependentes, do ponto de vista da composição, da fracção de ocupação da outra sub-rede [94COS], pelo que:

$${}^{\text{ex}}G^\phi = y_A^1 y_B^1 y_C^2 L_{A,B,C}^\phi + y_A^1 y_B^1 y_D^2 L_{A,B,D}^\phi + y_A^1 y_C^2 y_D^2 L_{A,C,D}^\phi + y_B^1 y_C^2 y_D^2 L_{B,C,D}^\phi \quad (1.39)$$

com:

$$\begin{aligned} L_{A,B,C}^\phi &= \sum_{v=0}^v L_{A,B,C}^\phi (y_A^1 - y_B^1)^v \\ L_{A,B,D}^\phi &= \sum_{v=0}^v L_{A,B,D}^\phi (y_A^1 - y_B^1)^v \\ L_{A,C,D}^\phi &= \sum_{v=0}^v L_{A,C,D}^\phi (y_C^2 - y_D^2)^v \\ L_{B,C,D}^\phi &= \sum_{v=0}^v L_{B,C,D}^\phi (y_C^2 - y_D^2)^v \end{aligned} \quad (1.40)$$

em que $L_{A,B,C}^\phi$ representa a interacção entre A e B na primeira sub-rede, na presença de C (quando a segunda sub-rede é totalmente ocupada por C); o significado dos restantes parâmetros pode ser inferido por analogia.

Torna-se assim evidente que a energia de Gibbs de excesso da mistura pode ser expandida para qualquer número de sub-redes e de componentes, pelo que a equação (1.39) pode ser generalizada, utilizando a notação da expressão (1.30), da seguinte forma:

$${}^{\text{ex}} G^{\varphi} = \sum_{\text{II}} P_{\text{II}}(Y) \cdot L_{\text{II}}^{\varphi} \quad (1.41)$$

II refere-se à variedade de componentes de 1ª ordem em que uma sub-rede contém dois componentes; no entanto, as sub-redes restantes são ocupadas por um único componente. O somatório abrange todos os II diferentes.

A variedade de componente que foi introduzida na equação (1.30) pode ser denotada I0 e referida como a componente de ordem zero. A equação (1.41) é geral para o caso das soluções regulares muito embora possa ser alargada de modo a incluir interações de ordem superior. Para tal, introduz-se a variedade apropriada IZ, impondo a restrição de que a variedade de componentes não deverá conter qualquer componente mais do que uma vez em cada sub-rede.

Assim, a energia de Gibbs de excesso pode ser escrita da seguinte maneira [98Sau]:

$${}^{\text{ex}} G^{\varphi} = \sum_{Z>0} \sum_{\text{IZ}} P_{\text{IZ}}(Y) \cdot L_{\text{IZ}}^{\varphi} \quad (1.42)$$

A energia total da fase, incluindo a energia de referência, a da mistura ideal e o termo de excesso, virá [98Sau]:

$$G^{\varphi} = \sum_{\text{I0}} P_{\text{I0}}(Y) {}^{\circ} G_{\text{I0}}^{\varphi} + RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s + \sum_{Z>0} \sum_{\text{IZ}} P_{\text{IZ}}(Y) L_{\text{IZ}} \quad (1.43)$$

3.1.5.5 Aplicações

Os modelos seleccionados para descrever algumas fases dos componentes dos sistemas estudados são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 Sistemas e modelos utilizados na modelização de algumas fases que constituem os sistemas estudados

<i>Fase</i>	<i>Modelo</i>	<i>Referência</i>
Cu (cfc-A1)	(Cu,Li) ₁ Va	[98Bra2], [98Bra3]
	(Cu,Mg) ₁ Va	[98Bra2], [98Bra3]
	(Cu,Zr) ₁ Va	[96Bra]
Li (ccc-A2)	(Li,Cu) ₁ Va	[98Bra2], [98Bra3]
	(Li,Mg) ₁ Va	[98Bra2], [98Bra3]
	(Li,Si) ₁ Va	[95Bra2]
Mg (hc-A3)	(Mg,Cu) ₁ Va	[98Bra2], [98Bra3]
	(Mg,Li) ₁ Va	[98Bra2], [98Bra3]
Si (diamante-A4)	(Si,Li) ₁ Va	[95Bra2]
Zr (hc-A3, ccc-A2)	(Zr,Cu) ₁ Va	[96Bra]
Cu ₂ Mg (Laves-C15)	(Cu,Li,Mg) _p (Mg,Li,Cu) _q	[98Bra2], [98Bra3]

3.1.5.5.1 Fase $\varphi = (A,B)_1Va$

Neste caso, poder-se-á dizer que os compostos estequiométricos definidos por este modelo são AVa e BVa. A composição global do elemento A (x_A) na fase φ (ver equação (1.28)), será:

$$x_A^\varphi = \frac{\sum_{s=1}^2 N^s y_A^s}{\sum_{s=1}^2 N^s (1 - y_{Va}^s)} = \frac{y_A^1 + 0}{(1-0) + (1-1)} = y_A^1 \quad (1.44)$$

De forma equivalente, a fracção atómica de B na fase φ será dada por:

$$x_B^\varphi = y_B^1 \quad (1.45)$$

Assim, a energia de Gibbs de referência relativa à entalpia dos elementos puros no seu estado SER, a 298.15 K, será:

$$\begin{aligned}
 {}^{\text{ref}}G^\phi - \sum_{i=A,B} \sum_{j=\text{Va}} y_i^1 y_j^2 ({}^\circ H_i^{\text{SER}} + {}^\circ H_j^{\text{SER}}) &= \\
 = y_A^1 y_{\text{Va}}^2 ({}^\circ G_{A:\text{Va}}^\phi - {}^\circ H_A^{\text{SER}} - {}^\circ H_{\text{Va}}^{\text{SER}}) + y_B^1 y_{\text{Va}}^2 ({}^\circ G_{B:\text{Va}}^\phi - {}^\circ H_B^{\text{SER}} - {}^\circ H_{\text{Va}}^{\text{SER}}) &= \quad (1.46) \\
 = x_A ({}^\circ G_{A:\text{Va}}^\phi - {}^\circ H_A^{\text{SER}}) + x_B ({}^\circ G_{B:\text{Va}}^\phi - {}^\circ H_B^{\text{SER}}) &= \\
 = x_A ({}^\circ G_A^\phi - {}^\circ H_A^{\text{SER}}) + x_B ({}^\circ G_B^\phi - {}^\circ H_B^{\text{SER}}) &
 \end{aligned}$$

Por sua vez, a energia de Gibbs da mistura ideal será dada por:

$$\begin{aligned}
 {}^{\text{id}}G^\phi &= RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s = RT(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) + RT(y_{\text{Va}}^2 \ln y_{\text{Va}}^2) = \\
 &= RT(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1) = \quad (1.47) \\
 &= RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)
 \end{aligned}$$

Finalmente, a energia de Gibbs de excesso da mistura será definida por:

$${}^{\text{ex}}G^\phi = y_A^1 y_B^1 y_{\text{Va}}^2 L_{A,B:\text{Va}}^\phi \quad (1.48)$$

em que:

$$L_{A,B:\text{Va}}^\phi = \sum_v {}^v L_{A,B:\text{Va}}^\phi (y_A^1 - y_B^1)^v \quad (1.49)$$

com:

$${}^v L_{A,B:\text{Va}}^\phi = a_v + b_v T \quad (1.50)$$

Assim, a energia de Gibbs da fase ϕ relativa à entalpia dos elementos puros no seu estado SER, a 298.15 K, será dada por:

$$\begin{aligned}
 G^\phi - x_A {}^\circ H_A^{\text{SER}} - x_B {}^\circ H_B^{\text{SER}} &= x_A ({}^\circ G_A^\phi - {}^\circ H_A^{\text{SER}}) + x_B ({}^\circ G_B^\phi - {}^\circ H_B^{\text{SER}}) + \\
 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) &+ y_A^1 y_B^1 y_{\text{Va}}^2 L_{A,B:\text{Va}}^\phi \quad (1.51)
 \end{aligned}$$

3.1.5.5.2 Fase $\varphi = (A,B,C)_2(A,B,C)$

Segundo esta configuração, poder-se-ão formar os compostos A_2A , A_2B , A_2C , B_2A , B_2B , B_2C , C_2A , C_2B e C_2C . Os compostos A_2A , B_2B e C_2C correspondem aos elementos puros na estrutura do composto A_2B , A_2C ou B_2C . Por sua vez, B_2A , C_2A e C_2B correspondem às anti-estruturas de A_2B , A_2C e B_2C , respectivamente.

A composição global do elemento A (x_A) na fase φ (ver equação (1.28)) será:

$$x_A^\varphi = \frac{\sum_{s=1}^2 N^s y_A^s}{\sum_{s=1}^2 N^s (1 - y_{Va}^s)} = \frac{2y_A^1 + y_A^2}{3} \quad (1.52)$$

De forma análoga, as fracções atómicas (molares) de B (x_B) e de C (x_C) na fase φ serão dadas por:

$$x_B^\varphi = \frac{2y_B^1 + y_B^2}{3} \quad x_C^\varphi = \frac{2y_C^1 + y_C^2}{3} \quad (1.53)$$

Assim, a energia de Gibbs de referência relativa à entalpia dos elementos puros no seu estado SER, a 298.15 K, será:

$$\begin{aligned} {}^{\text{ref}}G^\varphi - \sum_{i=A,B,C} \sum_{j=A,B,C} y_i^1 y_j^2 (2^\circ H_i^{\text{SER}} + {}^\circ H_j^{\text{SER}}) = \\ = y_A^1 y_A^2 ({}^\circ G_{A:A}^\varphi - 3^\circ H_A^{\text{SER}}) + y_A^1 y_B^2 ({}^\circ G_{A:B}^\varphi - 2^\circ H_A^{\text{SER}} - {}^\circ H_B^{\text{SER}}) + \\ + y_A^1 y_C^2 ({}^\circ G_{A:C}^\varphi - 2^\circ H_A^{\text{SER}} - {}^\circ H_C^{\text{SER}}) + y_B^1 y_A^2 ({}^\circ G_{B:A}^\varphi - {}^\circ H_A^{\text{SER}} - 2^\circ H_B^{\text{SER}}) + \\ + y_B^1 y_B^2 ({}^\circ G_{B:B}^\varphi - 3^\circ H_B^{\text{SER}}) + y_B^1 y_C^2 ({}^\circ G_{B:C}^\varphi - 2^\circ H_B^{\text{SER}} - {}^\circ H_C^{\text{SER}}) + \\ + y_C^1 y_A^2 ({}^\circ G_{C:A}^\varphi - {}^\circ H_A^{\text{SER}} - 2^\circ H_C^{\text{SER}}) + y_C^1 y_B^2 ({}^\circ G_{C:B}^\varphi - {}^\circ H_B^{\text{SER}} - 2^\circ H_C^{\text{SER}}) + \\ + y_C^1 y_C^2 ({}^\circ G_{C:C}^\varphi - 3^\circ H_C^{\text{SER}}) \end{aligned} \quad (1.54)$$

A energia de Gibbs da mistura ideal será dada por:

$$\begin{aligned} {}^{id}G^\varphi = RT \sum_s N^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s = 2RT(y_A^1 \ln y_A^1 + y_B^1 \ln y_B^1 + y_C^1 \ln y_C^1) + \\ + RT(y_A^2 \ln y_A^2 + y_B^2 \ln y_B^2 + y_C^2 \ln y_C^2) \end{aligned} \quad (1.55)$$

Finalmente, a energia de Gibbs de excesso da mistura:

$$\begin{aligned} {}^{ex}G^\varphi = \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^1 y_j^1 y_k^2 L_{i,j,k}^\varphi + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_k y_i^2 y_j^2 y_k^1 L_{k,j,i}^\varphi + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k \sum_{l>k} y_i^1 y_j^1 y_k^2 y_l^2 L_{i,j,k,l}^\varphi + \\ + y_i^1 y_j^1 y_k^1 \sum_l y_l^2 L_{i,j,k,l}^\varphi + y_i^2 y_j^2 y_k^2 \sum_l y_l^1 L_{l,i,j,k}^\varphi + y_i^1 y_j^1 y_k^1 y_i^2 y_j^2 y_k^2 L_{i,j,k,i,j,k}^\varphi \end{aligned} \quad (1.56)$$

De uma maneira geral, só são considerados não nulos os dois primeiros termos. Os restantes termos serão uma função dos primeiros, nos casos em que se verifique interesse em tomá-los em consideração. No caso do sistema estudado, ${}^{ex}G^\varphi$ foi considerada nula.

3.2 “SOFTWARE” UTILIZADO NA MODELIZAÇÃO TERMODINÂMICA

3.2.1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia, é impensável falar em modelização termodinâmica sem se pensar automaticamente num “software” apropriado. Em essência, as questões envolvidas nos métodos computacionais de modelização termodinâmica não são muito diversas e resumem-se basicamente à minimização da energia de Gibbs das fases em equilíbrio às diferentes temperaturas. Em complemento, há códigos de optimização que visam a redução do erro estatístico entre os valores correspondentes ao equilíbrio de fases calculado e as grandezas termodinâmicas correspondentes deduzidas a partir de medidas experimentais.

Os métodos da CALPHAD (*Calculation of Phase Diagrams*) apontam no sentido da obtenção de um equilíbrio absoluto, considerando a energia de Gibbs de todas as fases e

minimizando a energia de Gibbs total do sistema (G). Nestas circunstâncias, G pode ser calculada através do conhecimento do potencial químico (μ_i) do componente i [98Sau]:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (2.1)$$

em que n_i é o número de moles de i .

Em alternativa, poder-se-á considerar:

$$G = \sum_{\phi} N^{\phi} G^{\phi} \quad (2.2)$$

em que N^{ϕ} representa o número total de moles da fase ϕ e G^{ϕ} a energia de Gibbs correspondente.

Uma das vantagens mais significativas da metodologia CALPHAD assenta na possibilidade de derivar todas as funções associadas uma vez que o cálculo incide sobre a energia de Gibbs total. Assim, torna-se possível deduzir todos os parâmetros relacionados com o equilíbrio de fases e, conseqüentemente, traçar diagramas de fases, diagramas de potencial químico, etc.

No que se refere à optimização dos parâmetros de modelização, há dois códigos que são utilizados correntemente: o programa Lukas [77Luk] e o PARROT [84Jan]. No trabalho desenvolvido recorreu-se ao programa PARROT (incluído no “software” *Thermo-Calc* [91Sun]) que passaremos a analisar com maior detalhe.

3.2.2 CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

Recorrer-se-á ao sistema Cu-Ni para descrever o processo de “traçado” de um diagrama de fases e de optimização dos dados termodinâmicos associados. O sistema Cu-Ni representa um caso ideal em que o Ni apresenta solubilidade total no Cu (cfc-A1).

O processo desenvolve-se utilizando como ponto de partida as condições para as quais, a uma dada temperatura, os valores relativos à energia de Gibbs das fases (no presente caso: líquido e cfc-A1) são iguais. Será encontrada uma solução quando se atingir o valor mínimo

relativo correspondente à energia de Gibbs da mistura das fases de partida. Esse equilíbrio traduzir-se-á no traçado de uma tangente comum às curvas representativas da variação da energia de Gibbs de cada uma das fases em função da composição (ver Figs. 2.1, 2.2 e 2.3). De referir que toda a informação necessária para definir a energia de Gibbs das fases do sistema Cu-Ni foram extraídas da base de dados da acção COST 507 [94COS] para o programa *Thermo-Calc* [91Sun].

Tal equilíbrio é determinado fazendo variar as composições do líquido e da fase cfc-A1, a partir do ponto de partida, e calculando a energia de Gibbs correspondente, tendo em conta a equação (2.2) e as equações relativas ao balanço de massa:

$$N_i = \sum_{\varphi} N_i^{\varphi} \quad (2.3)$$

e:

$$\sum_{\varphi} N^{\varphi} = M \quad (2.4)$$

em que N_i representa o número total de moles do componente i no sistema, N_i^{φ} o número total de moles do componente i na fase φ e, finalmente, M o número total de moles do sistema.

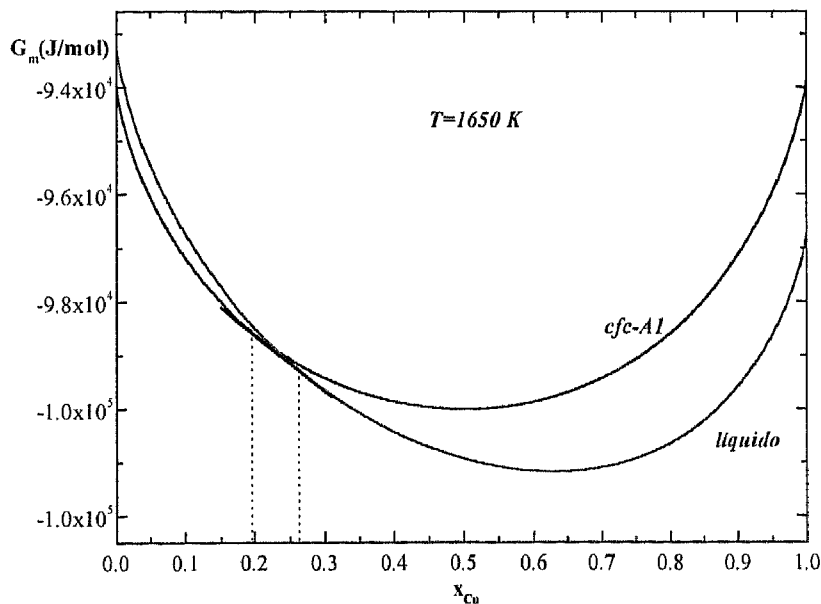


Figura 2.1 G (cfc-A1) e G (liq) para o sistema Cu-Ni, à temperatura de 1650 K.

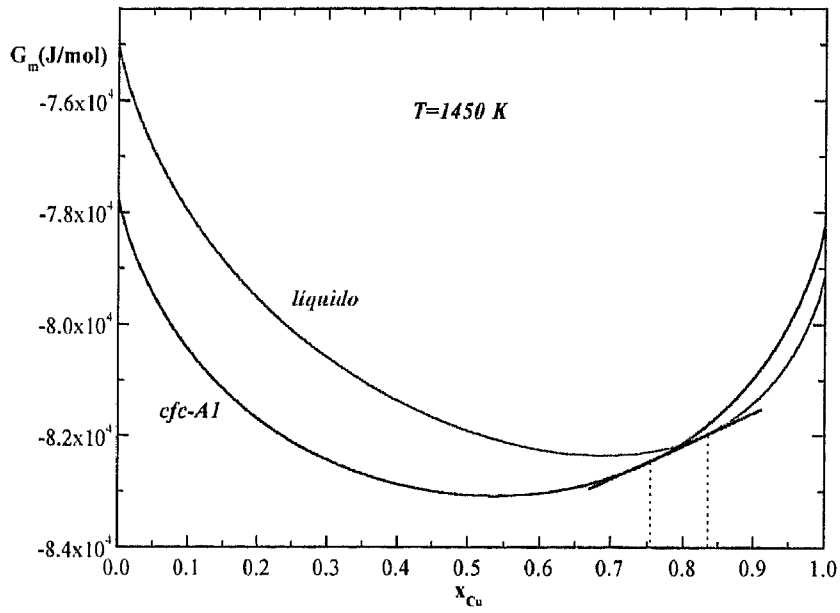


Figura 2.2 G (cfc-Al) e G (liq) para o sistema Cu-Ni, à temperatura de 1450 K.

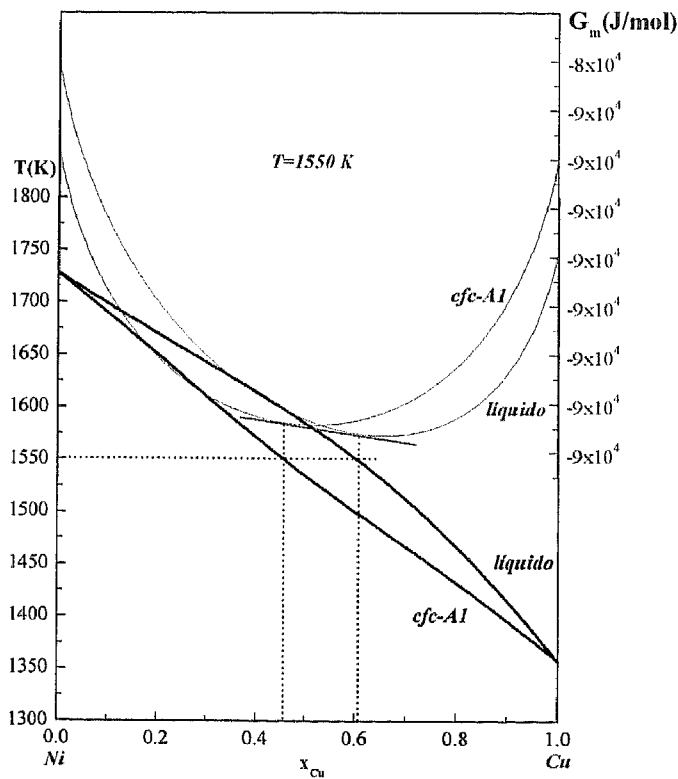


Figura 2.3 G (cfc-Al) e G (liq) para o sistema Cu-Ni, à temperatura de 1550 K.

De referir que a segunda iteração já não impõe o regresso ao ponto de partida do processo de optimização, podendo recorrer-se a outra composição qualquer que satisfaça a regra da alavanca [98Sau] (ver Fig. 2.4):

$$N^{\varphi_1} = \frac{|x_i - x_i^{\varphi_2}|}{|x_i^{\varphi_1} - x_i^{\varphi_2}|} \quad (2.5)$$

em que N^{φ_1} representa o número de moles da fase φ_1 , $x_i^{\varphi_1}$ e $x_i^{\varphi_2}$ as composições das fases φ_1 e φ_2 , respectivamente, e x_i a composição da liga.

No início do processo de optimização, admite-se que a liga é monofásica (no caso em análise, consideramos ser constituída unicamente por cfc-A1), seguindo-se a adição de uma quantidade arbitrária de líquido. A fim de manter o balanço mássico, é feita a alteração correspondente na composição da fase cfc-A1 e procede-se ao cálculo da energia de Gibbs relativa às fases em questão. Recorre-se a um processo iterativo de cálculo daquela função, mantendo constante a composição da fase cfc-A1 e fazendo variar a quantidade de líquido, alterando conseqüentemente a sua composição de modo a manter o balanço mássico, até se atingir o valor mínimo (ver Fig. 2.4 a)). O mínimo será caracterizado pela equação $dG/dN^{\text{liq}} = 0$.

A composição do líquido é agora mantida constante e o processo anterior é repetido, embora alterando desta vez a quantidade e composição da fase cfc-A1 (ver Fig. 2.4 b)). Um novo valor de G é calculado e comparado com o do cálculo anterior. Se a diferença entre os valores de G não estiver dentro do limite de convergência, repete-se o ciclo até que a diferença entre os valores calculados caia dentro do limite de convergência previamente definido.

No caso da liga escolhida se encontrar fora dos limites de convergência do campo bifásico, tal facto será imediatamente reconhecido e atingir-se-á a convergência em relação ao equilíbrio monofásico correcto.

É igualmente possível analisar a estabilidade de três fases e, conseqüentemente, definir a(s) fase(s) que se encontram em equilíbrio às diferentes temperaturas. O processo de minimização é semelhante ao anteriormente descrito para o caso do sistema Cu-Ni [70Kau].

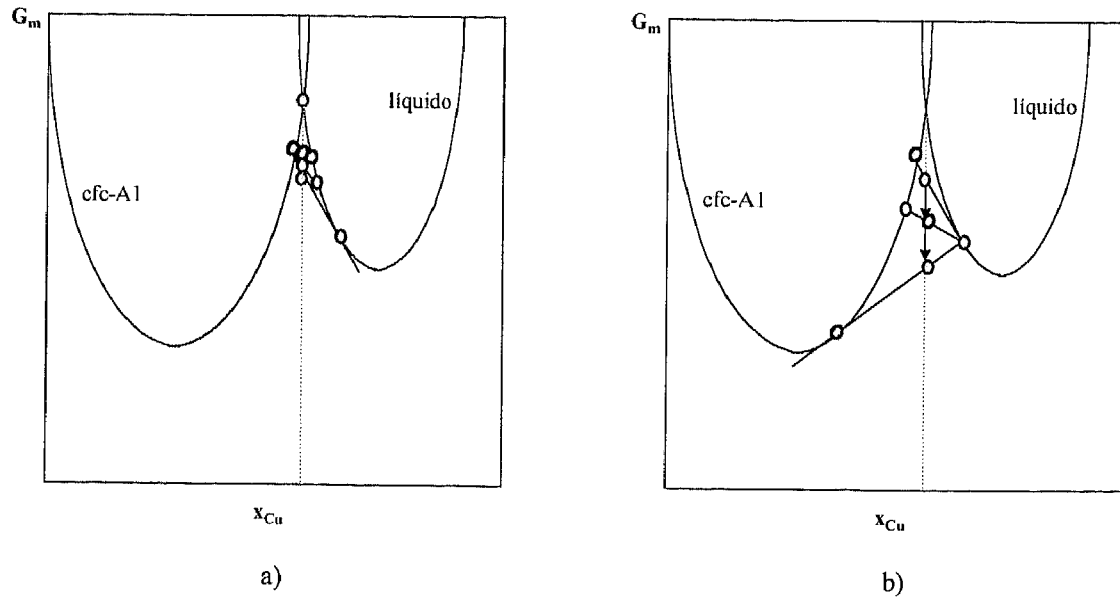


Figura 2.4 Representação esquemática do processo de modelização para uma dada temperatura, mostrando:

- a) a primeira iteração do processo de minimização da energia de Gibbs numa liga com a composição correspondente à linha a tracejado;
- b) a segunda iteração do processo de minimização da energia de Gibbs numa liga com a composição correspondente à linha a tracejado.

Basicamente, seja qual for o sistema multicomponente, o cálculo deve ser definido de maneira que:

1. o número de graus de liberdade seja reduzido;
2. a energia de Gibbs do sistema possa ser calculada;
3. possa ser utilizado um método iterativo para minimizar a energia de Gibbs.

3.2.2.1 “Software” Thermo-Calc

O processo de otimização e modelização, por recurso ao “software” *Thermo-Calc* [91Sun], poderá ser esquematizado da forma apresentada na Fig. 2.5.

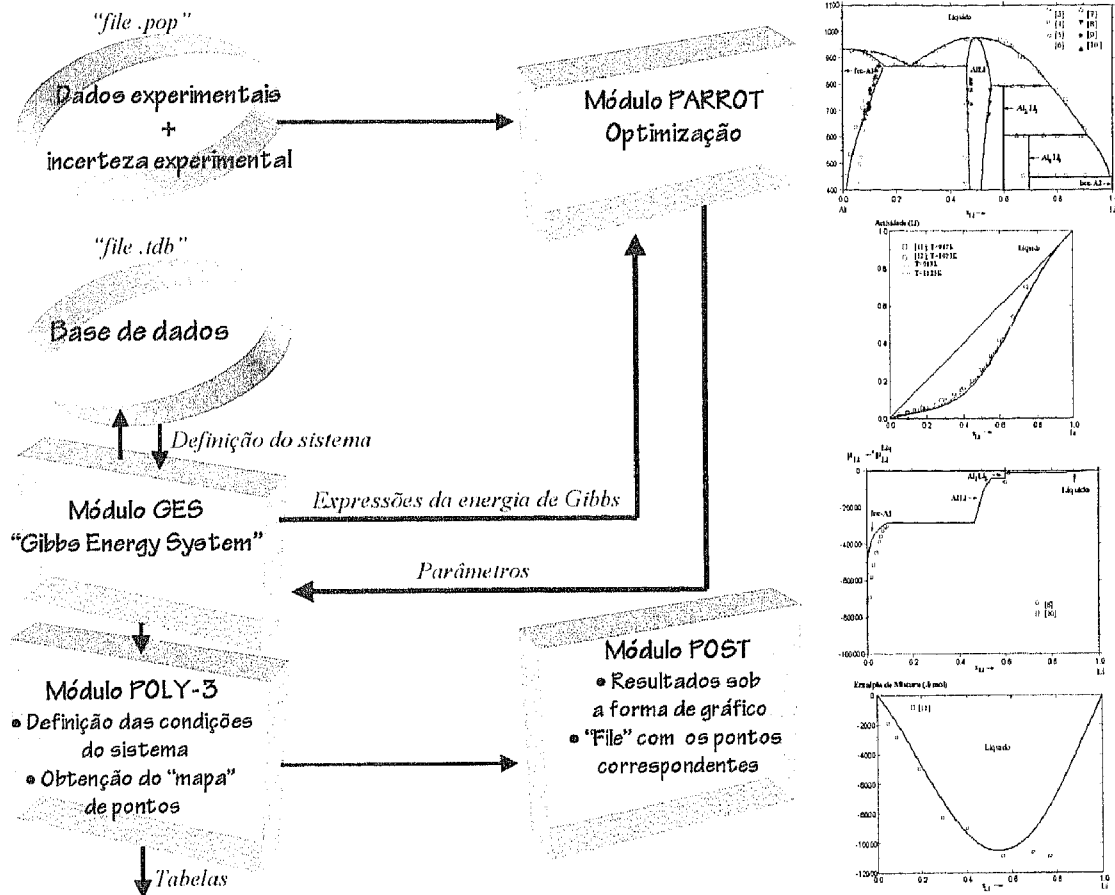


Figura 2.5 Esquema representativo do funcionamento do “software” *Thermo-Calc* [91Sun]. Os diagramas à direita [95Bra1] são exemplificativos da informação que pode estar contida na base de dados, depois de um processo de otimização e modelização, e que pode ser extraída, nomeadamente, sob a forma de gráfico.

3.2.2.1.1 Dados e incerteza experimentais

Os dados experimentais, tais como, por exemplo, os representados nos diagramas da Fig. 2.5, são diversos, representam grandezas termodinâmicas diferentes e, na maior parte dos casos, são obtidos a partir da bibliografia disponível. Estes dados, além de permanecerem como termo de comparação ao longo de todo o processo de otimização e modelização, vão eles próprios, assim como a incerteza a eles associada, fazer parte activa do processo de otimização. Assim, será necessário criar um ficheiro de extensão “.pop” em conformidade com alguns códigos predeterminados. Este ficheiro vai ser posteriormente introduzido no módulo PARROT [84Jan] para dar lugar ao processo de otimização.

3.2.2.1.2 Módulo PARROT

O módulo PARROT [84Jan] tem como objectivo reduzir o erro entre as grandezas calculadas e as determinadas experimentalmente. Os princípios básicos do PARROT [84Jan] envolvem o estabelecimento de um critério de melhor ajuste, separando os dados em conjuntos de diferente fiabilidade e fazendo a distinção entre variáveis dependentes e independentes.

O critério de melhor ajuste assenta no princípio da máxima semelhança [22Fis] para o qual as melhores estimativas dos parâmetros do modelo devem maximizar a função de semelhança (L) para a observação de N resultados experimentais diferentes:

$$L = \prod_{i=1}^N F_i(\bar{z}_i^0, \bar{w}_i) \quad (2.6)$$

em que F_i representa a densidade da função multivariável para a densidade de distribuição dos valores obtidos na experiência i . Por sua vez, \bar{z}_i^0 corresponde aos valores experimentais medidos que podem diferir significativamente do seu valor verdadeiro e \bar{w}_i é utilizado para denotar os parâmetros estatísticos na função probabilidade da densidade de distribuição com respeito à experiência i . A equação (2.6) impõe o conhecimento prévio da função probabilidade da densidade de distribuição de todos os dados experimentais. Contudo, os dados disponíveis raramente permitem a determinação das funções de probabilidade. Assim, para aplicar a equação (2.6), admite-se que as funções estatísticas da densidade de probabilidade das experiências apresentam uma forma Gaussiana. A distribuição normal dos dados experimentais, ou melhor dizendo, a probabilidade de observar os valores \bar{z}_i^0 , dado que os seus verdadeiros valores são $\bar{\mu}_i$, virá então expressa por [98Sau]:

$$F_i = 2\pi^{-\frac{nz_i}{2}} (\det V_i)^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}(\bar{z}_i^0 - \bar{\mu}_i)^T V_i^{-1}(\bar{z}_i^0 - \bar{\mu}_i)\right) \quad (2.7)$$

em que V_i representa a matriz variância - covariância da variável medida na experiência i . A maximização da equação (2.6), combinada com a expressão (2.7), é complexa; o problema foi tornado assumindo que o máximo de L coincide com o mínimo dos factores exponenciais da

expressão (2.7). O seu produto, que constitui um índice da qualidade do ajuste, é então representado pelo expoente (S) da expressão (2.7), em que:

$$S = \sum_{i=1}^N ((\bar{z}_i^0 - \bar{\mu}_i)^T V_i^{-1} (\bar{z}_i^0 - \bar{\mu}_i)) \quad (2.8)$$

Podem ser feitas outras simplificações assumindo que não há qualquer tipo de correlação entre os resultados experimentais.

O PARROT [84Jan] permite que haja, em complemento às grandezas experimentais \bar{z}_i^0 que exibem desvios significativos relativamente ao valor real, outro conjunto de grandezas \bar{u}_i^0 que podem ser consideradas isentas de desvios significativos. Além disso, são definidas variáveis dependentes e independentes; as variáveis independentes são valores medidos que podem ser considerados como responsáveis pela definição das condições do estado de equilíbrio, enquanto que as variáveis dependentes são vistas como a resposta do sistema a estas condições de equilíbrio. As variáveis independentes devem provir, numa fase inicial do cálculo, do conjunto das grandezas \bar{u}_i^0 ; no entanto, caso se imponha uma segunda corrida ao conjunto das grandezas \bar{z}_i^0 , podemos dividi-las em dois grupos, um que contém as variáveis independentes \bar{x}_i^0 e outro as variáveis dependentes \bar{y}_i^0 . Dever-se-á ter em atenção que, muito embora uma medida variável independente deva ser incluída no conjunto das grandezas \bar{u}_i^0 ou \bar{x}_i^0 , a sua inclusão dependerá da fiabilidade das grandezas \bar{y}_i^0 e das flutuações à volta desse valor. Assim, sempre que as flutuações nos valores de \bar{y}_i^0 forem inferiores à incerteza do valor experimental, quando o valor \bar{u}_i^0 ou \bar{x}_i^0 varia no seu limite de incerteza, dever-se-á proceder à inclusão da variável independente no conjunto das grandezas \bar{u}_i^0 .

Tomando estes factores adicionais em consideração, deduz-se que a estimativa da qualidade do ajuste corresponderá à soma pesada do quadrado do desvio entre os resultados experimentais e os calculados, ou seja [98Sau]:

$$S = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j=1}^{n_{x_i}} \left(\frac{x_{i,j}^0 - x_{i,j}^*}{\sigma_{x_{i,j}}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{n_{y_i}} \left(\frac{y_{i,j}^0 - y_{i,j}^c(\bar{x}_{i,j}^*, \bar{A}^*)}{\sigma_{y_{i,j}}} \right)^2 \right\} \quad (2.9)$$

em que * denota um valor estimado e \bar{A} um vector com os seus elementos iguais aos parâmetros do modelo a ser estimado. Por sua vez, $\sigma_{x_{i,j}}$ e $\sigma_{y_{i,j}}$ representam, respectivamente, os desvios padrão da j^a variável independente (por sua vez, variável dependente na experiência i) e, finalmente, $y_{i,j}^c$ o valor calculado para a variável dependente.

No módulo PARROT [84Jan], a minimização da equação anterior não é desenvolvida com recurso ao método Gaussiano ou à modificação Marquardt, mas única e simplesmente ao método de aproximação por diferenças finitas de Pawell [65Paw] que foi implementado através da sub-rotina VA050 da “Harwell Sobroutine Library”.

3.2.2.1.3 Módulos Poly-3 e POST

O módulo Poly-3 é uma sub-rotina do *Thermo-Calc* [91Sun] destinada ao cálculo das energias de Gibbs das várias fases com vista a encontrar o estado de equilíbrio. Para esse equilíbrio, a temperatura, a pressão e os potenciais químicos são tratados como variáveis independentes e as variáveis de estado pré-seleccionadas são usadas para definir as condições para o cálculo de um equilíbrio. As variáveis de estado dependentes, i. e. as respostas do sistema, podem então ser apresentadas em função das variáveis de estado independentes e dos parâmetros do modelo. É assim possível utilizar quase todo o tipo de informação no processo de modelização para a obtenção dos parâmetros do modelo. Torna-se igualmente possível com este módulo obter quase todo o tipo de informação sob a forma de tabela; caso se pretenda obter essas informações sob a forma de gráfico ou “mapa de pontos”, dever-se-á recorrer ao módulo POST (ver Fig. 2.5).

3.2.2.1.4 Módulo GES

O módulo GES (Gibbs Energy System), tal como o nome indica, faz a “gestão” das expressões da energia de Gibbs das várias fases que compõem o sistema. Nos casos em que o programa está a ser utilizado apenas para a obtenção de informação, as expressões das

energias de Gibbs deverão estar contidas numa base de dados (“*.tdb*”) (ver Fig. 2.5) e, nesse caso, o módulo GES estabelecerá a ligação entre essa base de dados e o módulo Poly-3.

Se o processo for de optimização e modelização, o objectivo final será, certamente, a criação de um ficheiro (“*.tdb*”) que constituirá uma base de dados com toda a informação necessária sobre o sistema e, nesse caso, o módulo GES estabelecerá a ligação entre os resultados obtidos no módulo PARROT e a base de dados.

3.2.2.1.5 Base de dados (“*file .tdb*”)

A criação de uma base de dados obedece a certos códigos estabelecidos pelo “software” *Thermo-Calc* [91Sun]. Essa base de dados conterá as expressões relativas à energia de Gibbs de cada fase que compõe o sistema, de acordo com os modelos estabelecidos para cada uma.

3.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS ACERCA DA OPTIMIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO

Dever-se-á ter sempre presente que a optimização não é um método exacto pelo que se torna difícil por vezes definir limites de confiança para os valores finais (optimizados) dos coeficientes usados nos modelos termodinâmicos. O resultado final será, no mínimo, dependente do número de resultados experimentais, da sua incerteza, e da possibilidade de distinguir erros aleatórios de erros sistemáticos.

É possível obter pelo menos duas versões de um diagrama optimizado com uma grande diferença entre os valores das grandezas termodinâmicas. Aponta-se como exemplo o processo de optimização levado a cabo sobre o sistema Li-Si [95Bra2] que conduziu a duas modelizações que, aparentemente, estão de acordo com os dados experimentais mas em que uma delas não tem qualquer significado físico mas simplesmente de índole matemática. É por este facto que, num processo de optimização, se reveste de primordial importância a obtenção de dados experimentais independentes tais como a entalpia de formação de um dado composto (parâmetro na equação (1.9)) ou a sua capacidade calorífica (ver equação (1.5)).

Em qualquer dos casos, é necessário ter em linha de conta que a apreciação pessoal tem um papel importante no processo de optimização (nomeadamente, atribuindo diferentes pesos ou rejeitando medidas experimentais) pelo que a utilização dos códigos de optimização como meras “caixas negras” se torna muito perigosa!

Além do método vulgarmente designado CALPHAD, há que ter em conta novos caminhos segundo os quais o cálculo se desenvolve muito mais ao nível atómico, tendo sempre presente um conceito de ordem, e que reflecte uma variedade maior de interacções atómicas. O método CVM (*Cluster Variation Method*) [79Fon] e [94Fon] é, por exemplo, um formalismo poderoso.

Capítulo 4

4. ESTUDO DO SISTEMA Cu-Zr

No presente capítulo, deu-se início ao estudo do sistema Cu-Zr através da sua optimização e modelização. Posteriormente, e com o objectivo de esclarecer dúvidas ainda persistentes, partiu-se para o estudo experimental do sistema que compreendeu:

- elaboração das ligas;
- análise quantitativa das ligas;
- tratamento térmico das amostras;
- ensaios de CDV/ATD;
- estudos em MEV/EDS;
- estudos de DRX à temperatura ambiente e a altas temperaturas;
- ensaios de resistividade a baixas e altas temperaturas.

Passaremos a descrever, com algum detalhe, os resultados dos estudos desenvolvidos sobre este sistema.

4.1 OPTIMIZAÇÃO E MODELIZAÇÃO

4.1.1 INTRODUÇÃO

Num trabalho relativamente recente sobre a modelização termodinâmica do sistema Cu-Zr, Arias *et al.* [90Ari] não entraram em linha de conta com os resultados obtidos por Kneller *et al.* [86Kne] pois, para além de colocarem em dúvida algumas das técnicas experimentais utilizadas, consideraram carecer de confirmação a existência das novas fases intermédias ($\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, Cu_2Zr , CuZr_{1+z} , Cu_5Zr_8 e a superestrutura de CuZr_2).

Em nossa opinião, algumas destas questões poderão ser rebatidas uma vez que:

1. Em qualquer um dos trabalhos, as experiências foram conduzidas de forma cuidada e descritas de um modo claro e preciso. De realçar o cuidado colocado na realização das experiências de modo a evitar a oxidação das amostras.
2. Foram utilizadas diferentes técnicas experimentais que, para além de se complementarem, permitiram um controlo cruzado dos resultados obtidos.

3. Ainda que a taxa de aquecimento utilizada nos ensaios de ATD (5-10 K/min) não tenha eventualmente permitido atingir as condições de equilíbrio, seriam de registar unicamente ligeiras deslocações, em termos de temperatura e de composição, dos pontos característicos, sem qualquer interferência no que respeita a identidade das fases em equilíbrio.
4. Não terá ocorrido contaminação das amostras pelo silício. Embora a descrição do procedimento experimental seja um pouco deficitária, verifica-se que foram utilizadas cápsulas de sílica unicamente para a homogeneização das amostras, que se processou sempre no estado sólido.
5. Para as reacções descritas por Kneller *et al.* [86Kne], bem como por outros investigadores, há concordância entre os valores relativos à temperatura e composição das fases em equilíbrio.

Para a modelização efectuada foram tidos em consideração os seguintes compostos: Cu_2Zr [86Kne], $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ [86Kne], CuZr_{1+z} (cfc-A1) [86Kne], Cu_5Zr_8 [86Kne], $\text{CuZr}_2\text{-L}$ [86Kne], Cu_5Zr [80For], $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ [75Gab], Cu_8Zr_3 [75Bse] e [76Bse], $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ [85Gli], CuZr [80Car] e $\text{CuZr}_2\text{-H}$ [50Aug].

4.1.2 DADOS EXPERIMENTAIS

4.1.2.1 Diagrama de fases

A solubilidade do zircónio no cobre já foi estudada por diferentes investigadores [40Pog], [60Saa], [62Sho], [62Zwi], [64Don], [67Kaw] e [71Kor]. Na modelização agora desenvolvida só foram considerados os resultados de Pogodin *et al.* [40Pog] visto serem os únicos que estão em consonância com o comportamento metastável da fase cfc-A1 proposto no presente trabalho.

No que diz respeito a todos os outros dados experimentais já disponíveis relativamente ao diagrama de fases (ver Tabela 1.1), a modelização efectuada teve-os a todos em consideração à excepção de alguns pontos para $x_{\text{Zr}} > 0.41$, apresentados em [48Rau], bem como dos valores obtidos por Augustson [50Aug].

Por outro lado, após análise de todas as estequiometrias propostas, entrou-se em consideração com a fase Cu_5Zr [65Hil], [67Men], [72Per], [74Phi], [80For], [84Lou], [85Arn] e [91Sin] em vez das fases Cu_3Zr [60Saa], [62Zwi], [67Kaw], [79Sar] e [81Man], Cu_4Zr [64Don], e Cu_9Zr_2 [78Kuz], [85Gli] e [86For], à semelhança do já proposto por Zeng *et al.* [94Zen].

Tabela 1.1 Técnicas experimentais utilizadas por diferentes investigadores no estudo do sistema Cu-Zr

<i>Referência</i>	<i>Técnicas experimentais</i>	<i>Gamas de composição (% at. Zr)</i>
[40Pog]	Análise Térmica e Metalografia	0 - 27
[48Rau]	Análise Térmica	0 - 60
[50Aug]	Análise Térmica e Metalografia	40 - 100
[53Lun]	Metalografia	0 - 100
[59Dou]	Metalografia Quantitativa	95 - 100
[60Saa]	Metalografia	0 - 1
[62Sho]	Metalografia e Resistividade Eléctrica	0 - 1
[62Zwi]	Metalografia e Resistividade Eléctrica	0 - 1
[64Don]	Microsonda, Análise Térmica e Metalografia	0 - 1
[67Kaw]	Metalografia	0 - 1
[71Kor]	Microdureza e Resistividade Eléctrica	0 - 1
[72Per]	Metalografia e Microsonda	0 - 2
[78Kuz]	Análise Térmica, Metalografia e Microsonda	10 - 30
[80Car]	Susceptibilidade Magnética, Metalografia e Difracção de Raios X	50
[85Gli]	Análise Térmica e Metalografia	14 - 22
[86Kne]	Análise Térmica e Difracção de Raios X	25 - 70

Procedeu-se igualmente à substituição de algumas fases envolvidas em certos equilíbrios, já analisados por diversos investigadores, de modo a ir de encontro aos resultados de Kneller *et al.* [86Kne].

À excepção dos dados relativos à fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, a modelização termodinâmica do diagrama de fases assentou nos resultados do trabalho de Kneller *et al.* [86Kne] que consideraram que aquela fase apresenta uma fusão não congruente; entretanto, devido à falta

de dados sobre a sua estrutura cristalina, foi considerada uma fase com composição estequiométrica.

4.1.2.2 Grandezas termodinâmicas

Ansara *et al.* [82Ans] estudaram em calorimetria a dissolução dos compostos CuZr e CuZr₂ em alumínio líquido, tendo determinado as entalpias de formação daqueles compostos intermetálicos, dados esses que não foram considerados na optimização efectuada. Efectivamente, atendendo a que o composto CuZr apresenta uma reacção eutectoide a 988 K [80Car] e [86Kne], o valor determinado experimentalmente para a entalpia de formação é muito elevado (em valor absoluto) quando comparado com os valores correspondentes às fases estáveis.

Por sua vez, Kleppa e Watanabe [82Kle] desenvolveram estudos de calorimetria de reacção a altas temperaturas e determinaram as entalpias de mistura, a 1373 K, do zircónio sólido em cobre líquido. As entalpias de formação dos compostos intermetálicos, com fusão congruente, foram determinadas por calorimetria de imersão ou de dissolução em cobre líquido. Todos estes dados intervieram na optimização, muito embora os valores relativos às entalpias de formação tenham sido utilizados com alguma prudência devido às discrepâncias entre as composições inicialmente seleccionadas e as das ligas utilizadas nos ensaios. Por outro lado, a entalpia de formação de Cu₁₀Zr₇ deverá ser superior (em valor absoluto) à do composto Cu₅₁Zr₁₄ o que está em contradição com os valores experimentais determinados por Kleppa e Watanabe [82Kle].

Foram igualmente tidos em consideração os valores de Sudavtsova *et al.* [83Sud] que, por recurso à calorimetria de reacção a altas temperaturas, determinaram a entalpia de mistura, a 1480 K, de ligas do sistema Cu-Zr no estado líquido.

Por seu turno, Sommer e Choi [89Som] determinaram, por calorimetria, as entalpias de formação, a 1473 K, de ligas ricas em cobre no estado líquido. A actividade do cobre na fase líquida das ligas do sistema Cu-Zr foi determinada por espectrometria de massa por recurso a células de efusão de Knudsen. Tal como anteriormente, estes dados foram englobados na optimização. O valor da entalpia de fusão do zircónio a 1473 K foi corrigido tendo em consideração os resultados apresentados em [91Din] pelo que foram introduzidas algumas

correções nos valores das entalpias de formação, àquela mesma temperatura, da fase líquida das ligas ricas em cobre.

Por último, não foram tidos em consideração os valores de Turchanin e Porokhnya [95Tur] relativos às entalpias de formação, a 1473 K, de ligas do sistema Cu-Zr no estado líquido. Efectivamente, tais dados não estavam disponíveis na altura da modelização mas, tal como se pode observar na Fig. 1.4, esses valores estão em consonância com os calculados pelo que não se efectuou nova optimização englobando aqueles dados.

4.1.3 OPTIMIZAÇÃO

4.1.3.1 Introdução

Tal como definido por Dinsdale [91Din], a energia de Gibbs de um elemento puro, i , com uma dada estrutura, é definida pela equação (ver equação 1.2, cap. 3):

$$\begin{aligned} \text{GHSER}_i &= {}^{\circ}G_i(T) - {}^{\circ}H_i^{\text{SER}}(298.15\text{K}) = \\ &= a + b.T + c.T.\ln(T) + d.T^2 + e/T + f.T^3 + g.T^7 + h.T^{-9} \end{aligned} \quad (1.1)$$

Por sua vez, a energia de Gibbs dos compostos é representada pela expressão (ver equação 1.9, cap. 3):

$$G_{\text{comp}}(T) = {}^{\circ}G_{\text{comp}}(T) - \sum_{i=1}^2 x_i H_i^{298.15\text{K}} = a + b.T + \sum_{i=1}^2 x_i \text{GHSER}_i \quad (1.2)$$

A energia de Gibbs de mistura para as fases líquida (ver equação 1.11, cap. 3), cfc-A1, hc-A3 e ccc-A2 (ver secção 3.1.5.5.1) é calculada a partir da expressão:

$$\begin{aligned} G_m &= {}^{\text{ref}}G + {}^{\text{id}}G + {}^{\text{ex}}G \\ {}^{\text{ref}}G &= \sum_{i=\text{Cu,Zr}} x_i {}^{\circ}G_i \\ {}^{\text{id}}G &= RT \sum_{i=\text{Cu,Zr}} x_i \ln(x_i) \end{aligned} \quad (1.3)$$

O modelo de Redlich-Kister [48Red] foi utilizado para representar a energia de Gibbs de excesso da mistura ($^{\text{ex}}G$), segundo a expressão:

$$^{\text{ex}}G = x_{\text{Cu}}x_{\text{Zr}} \sum_{v=0}^n L_v (x_{\text{Cu}} - x_{\text{Zr}})^v \quad (1.4)$$

$$L_v = a + bT$$

Recorreu-se ao “software” *Thermo-Calc* [91Sun] (ver secção 3.2.2.1) para obter os parâmetros L_v , A e B que melhor se ajustam ao sistema.

4.1.3.2 Processo de optimização

A optimização da fase líquida foi desenvolvida a partir dos valores de Sommer e Choi [89Som] relativos à actividade do cobre na fase líquida das ligas do sistema Cu-Zr bem como dos valores corrigidos para a entalpia de mistura dessa mesma fase. Foram igualmente tidos em consideração os valores da entalpia de mistura determinados por Kleppa e Watanabe [82Kle] e Sudavtsova *et al.* [83Sud]. Concluímos que os parâmetros não se alteravam significativamente ao considerar os valores da entalpia para um pequeno acréscimo da fase líquida em vez dos valores da entalpia de mistura, tal como já proposto por Zeng *et al.* [94Zen] face ao trabalho de Lukas e Fries [92Luk].

A optimização dos parâmetros correspondentes às fases Cu_5Zr , $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e cfc-A1 foi desenvolvida em conjunto após optimização dos parâmetros da fase líquida. Por seu turno, a optimização dos parâmetros relativos às fases $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr , Cu_5Zr_8 , $\text{CuZr}_2\text{-H}$ e $\text{CuZr}_2\text{-L}$ desenrolou-se após fixação dos parâmetros correspondentes às fases ccc-A2 e hc-A3 que, por sua vez, tinham sido optimizados conjuntamente com os da fase líquida. Finalmente, procedeu-se à optimização conjunta dos parâmetros relativos às fases Cu_8Zr_3 , Cu_2Zr e $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ após fixação dos parâmetros correspondentes às outras fases.

Após estas optimizações parciais, procedeu-se à optimização conjunta de todos os parâmetros, tendo-se procedido a pequenos ajustes. Na Fig. 1.1 são apresentados os valores teóricos e experimentais relativos ao diagrama de fases; por sua vez, a Fig. 1.2 apresenta o diagrama de fases obtido após modelização e na qual se representa igualmente o comportamento metastável da fase cfc-A1. Na Tabela 1.2 é estabelecida uma comparação

entre os dados obtidos para as reacções invariantes (temperatura e composição das fases em equilíbrio). Por último, a Tabela 1.3 apresenta os parâmetros obtidos após optimização.

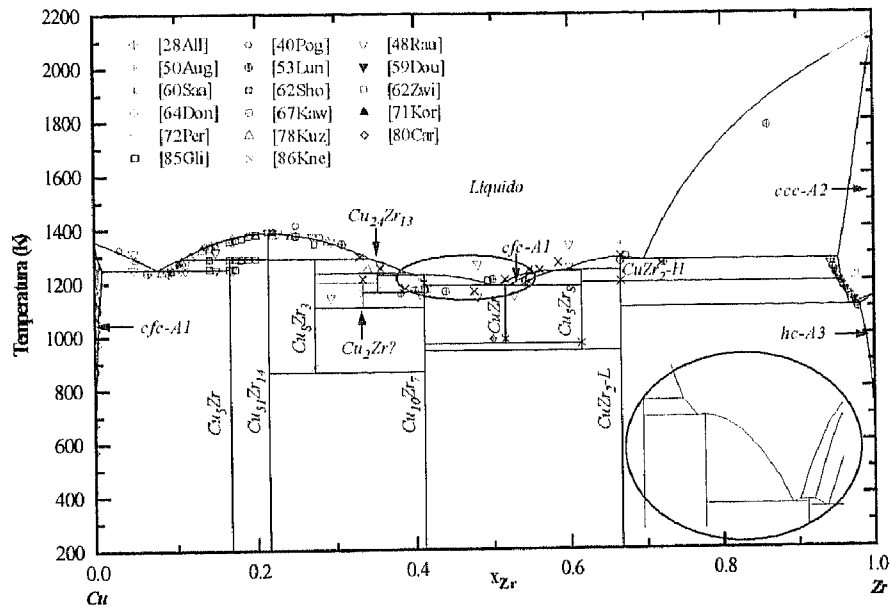


Figura 1.1 Diagrama de fases do sistema Cu-Zr: valores teóricos e experimentais. A zona delimitada pela elipse representa, de forma ampliada, uma parte, devidamente assinalada, do diagrama modelizado.

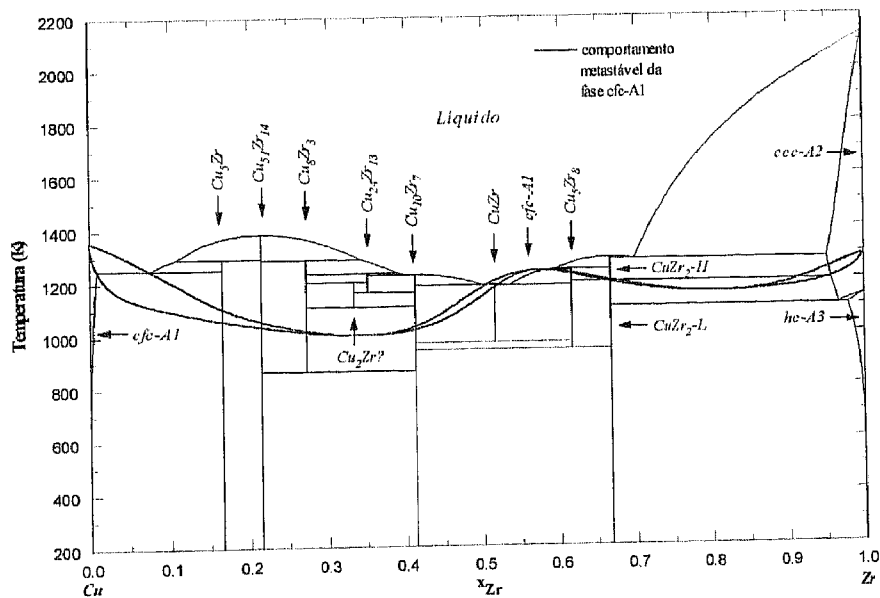


Figura 1.2 Diagrama de fases modelizado. Comportamento da fase metastável cfc-A1.

Tabela 1.2 Dados relativos às reacções invariantes do sistema Cu-Zr

Reacção	Referência	Temperatura (K)	Composição da primeira fase (x_{Zr})	Composição da segunda fase (x_{Zr})
L \leftrightarrow cfc-Al + Cu ₅ Zr	[28All]	1237	0.091	
	[40Pog]	1253	0.0935	0.0077
	[48Rau]	1250	0.10	
	[53Lun]	1238	0.065	
	[60Saa]	1253		0.0011
	[62Sho]	1253		0.0023
	[62Zwi]	1238		0.0008
	[64Don]	1243	0.082 - 0.095	0.0012
	[72Per]	1244	0.089	
	[78Kuz]	1240	0.082	
	[85Gli]	1250		
		$T_{exp} \in [1237, 1253]$	$x_{exp} \in [0.065, 0.10]$	$x_{exp} \in [0.0008, 0.0077]$
Cálculo		1252	0.075	0.0091
L + Cu ₅₁ Zr ₁₄ \leftrightarrow Cu ₅ Zr	[78Kuz]	1283	~0.107	
	[85Gli]	1287		
			$T_{exp} \in [1283, 1287]$	
Cálculo		1291	0.106	
L \leftrightarrow Cu ₅₁ Zr ₁₄	[40Pog]	1413		0.25 (Cu ₃ Zr)
	[48Rau]	1385		0.25 (Cu ₃ Zr)
	[53Lun]	1373		0.25 (Cu ₃ Zr)
	[72Per]	1386		0.2 (Cu ₄ Zr)
	[78Kuz]	1377		0.22 (Cu ₇ Zr ₂)
	[85Gli]	1388		
			$T_{exp} \in [1373, 1413]$	
Cálculo		1386		
L + Cu ₅₁ Zr ₁₄ \leftrightarrow Cu ₈ Zr ₃	[53Lun]	1343	0.308	
	[78Kuz]	1248	0.34	
	[85Gli]	1343		
	[86Kne]	1296	0.33	
			$T_{exp} \in [1248, 1343]$	$x_{exp} \in [0.308, 0.34]$
	Cálculo		1287	0.343

Tabela 1.2 (cont.) Dados relativos às reacções invariantes do sistema Cu-Zr

Reacção	Referência	Temperatura (K)	Composição da primeira fase (x_{Zr})	Composição da segunda fase (x_{Zr})
L \leftrightarrow Cu ₈ Zr ₃ + Cu ₁₀ Zr ₇	[48Rau]	1150	~0.42	
↓	[53Lun]	1158	0.382	
L \leftrightarrow Cu ₂₄ Zr ₁₃ + Cu ₁₀ Zr ₇	[86Kne]	1178	0.387	
		T _{exp} ∈ [1150, 1178]	x _{exp} ∈ [0.382, 0.42]	
	Cálculo	1227 (1226.8)	0.404	
L \leftrightarrow Cu ₁₀ Zr ₇	[53Lun]	1168		0.4 (Cu ₃ Zr ₂)
	[85Gli]	1168		
	[86Kne]	1197		
		T _{exp} ∈ [1168, 1197]		
	Cálculo	1227 (1227.1)		
L \leftrightarrow Cu ₁₀ Zr ₇ + CuZr	[48Rau]	1153	0.42	
	[53Lun]	1163	0.44	
	[86Kne]	1164	0.475	
		T _{exp} ∈ [1153, 1164]	x _{exp} ∈ [0.42, 0.475]	
	Cálculo	1187	0.500	
L \leftrightarrow CuZr	[53Lun]	1208		
↓	[84Lou]	1208		
	[85Gli]	1203		
L + cfc-A1 \leftrightarrow CuZr	[86Kne]	~1208	~0.51	0.515
		T _{exp} ∈ [1203, 1208]		
	Cálculo	1188	0.501	0.522
L \leftrightarrow CuZr ₂	[50Aug]	1338		
↓	[53Lun]	1273		
	[85Gli]	1293		
L \leftrightarrow CuZr ₂ -H	[86Kne]	~1296		
		T _{exp} ∈ [1273, 1338]		
	Cálculo	1287		
L \leftrightarrow ccc-A2 + CuZr ₂	[50Aug]	1271	0.740	
↓				
L \leftrightarrow ccc-A2 + CuZr ₂ -H	[53Lun]	1268	0.724	
		T _{exp} ∈ [1268, 1271]	x _{exp} ∈ [0.724, 0.740]	
	Cálculo	1280	0.697	0.952

Tabela 1.2 (cont.) Dados relativos às reacções invariantes do sistema Cu-Zr

Reacção	Referência	Temperatura (K)	Composição da primeira fase (x_{Zr})	Composição da segunda fase (x_{Zr})
ccc-A2 \leftrightarrow hc-A3 + CuZr ₂ ↓	[50Aug]	1189	0.93	
ccc-A2 \leftrightarrow hc-A3 + CuZr ₂ -L	[53Lun]	1095	0.978	
		$T_{exp} \in [1095, 1189]$	$x_{exp} \in [0.93, 0.978]$	
	<i>Cálculo</i>	1103	0.967	0.980
CuZr \leftrightarrow Cu ₁₀ Zr ₇ + CuZr ₂ ↓	[80Car]	985		
CuZr \leftrightarrow Cu ₁₀ Zr ₇ + Cu ₅ Zr ₈	[86Kne]	985	0.515	
	<i>Cálculo</i>	968		
Cu ₈ Zr ₃ \leftrightarrow Cu ₅₁ Zr ₁₄ + Cu ₁₀ Zr ₇	[86Kne]	885		
	<i>Cálculo</i>	865		
L + Cu ₈ Zr ₃ \leftrightarrow Cu ₂₄ Zr ₁₃	[86Kne]	1251	0.355	
	<i>Cálculo</i>	1234	0.391	
Cu ₂₄ Zr ₁₃ + Cu ₈ Zr ₃ \leftrightarrow Cu ₂ Zr ?	[86Kne]	1212		
	<i>Cálculo</i>	1199		
Cu ₂₄ Zr ₁₃ \leftrightarrow Cu ₂ Zr + Cu ₁₀ Zr ₇ ?	[86Kne]	1168		
	<i>Cálculo</i>	1163		
Cu ₂ Zr \leftrightarrow Cu ₈ Zr ₃ + Cu ₁₀ Zr ?	[86Kne]	1158		
	<i>Cálculo</i>	1107		
cfc-A1 \leftrightarrow CuZr + Cu ₅ Zr ₈	[86Kne]	~1198	0.547	
	<i>Cálculo</i>	1185	0.534	
L + CuZr ₂ -H \leftrightarrow Cu ₅ Zr ₈	[86Kne]	~1271	0.585	
	<i>Cálculo</i>	1245	0.596	
Cu ₅ Zr ₈ \leftrightarrow Cu ₁₀ Zr ₇ + CuZr ₂ -L	[86Kne]	~970		
	<i>Cálculo</i>	942		
CuZr ₂ -H \leftrightarrow CuZr ₂ -L	[86Kne]	~1200		
	<i>Cálculo</i>	1196		
Reacção	Referência	Temperatura (K)	Composição da primeira fase (x_{Zr})	Composição da terceira fase (x_{Zr})
L \leftrightarrow CuZr + CuZr ₂ ↓	[53Lun]	1201	0.543	
L + Cu ₅ Zr ₈ \leftrightarrow cfc-A1	[86Kne]	~1244	0.547	0.561
		$T_{exp} \in [1201, 1244]$	$x_{exp} \in [0.543, 0.547]$	
	<i>Cálculo</i>	1239	0.579	0.580

Tabela 1.3 Energias de formação dos compostos à temperatura T, relativas à entalpia dos elementos puros no seu estado de referência (HSER) a 298.15 K

<i>Fase</i>	<i>Parâmetros (J/mol)</i>
Líquido	${}^0L_{\text{Cu,Zr}} = -69940.8 + 18.816T$ ${}^1L_{\text{Cu,Zr}} = 10674.1 - 10.905T$ ${}^2L_{\text{Cu,Zr}} = 5.000 - 0.123T$
cfc-A1	${}^0L_{\text{Cu,Zr,Va}} = -28760.5 - 11.565T$ ${}^1L_{\text{Cu,Zr,Va}} = 15008.6 - 8.849T$ ${}^2L_{\text{Cu,Zr,Va}} = -42220.8 + 50.791T$
ccc-A2	${}^0L_{\text{Cu,Zr,Va}} = -27809.5 + 17.671T$
hc-A3	${}^0L_{\text{Cu,Zr,Va}} = -1440.53$
Cu ₅ Zr	$G(T) - 5 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) = -79208.5 + 13.640T + 5\text{GHSER}_{\text{Cu}} + \text{GHSER}_{\text{Zr}}$
Cu ₅₁ Zr ₁₄	$G(T) - 51 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 14 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) =$ $= -894400 + 41.737T + 51\text{GHSER}_{\text{Cu}} + 14\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
Cu ₈ Zr ₃	$G(T) - 8 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 3 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) =$ $= -155160 + 3.000T + 8\text{GHSER}_{\text{Cu}} + 3\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
Cu ₂ Zr	$G(T) - 2 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) = -45176.0 + 2.000T + 2\text{GHSER}_{\text{Cu}} + \text{GHSER}_{\text{Zr}}$
Cu ₂₄ Zr ₁₃	$G(T) - 24 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 13 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) =$ $= -554472 + 18.007T + 24\text{GHSER}_{\text{Cu}} + 13\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
Cu ₁₀ Zr ₇	$G(T) - 10 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 7 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) =$ $= -293024 + 34.500T + 10\text{GHSER}_{\text{Cu}} + 7\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
CuZr*	$G(T) - 0.485 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 0.515 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) =$ $= -14533.5 + 0.345T + 0.485\text{GHSER}_{\text{Cu}} + 0.515\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
Cu ₅ Zr ₈	$G(T) - 5 H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 8 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) =$ $= -171809 + 0.800T + 5\text{GHSER}_{\text{Cu}} + 8\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
CuZr ₂ -H	$G(T) - H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 2 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) = -29505.9 - 5.5T + \text{GHSER}_{\text{Cu}} + 2\text{GHSER}_{\text{Zr}}$
CuZr ₂ -L	$G(T) - H_{\text{Cu}}^{0,\text{cfc-A1}}(298.15\text{K}) - 2 H_{\text{Zr}}^{0,\text{hc-A3}}(298.15\text{K}) = -44335.4 + 6.9T + \text{GHSER}_{\text{Cu}} + 2\text{GHSER}_{\text{Zr}}$

* Em [86Kne], a fase CuZr apresenta a composição $x_{\text{Zr}} = 0.515$, correspondente à fórmula Cu₉₇Zr₁₀₃. O valor relativo à energia de Gibbs de formação dessa fase é apresentado em J/mole de átomos.

4.1.4 CONCLUSÕES

- De realçar a concordância entre os valores teóricos e os experimentais relativos ao diagrama de fases. Tal como referido anteriormente, a curva representativa da solubilidade de Zr em Cu ajusta-se aos valores de Pogodin *et al.* [40Pog] que são os únicos que se coadunam com o comportamento metastável proposto para a fase cfc-A1.
- De registar algumas discrepâncias entre os valores teóricos e os experimentais (ver Fig. 1.1), sobretudo na gama de composições ~33 - 41 (% at. Zr). O trabalho de Kneller *et al.* [86Kne] aponta para a existência da fase Cu_2Zr , muito embora não sejam apresentados quaisquer dados sobre a sua estrutura cristalina. Constatou-se que a inclusão do composto Cu_2Zr no diagrama de fases não introduz alterações significativas nos parâmetros das fases vizinhas.
- O domínio de estequiometria para a fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, proposto por Kneller *et al.* [86Kne], não foi tido em consideração devido igualmente à falta de dados sobre a sua estrutura cristalina.
- Kneller *et al.* [86Kne] consideram que a reacção eutectoide $\text{Cu}_5\text{Zr}_8 \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2$ ocorre a uma temperatura “inferior a ~970 K” e que a reprodutibilidade dos valores das temperaturas das diferentes reacções, que ocorrem na gama $800 \text{ K} < T < \sim 1170 \text{ K}$, é da ordem de $\pm 5 \text{ K}$. Para $T > \sim 1170 \text{ K}$, numa gama em que se observam diversas reacções, os autores consideram que se torna mais difícil determinar as temperaturas correspondentes aos diferentes patamares devido a uma reprodutibilidade mais deficiente dos registos de ATD bem como a uma sobreposição de anomalias térmicas.
- Obteve-se uma boa correlação entre os valores calculados e os determinados experimentalmente relativos à actividade do cobre a 1499 K [89Som] e à entalpia de mistura a 1473 K [82Kle], [83Sud] e [89Som] para a fase líquida (ver Figs. 1.3 e 1.4).

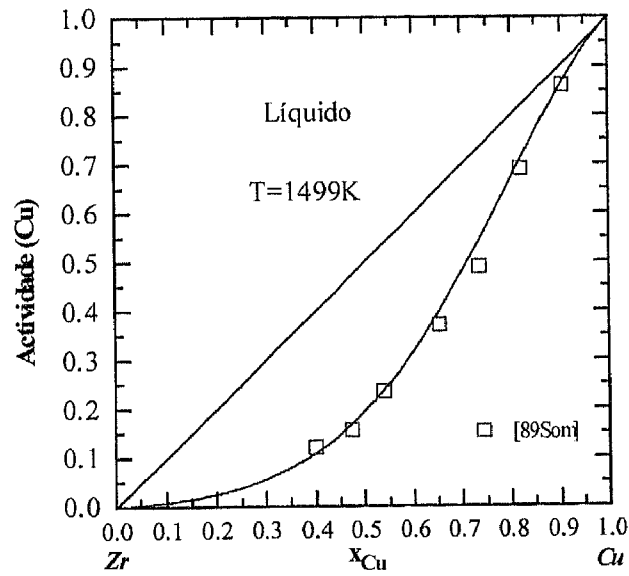


Figura 1.3 Diagrama da actividade do Cu, versus fracção atómica do Cu, na fase líquida do sistema Cu-Zr: valores teóricos e experimentais para $T = 1499$ K.

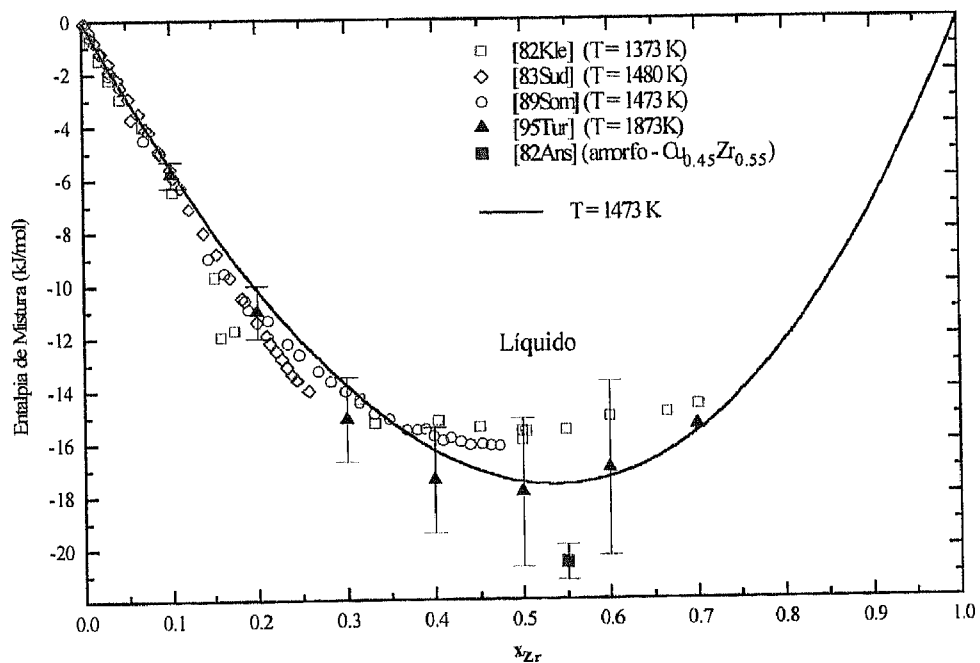


Figura 1.4 Diagrama da entalpia de mistura, versus fracção atómica do Zr, para a fase líquida do sistema Cu-Zr: valores teóricos e experimentais para $T = 1473$ K.

- Por último, foi estabelecida uma comparação entre os valores teóricos e os experimentais relativos à entalpia de formação padrão, a 298 K, dos compostos do sistema Cu-Zr, embora subsistam muitas dúvidas relativamente à correspondência entre os compostos mencionados na literatura e os utilizados no presente trabalho (ver Fig. 1.5).

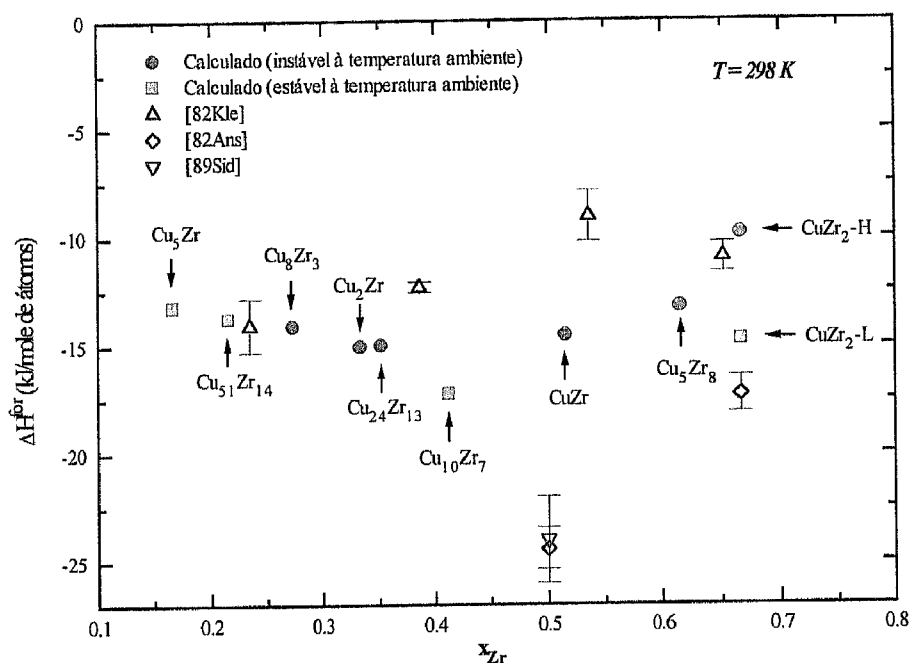


Figura 1.5 Entalpia de formação padrão, a 298 K, dos compostos do sistema Cu-Zr: valores teóricos e experimentais.

4.2 ELABORAÇÃO, ANÁLISE QUANTITATIVA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

4.2.1 INTRODUÇÃO

Tal como anteriormente referido, após se ter procedido à optimização e modelização do sistema Cu-Zr, subsistiram algumas dúvidas, nomeadamente:

- a existência das fases e das reacções propostas por Kneller *et al.* [86Kne];

- a confirmar-se a existência das novas fases, quais as estruturas cristalinas correspondentes;
- a confirmar-se a existência das reacções propostas, a que temperatura ocorrem e qual a composição das fases em equilíbrio;
- configuração mais fidedigna para a linha de *solvus* na zona mais rica em Cu.

Assim, após recolha minuciosa de dados e posterior optimização e modelização do sistema, desenvolveu-se um estudo experimental aprofundado visando colmatar tais dúvidas.

Para tal, procedeu-se à preparação de ligas do sistema Cu-Zr que foram estudadas por recurso às seguintes técnicas: ATD, CDV, MEV/EDS, DRX (baixas e altas temperaturas) e medição da resistividade eléctrica.

As amostras foram elaboradas num forno de fusão a arco; a sua composição química foi confirmada por espectrometria de fluorescência de raios X e por espectroscopia de dispersão de energias.

Após fusão, algumas das amostras foram submetidas a tratamentos térmicos criteriosamente seleccionados.

4.2.2 ELABORAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS

Para cada composição a investigar, procedeu-se à elaboração de ligas, com 1 ou 2 g de peso, obtidas a partir da fusão de elementos quimicamente puros, sob uma atmosfera de argon de elevada pureza (ver secção 2.5.1.1).

As ligas foram, na sua maior parte, analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X (ver secção 2.5.1.2). No entanto, a composição global de todas as ligas foi confirmada em MEV/EDS. Convém referir que a análise global obtida por recurso a este método é susceptível de erro (em alguns casos, poderá tornar-se mesmo elevado) uma vez que se trata de um método de análise essencialmente pontual, pelo que a eventual heterogeneidade da amostra e, sobretudo, o seu potencial polimorfismo podem induzir erros bastante consideráveis.

Verificámos, contudo, muito provavelmente devido ao facto das microestruturas obtidas nas diferentes amostras serem, na maior parte dos casos, extremamente finas, uma boa concordância entre os valores das análises obtidas por MEV/EDS e por espectrometria de fluorescência de raios X.

A calibração do espectrómetro de fluorescência de raios X foi efectuada por recurso a ligas do sistema Cu-Zr com fracções atómicas de zircónio de 0.8, 0.6, 0.3 e 0.1. Procurou-se com esta calibração abranger essencialmente a gama de composições em que o número de amostras a ensaiar era mais elevado; os resultados das análises apresentam uma incerteza média de 5.6%.

As amostras investigadas única e exclusivamente por DRX não foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X visto não ser fundamental, para este tipo de ensaios, determinar com rigor a sua composição, sendo suficiente o conhecimento das fases em equilíbrio. Assim, limitámo-nos a considerar os resultados obtidos em MEV/EDS.

4.2.3 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

Os tratamentos térmicos foram levados a cabo num forno de radiação de baixa inércia térmica, sob atmosfera de um gás inerte (árgon ou hélio) (ver secção 2.5.1.3). Os tratamentos efectuados foram de dois tipos:

- recozimento de homogeneização;
- arrefecimento rápido após patamar isotérmico.

Este último tipo de tratamento visava o “congelamento” das fases em equilíbrio a uma determinada temperatura para posterior identificação por MEV/EDS e DRX. As Figs. 1.6 e 1.7 apresentam, a título exemplificativo, as curvas de arrefecimento de duas amostras do sistema Cu-Zr, com fracções atómicas de Zr de 0.376 e 0.286, em que se recorreu à insuflação de árgon ou de hélio para promover o referido “congelamento” (ver secção 2.5.1.3).

Por sua vez, a Tabela 1.4 apresenta as velocidades de arrefecimento atingidas para cada uma das amostras. Tais velocidades foram determinadas a partir da tangente à curva de arrefecimento no ponto correspondente à temperatura crítica relativa a cada equilíbrio em análise e, nos casos da não existência de tal temperatura, a partir dos valores obtidos para os primeiros 15 segundos de arrefecimento.

A Tabela 1.4 apresenta igualmente a temperatura do patamar isotérmico que precede o arrefecimento rápido das amostras assim como a temperatura crítica, segundo dados da bibliografia ou valores determinados experimentalmente em ATD (ver secção 4.3).

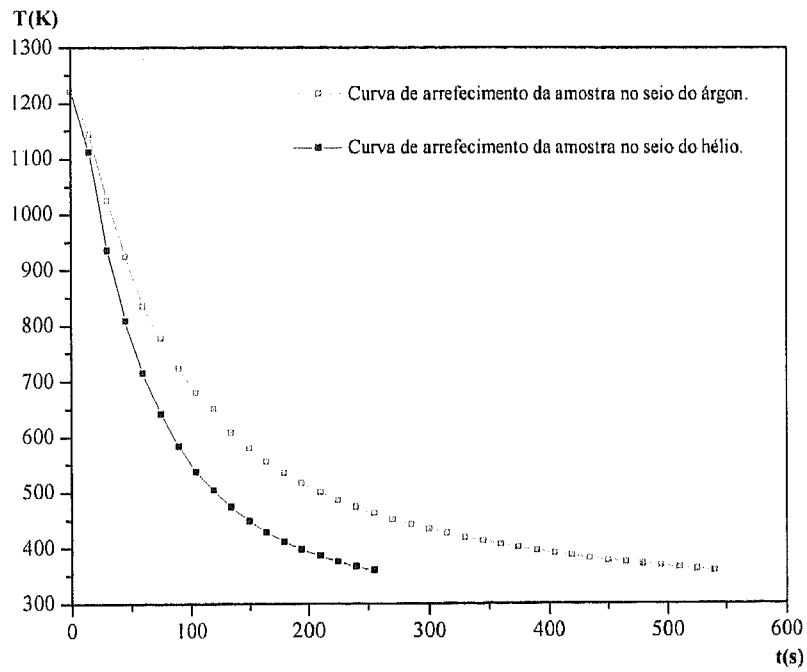


Figura 1.6 Curvas de arrefecimento, no seio de uma atmosfera de gás inerte (árgon ou hélio), de uma amostra do sistema Cu-Zr, com $x_{Zr} = 0.376$, após patamar isotérmico.

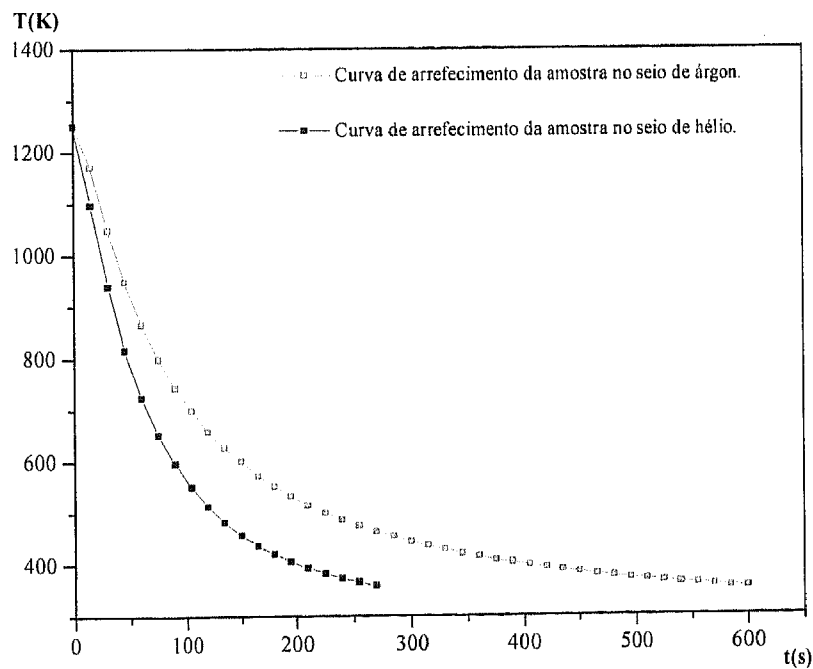


Figura 1.7 Curvas de arrefecimento, no seio de uma atmosfera de gás inerte (árgon ou hélio), de uma amostra do sistema Cu-Zr, com $x_{Zr} = 0.286$, após patamar isotérmico.

Tabela 1.4 Velocidade de arrefecimento das amostras do sistema Cu-Zr após patamar isotérmico

Composição química das amostras (x_{Zr})	Temperatura do patamar isotérmico (K)	Temperatura crítica (K)	Referência	Gás inerte utilizado no tratamento térmico	Velocidade de arrefecimento (K/s)
0.663	963	-	[86Kne], exp.	Ar	-
0.652	1255	~1235	exp.	Ar	7.7
0.652	1242	~1235	exp.	Ar	4.7
0.652	1220	~1200	[86Kne], exp.	Ar	5.6
0.652	1210	~1200	[86Kne], exp.	Ar	4.5
0.652	1050	~1002	exp.	Ar	3.2
0.652	990	~970	[86Kne]	Ar	3.4
0.640	1250	~1235	exp.	He	10.4
0.640	1210	~1200	[86Kne], exp.	He	7.3
0.640	1100	~1005	exp.	He	5.9
0.600	1228	~1202/~1218	[86Kne], exp.	Ar	5.8
0.600	1205	~1188	exp.	Ar	5.1
0.600	1203	~1188	exp.	Ar	5.7
0.581	1230	~1202/~1218	[86Kne], exp.	He	8.9
0.581	1205	~1188	exp.	He	9.1
0.581	1100	~1005	exp.	He	7.6
0.581	995	~985	[80Car]	Ar	-
0.581	975	~970	[86Kne]	Ar	2.7
0.581	963	-	exp.	Ar	-
0.550	1215	~1202/~1186	[86Kne], exp.	Ar	7.1
0.537	1217	~1202/~1197	[86Kne], exp.	Ar	5.6
0.537	1200	~1195	exp.	Ar	8.5
0.537	1190	~1185	exp.	Ar	4.0
0.525	1215	~1214/~1194	exp.	He	7.4
0.515	1210	~1191	exp.	He	7.3
0.500	1215	~1190	exp.	He	7.4
0.500	1213	~1190	exp.	Ar	4.7
0.500	1187	~1182/~1174	exp.	Ar	5.5
0.485	1200	~1184	exp.	He	6.8
0.485	1177	~1168	[86Kne], exp.	Ar	6.1
0.439	995	~985	[80Car]	Ar	5.6

Obs: exp. – valores determinados experimentalmente.

Tabela 1.4 (cont.) Velocidade de arrefecimento das amostras do sistema Cu-Zr após patamar isotérmico

Composição química das amostras (x_{Zr})	Temperatura do patamar isotérmico (K)	Temperatura crítica (K)	Referência	Gás inerte utilizado no tratamento térmico	Velocidade de arrefecimento (K/s)
0.376	1220	~1204	exp.	Ar	6.5
0.376	1220	~1204	exp.	He	9.5
0.335	1287	~1261/~1273	[86Kne], exp.	Ar	7.8
0.335	1245	~1220/~1232	[86Kne], exp.	Ar	5.6
0.335	1203	~1174/~1197	[86Kne], exp.	Ar	6.2
0.303	1325	~1307/~1298	[86Kne], exp.	Ar	9.3
0.303	1294	~1259/~1263	[86Kne], exp.	Ar	7.7
0.303	1177	~1167	[86Kne]	Ar	6.1
0.300	1325	~1307/~1298	[86Kne], exp.	He	9.4
0.300	1294	~1261	[86Kne], exp.	He	10.6
0.300	1213	~1186	exp.	He	6.6
0.300	1213	~1186	exp.	Ar	4.2
0.300	1150	-	-	Ar	4.0*
0.300	1100	-	-	He	5.9*
0.300	1040	-	-	Ar	3.8*
0.300	895	~885	[86Kne]	Ar	2.5
0.300	875	-	[86Kne], exp.	Ar	-
0.286	1287	~1261/~1267	[86Kne], exp.	Ar	8.1
0.286	1250	~1221/~1219	[86Kne], exp.	Ar	5.3
0.286	1250	~1221/~1219	[86Kne], exp.	He	10.4
0.286	1245	~1221/~1219	[86Kne], exp.	Ar	4.9
0.286	1203	~1165/~1185	[86Kne], exp.	Ar	3.9
0.246	1325	~1305	[86Kne], exp.	He	9.4
0.246	1294	~1270	exp.	He	10.6
0.246	1250	-	-	He	10.9*
0.246	1213	-	exp.	He	6.6
0.246	895	~885	[86Kne]	Ar	1.2
0.246	875	-	exp.	Ar	-
0.231	1287	~1271	exp.	Ar	7.2
0.231	1245	-	exp.	Ar	5.6*
0.231	1203	-	exp.	Ar	4.3*

Obs: exp. – valores determinados experimentalmente;

* – valor correspondente à velocidade de arrefecimento para os primeiros 15 s.

4.3 ENSAIOS DE CDV/ATD

4.3.1 INTRODUÇÃO

Estes ensaios tinham por objectivo principal a identificação das temperaturas de ocorrência das diferentes reacções no sistema Cu-Zr.

Foi dada alguma ênfase às composições que poderão ajudar a colmatar algumas dúvidas pelo que o estudo incidiu essencialmente sobre amostras da gama de composições $0.22 < x_{Zr} < 0.67$.

Algumas das amostras sofreram um recozimento de homogeneização a 1103 K durante 24 h. Para uma segunda série de ensaios, e numa tentativa de esclarecer o aparecimento de alguns picos duvidosos nas curvas de ATD, as amostras com composições entre $0.215 < x_{Zr} < 0.273$ foram submetidas a um recozimento àquela mesma temperatura, durante um período de 96 h. De referir que, em qualquer um dos casos, o tratamento processou-se sempre no seio de uma atmosfera de argon de elevada pureza (ver secção 4.2.3)

4.3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios foram desenvolvidos, sempre no seio de uma atmosfera de argon de elevada pureza, em três aparelhos diferentes: ATD *Shimadzu*, ATD/ATG (análise termogravimétrica) *Setaram* e ATD/ATG *TA Instruments SDT 2960* (ver secção 2.1.4.1).

Foram utilizados cadinhos de Al_2O_3 ; realizaram-se análises em MEV/EDS para assegurar que as amostras não tinham reagido com os cadinhos.

Para cada composição, foram efectuados pelo menos quatro aquecimentos (com amostras diferentes), com taxas de aquecimento de 2, 5, 10 e 20 K/min; para algumas composições, foram feitos dois ciclos de aquecimento/arrefecimento sucessivos. De realçar que, face à elevada reactividade das amostras, não foi possível obter, para algumas composições, resultados a partir das curvas relativas a uma taxa de aquecimento de 2 K/min.

Os pontos correspondentes à curva de *liquidus* foram obtidos por extrapolação, para uma taxa de aquecimento de “0 K/min”, dos valores determinados com as taxas de aquecimento utilizadas. As temperaturas relativas às reacções invariantes foram determinadas,

sempre que possível, a partir das curvas obtidas com uma taxa de aquecimento de 2 K/min. De referir que, na gama de composições com fortes indícios de ocorrência de reacções peritéticas, repetiram-se alguns ensaios com amostras que tinham sofrido um recozimento mais prolongado (ver secção 4.3.1), tendo tido sempre o cuidado de considerar unicamente os resultados obtidos a partir da curva de aquecimento pois, efectivamente, corre-se o risco de os picos obtidos em ciclos subsequentes não corresponderem às reacções originais.

Admite-se que a incerteza das medidas de CDV/ATD é de cerca de ± 5 K, podendo esse valor ser menor para as medidas a temperaturas mais baixas.

4.3.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1.5 e comparados com os dados do diagrama modelizado [96Bra] na secção 4.1.3.2 (ver Figs. 1.8 a 1.12). Nestas figuras, poder-se-ão observar igualmente as curvas de aquecimento em ATD de amostras com composições em que há mais dúvidas relativamente ao traçado do diagrama de fases.

Nas Figs. 1.13 e 1.14 estabelece-se uma comparação entre os resultados obtidos e os dados resultantes da modelização termodinâmica desenvolvida por outros investigadores [86Kne] e [94Zen]. Por último, na Fig. 1.15, promove-se uma comparação entre os resultados obtidos e os valores experimentais já publicados.

Tabela 1.5 Valores experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD

<i>Composição química das amostras (x_{Zr})</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Taxa de aquecimento (K/min)</i>
0.800	1124	5
0.800	1240	5
0.800	1300	5
0.785	1240	10
0.785	1286	2
0.663	1198	2
0.663	1204	2
0.663	1234	2
0.663	1299	0*
0.652	1192	10
0.652	1194	10
0.652	1221	10
0.652	1279	5

* - estes pontos foram obtidos por extrapolação para uma taxa de aquecimento igual a "0 K/min".

Tabela 1.5 (cont.) Valores experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD

<i>Composição química das amostras (x_{Zr})</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Taxa de aquecimento (K/min)</i>
0.640	1191	2
0.640	1195	2
0.640	1224	2
0.640	1282	2
0.608	1005	10
0.608	1186	5
0.608	1188	5
0.608	1219	5
0.608	1265	5
0.600	1186	2
0.600	1188	2
0.600	1218	2
0.600	1257	0*
0.581	1006	10
0.581	1189	5
0.581	1219	5
0.581	1243	5
0.573	1005	10
0.573	1185	5
0.573	1186	5
0.573	1209	5
0.573	1234	5
0.550	1184	2
0.550	1215	2
0.550	1229	2
0.543	1177	2.5
0.543	1181	2.5
0.543	1202	2.5
0.543	1220	2.5
0.537	999	10
0.537	1193	2
0.537	1196	2
0.537	1228	2
0.537	1242	0*
0.530	1004	10
0.530	1197	10
0.530	1228	10
0.530	1247	10
0.515	1006	10
0.515	1187	2
0.515	1190	2
0.515	1224	2
0.515	1239	2
0.500	1171	10
0.500	1183	10
0.500	1195	10
0.500	1233	2

* - estes pontos foram obtidos por extrapolação para uma taxa de aquecimento igual a "0 K/min".

Tabela 1.5 (cont.) Valores experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD

<i>Composição química das amostras (x_{Zr})</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Taxa de aquecimento (K/min)</i>
0.485	1169	5
0.485	1182	5
0.485	1218	5
0.470	1174	10
0.470	1186	10
0.470	1206	10
0.439	999	10
0.439	1172	2
0.439	1204	2
0.406	1194	2
0.406	1197	2
0.406	1198	2
0.406	1202	0*
0.395	1195	2
0.395	1200	0*
0.376	1196	2
0.376	1201	2
0.376	1233	0*
0.360	1191	2
0.360	1195	2
0.360	1229	2
0.360	1238	2
0.360	1272	2
0.339	1196	2
0.339	1232	2
0.339	1241	2
0.339	1273	2
0.339	1310	0*
0.335	1203	10
0.335	1241	10
0.335	1251	10
0.335	1277	10
0.335	1313	10
0.303	1187	5
0.303	1218	5
0.303	1262	5
0.303	1299	5
0.303	1341	5
0.300	1187	5
0.300	1218	5
0.300	1262	5
0.300	1299	5
0.300	1351	5
0.286	1184	2
0.286	1219	2
0.286	1269	2
0.286	1296	2
0.286	1367	0*

* - estes pontos foram obtidos por extrapolação para uma taxa de aquecimento igual a "0 K/min".

Tabela 1.5 (cont.) Valores experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD

Composição química das amostras (x_{Zr})	Temperatura (K)	Taxa de aquecimento (K/min)
0.259	1275	5
0.259	1304	5
0.259	1385	5
0.246	1270	5
0.246	1306	5
0.246	1382	5
0.231	1270	10
0.231	1306	10
0.231	1376	10
0.153	1270	10
0.153	1309	10
0.153	1359	10
0.139	1266	10
0.139	1313	10
0.139	1331	10
0.128	1275	10
0.128	1311	10
0.128	1320	10
0.106	1272	10
0.100	1273	10
0.100	1287	10
0.060	1271	10
0.060	1310	10

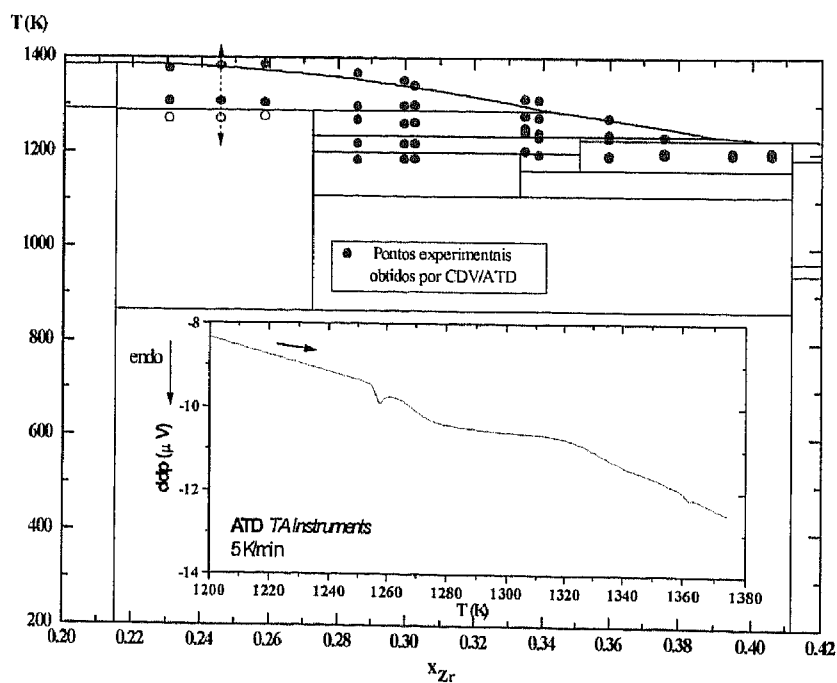


Figura 1.8 Vista parcial do diagrama de fases modelizado [96Bra] no qual foram sobrepostos alguns dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD; os círculos a branco representam os pontos experimentais obtidos após as amostras terem sofrido um recozimento de homogeneização a 1103 K durante 96 h. Inserção de uma curva de ATD (primeiro aquecimento) relativa a uma amostra com composição correspondente à indicada pelas setas.

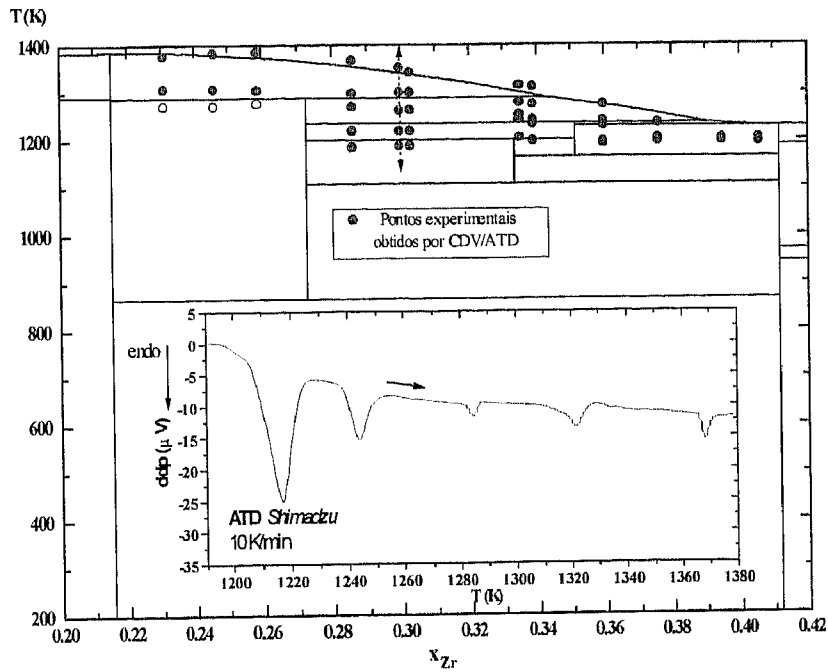


Figura 1.9 Vista parcial do diagrama de fases modelizado [96Bra] no qual foram sobrepostos alguns dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD; os círculos a branco representam os pontos experimentais obtidos após as amostras terem sofrido um recozimento de homogeneização a 1103 K durante 96 h. Inserção de uma curva de ATD (primeiro aquecimento) relativa a uma amostra com composição correspondente à indicada pelas setas.

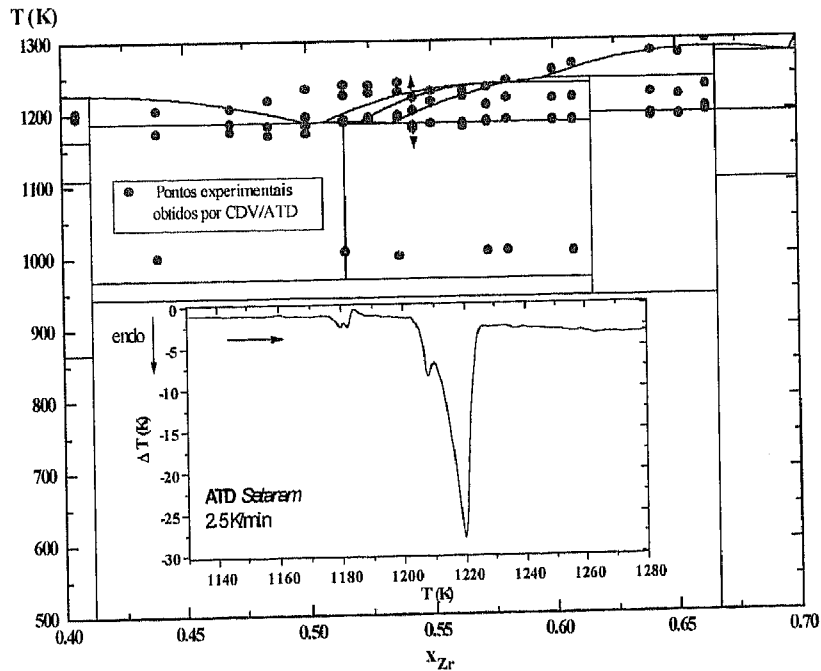


Figura 1.10 Vista parcial do diagrama de fases modelizado [96Bra] no qual foram sobrepostos alguns dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD. Inserção de uma curva de ATD (primeiro aquecimento) relativa a uma amostra com composição correspondente à indicada pelas setas.

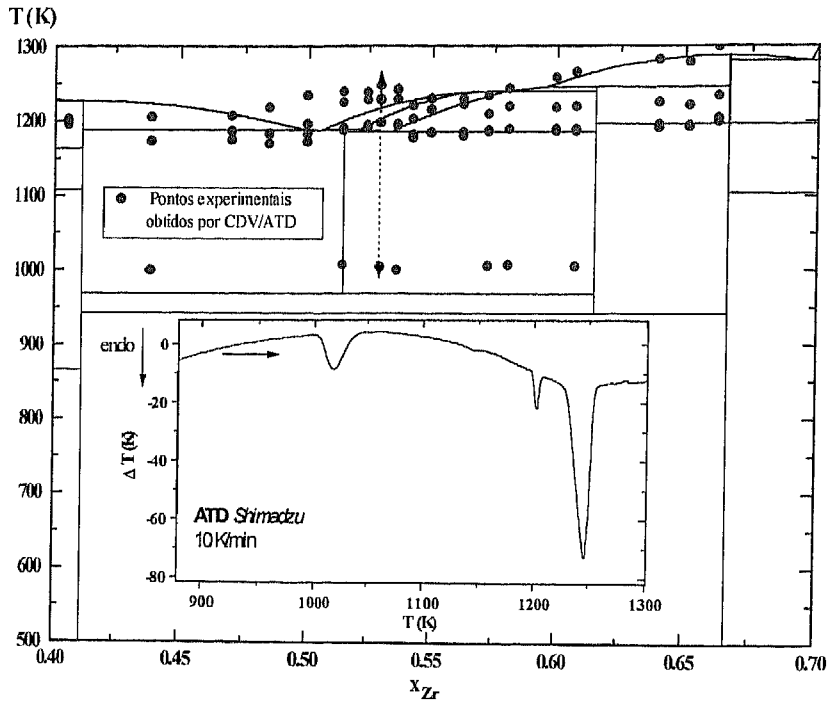


Figura 1.11 Vista parcial do diagrama de fases modelizado [96Bra] no qual foram sobrepostos alguns dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD. Inserção de uma curva de ATD (primeiro aquecimento) relativa a uma amostra com composição correspondente à indicada pelas setas.

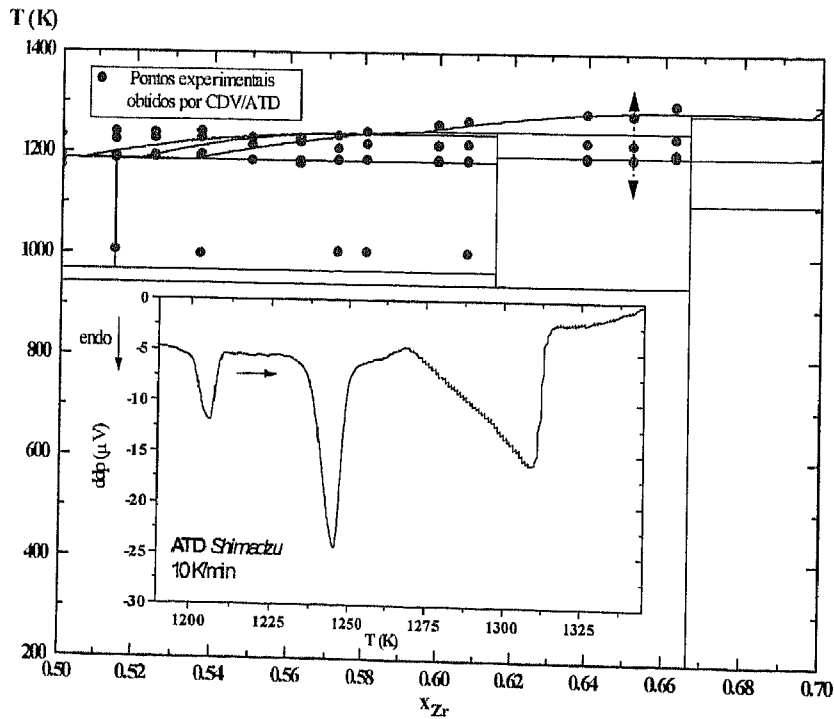


Figura 1.12 Vista parcial do diagrama de fases modelizado [96Bra] no qual foram sobrepostos alguns dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD. Inserção de uma curva de ATD (primeiro aquecimento) relativa a uma amostra com composição correspondente à indicada pelas setas.

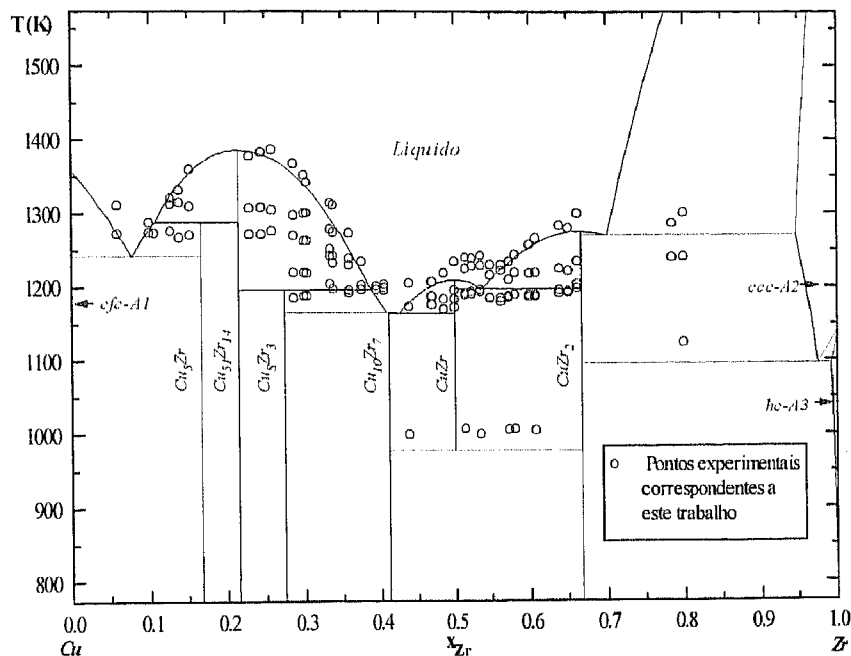


Figura 1.13 Análise comparativa entre o diagrama modelizado por Zeng *et al.* [94Zen] (retirado da base de dados COST 507 [94COS] a partir do Thermo-Calc [91Sun]) e os pontos experimentais obtidos no estudo desenvolvido.

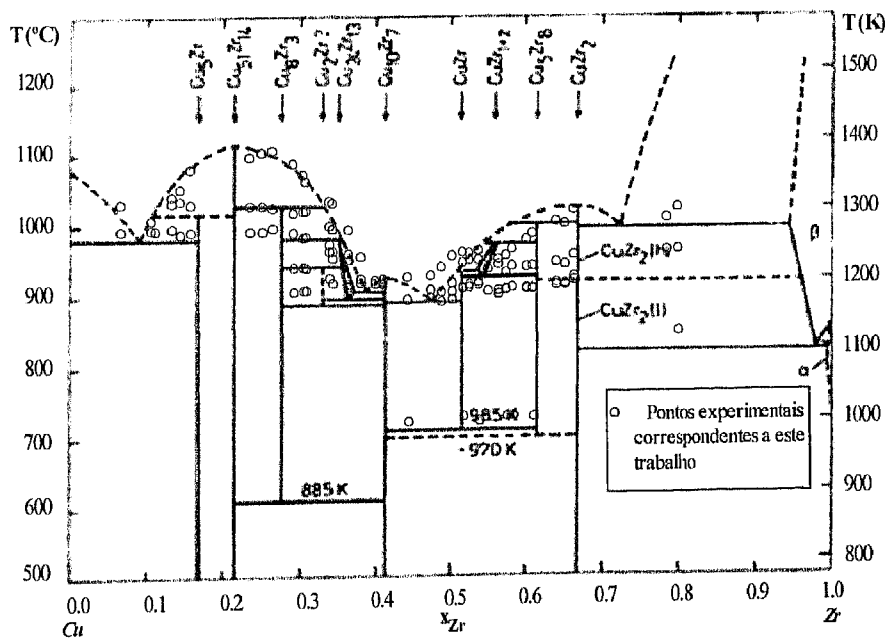


Figura 1.14 Análise comparativa entre o diagrama modelizado por Kneller *et al.* [86Kne] e os pontos experimentais obtidos no estudo desenvolvido.

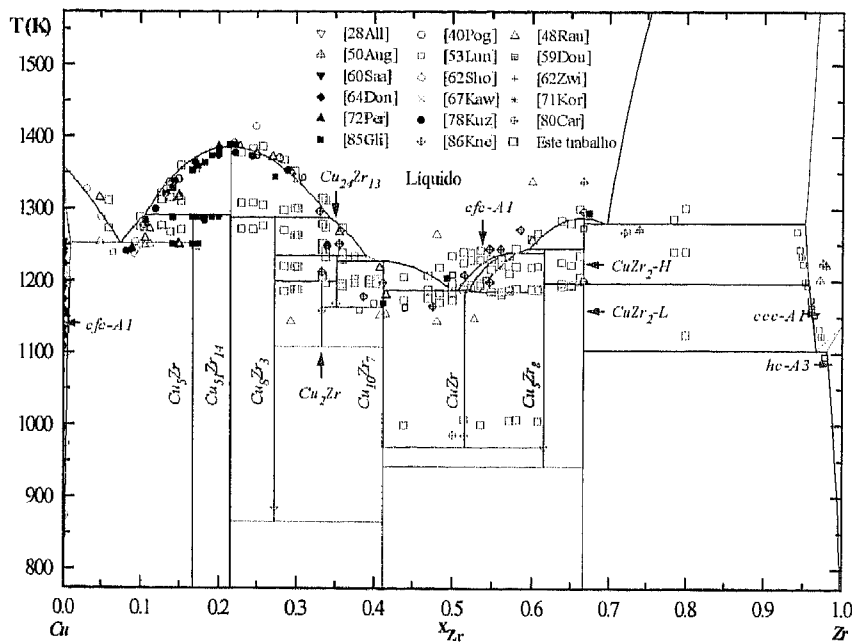


Figura 1.15 Análise comparativa entre o diagrama modelizado por Braga *et al.* [96Bra] (ver secção 4.1.3.2) e todos os pontos experimentais disponíveis.

4.3.4 CONCLUSÕES

- Nenhum dos diagramas publicados (incluindo o modelizado na secção 4.1.3.2) é totalmente coerente com os resultados dos ensaios de CDV/ATD deste trabalho.
- Na gama de composições $0 < x_{Zr} < 0.2$, o diagrama modelizado que mais se ajusta aos pontos experimentais obtidos é o desenvolvido por Kneller *et al.* [86Kne]. Efectivamente, os dados relativos aos equilíbrios $L \leftrightarrow \text{cfc-A1} + \text{Cu}_5\text{Zr}$ e $L + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} \leftrightarrow \text{Cu}_5\text{Zr}$ (ver Fig. 1.14) são mais consentâneos com os valores experimentais determinados neste trabalho. No entanto, em termos da curva de *liquidus* $L/L + \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, observa-se um bom ajustamento entre os pontos experimentais e o diagrama modelizado por diferentes investigadores [86Kne], [94Zen] e [96Bra]. De referir que, para limitar a oxidação do Cu, estes pontos foram extraídos de curvas de CDV/ATD obtidas para uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

- Na gama de composições $0.2 < x_{Zr} < 0.45$, a modelização de Kneller *et al.* [86Kne] continua a ser a que melhor se ajusta aos valores experimentais obtidos neste trabalho. No entanto, a temperatura correspondente à decomposição peritética do Cu_8Zr_3 , determinada nos ensaios com amostras com fracções atómicas de Zr de 0.231, 0.246 e 0.259 é inferior à apresentada na modelização de Kneller *et al.* [86Kne]. De realçar o facto de as curvas de CDV/ATD obtidas com estas amostras, após recozimento de homogeneização a 1103 K durante 96 h (em amostras com ~ 150 mg) sob uma atmosfera de argón de elevada pureza (ver secção 4.3.1), ainda revelarem a existência de picos correspondentes aos pontos representados por círculos abertos no diagrama de fases das Figs. 1.8 e 1.9. A ocorrência de uma transformação correspondente a estes pontos carece de confirmação pelos ensaios de difracção de raios X a altas temperaturas (ver secção 4.4.3.2).
- Da análise dos resultados dos ensaios de CDV/ATD pode-se concluir que, na gama de composições $0.273 \leq x_{Zr} \leq 0.335$, deve haver pelo menos outra fase estável entre ~ 1190 K e ~ 1300 K. Esta fase poderá ser $Cu_{24}Zr_{13}$ e/ou Cu_2Zr , tal como sugerido por Kneller *et al.* [86Kne].
- Na gama de composições $0.47 \leq x_{Zr} \leq 0.55$, a curva de *liquidus* obtida a partir dos resultados experimentais é muito diferente da obtida na modelização [86Kne], [94Zen] e [96Bra]. A forma da curva indicia a fusão congruente de uma fase com composição $x_{Zr} \cong 0.50$.
- Na gama de composições $0.55 \leq x_{Zr} \leq 0.67$, a curva de *liquidus* obtida a partir dos resultados experimentais é muito diferente da obtida na modelização de Kneller *et al.* [86Kne] mas muito semelhante à das modelizações de Zeng *et al.* [94Zen] e Braga *et al.* [96Bra].
- Tendo em conta os picos obtidos para as amostras com composições $0.439 \leq x_{Zr} \leq 0.667$, $x_{Zr} = 0.785$ e $x_{Zr} = 0.800$, poder-se-á inferir que a transformação $CuZr_2-L \leftrightarrow CuZr_2-H$ ocorre a ~1230 K e não a 1200 K, tal como proposto por Kneller *et al.* [86Kne].

- O pico correspondente à reacção eutectoide $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, a 885 K, não pode ser observado.
- Foi detectado um pico a ~ 523 K para amostras com composições na gama $0.439 \leq x_{\text{Zr}} \leq 0.667$ que pode corresponder, tal como proposto por Carvalho e Harris [80Car], à transformação martensítica do CuZr numa fase metastável de estrutura desconhecida.
- Nas curvas de CDV/ATD relativas às amostras com composições $0.55 < x_{\text{Zr}} \leq 0.67$, detectou-se um pico a ~ 1000 K que pode ser conotado com a reacção $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2\text{-L}$. Contudo, face à falta de indícios de um segundo pico, não foi possível confirmar a ocorrência deste equilíbrio.

4.4 ENSAIOS DE MEV/EDS E DE DRX

4.4.1 INTRODUÇÃO

Estes estudos visavam a identificação das fases envolvidas nos diferentes equilíbrios do sistema Cu-Zr, nomeadamente:

- à temperatura ambiente, por recurso às técnicas de MEV/EDS e de DRX;
- a altas temperaturas, utilizando técnicas de MEV/EDS e de DRX (à temperatura ambiente e a altas temperaturas). De referir que as análises em MEV/EDS e em DRX (à temperatura ambiente) incidiram sobre amostras previamente arrefecidas após patamar isotérmico (ver secção 4.2.3).

4.4.2 FASES EM EQUILÍBRIO À TEMPERATURA AMBIENTE

À temperatura ambiente, foi possível identificar os seguintes domínios bifásicos no sistema Cu-Zr:

- cfc-A1 (Cu) + Cu_5Zr (ver Fig. 1.16);
- $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ + $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (ver Figs. 1.17 e 1.18);
- $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ + CuZr (ver Fig. 1.19);
- CuZr + CuZr_2 (ver Fig. 1.20);
- CuZr_2 + hc-A3 (Zr) (ver Fig.1.21).

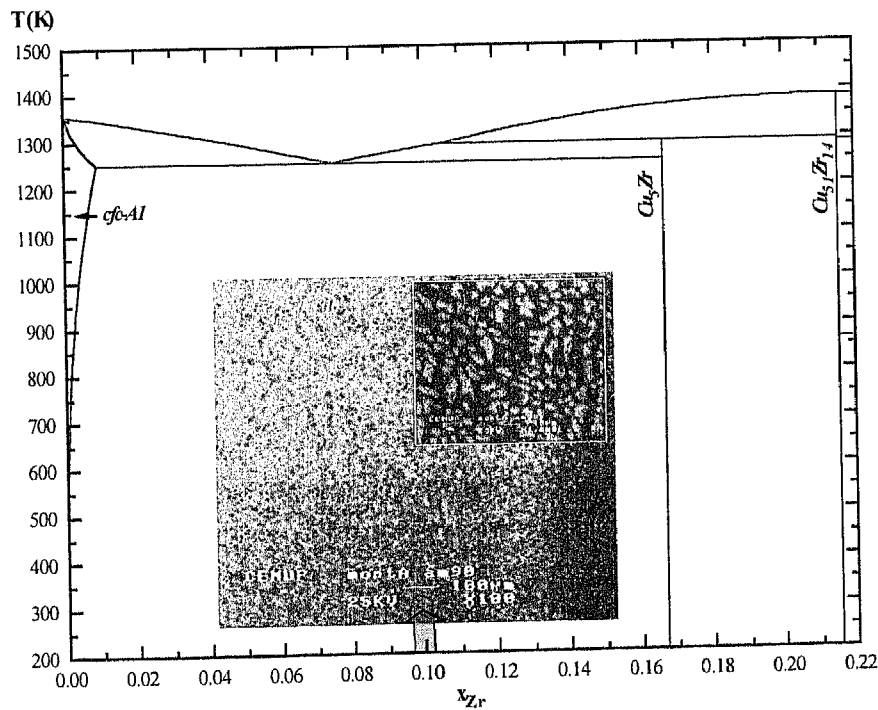


Figura 1.16 Microestrutura de uma liga, no estado bruto de vazamento, com composição $x_{\text{Zr}} = 0.100$ (Ampliações 100x e 500x). As zonas mais claras são relativas à fase Cu_5Zr e as mais escuras à fase cfc-A1 (Cu). (Fotografia inserida no campo correspondente do diagrama de fases modelizado [96Bra]).

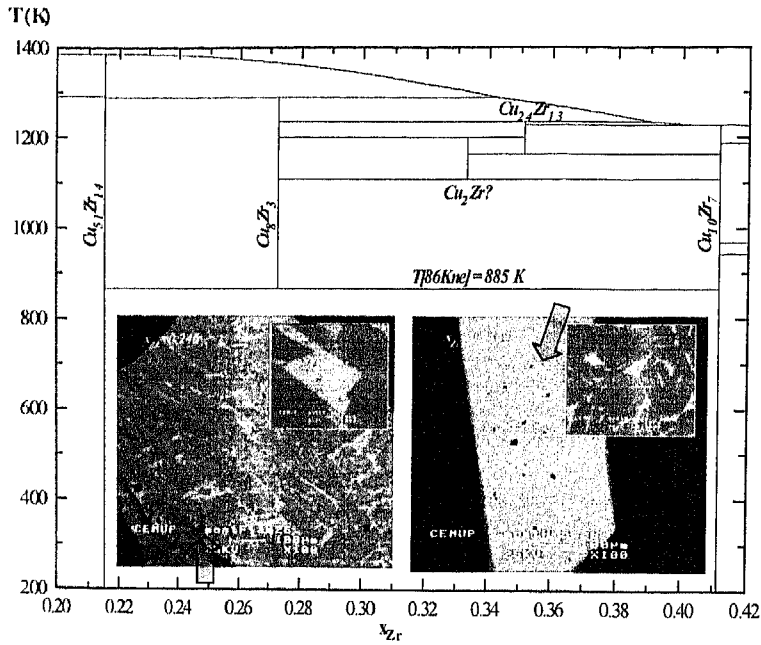


Figura 1.17 Microestrutura de uma liga com composição $x_{Zr} = 0.246$ (Ampliações 100x e 500x). A fotografia da esquerda diz respeito ao estado bruto de vazamento e a da direita ao de recozimento a 869 K durante 30 min. As zonas mais claras são relativas à fase $Cu_{10}Zr_7$ e as mais escuras à fase $Cu_{51}Zr_{14}$. (Fotografias inseridas no campo correspondente do diagrama de fases modelizado [96Bra]).

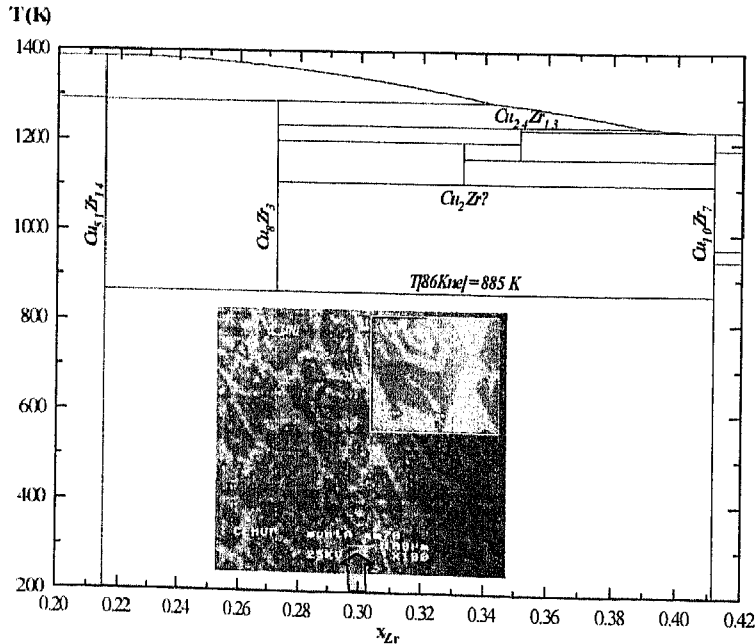


Figura 1.18 Microestrutura de uma liga, no estado bruto de vazamento, com composição $x_{Zr} = 0.300$ (Ampliações 100x e 500x). As zonas mais claras são relativas à fase $Cu_{10}Zr_7$ e as mais escuras à fase $Cu_{51}Zr_{14}$. (Fotografia inserida no campo correspondente do diagrama de fases modelizado [96Bra]).

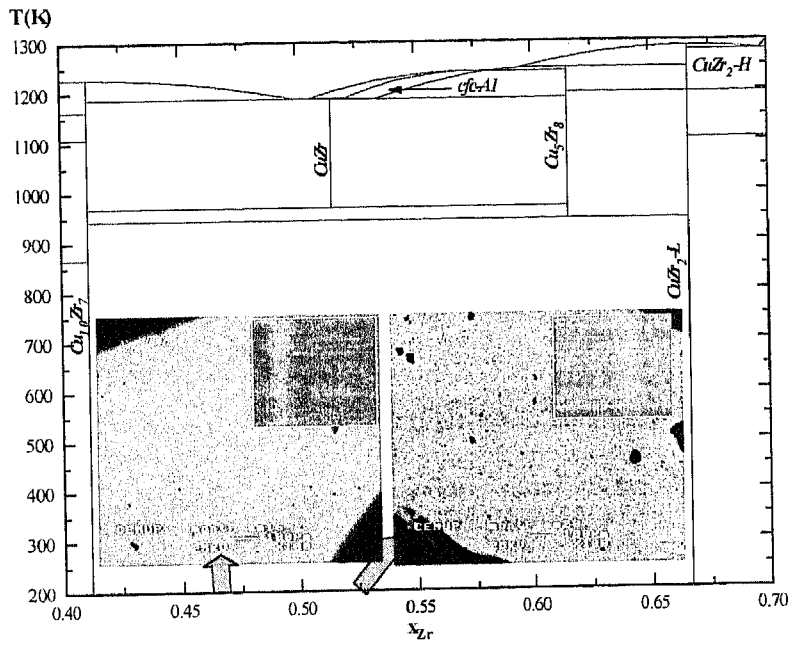


Figura 1.19 Microestruturas de ligas, no estado bruto de vazamento, com composições $x_{Zr} = 0.465$ e $x_{Zr} = 0.526$ (Ampliações 100x e 500x). As zonas mais claras da fotografia da esquerda são relativas à fase CuZr e as mais escuras à fase $Cu_{10}Zr_7$; na fotografia da direita só se distingue uma fase que corresponde a CuZr. (Fotografias inseridas nos campos correspondentes do diagrama de fases modelizado [96Bra]).

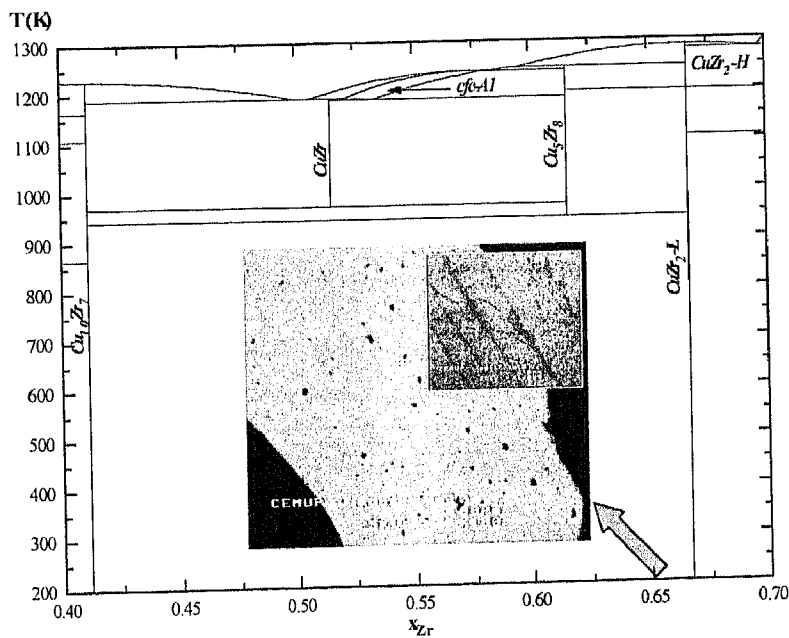


Figura 1.20 Microestrutura de uma liga, no estado bruto de vazamento, com composição $x_{Zr} = 0.652$ (Ampliações 100x e 500x). As zonas mais claras são relativas à fase $CuZr_2$ e as mais escuras à fase CuZr. (Fotografia inserida no campo correspondente do diagrama de fases modelizado [96Bra]).

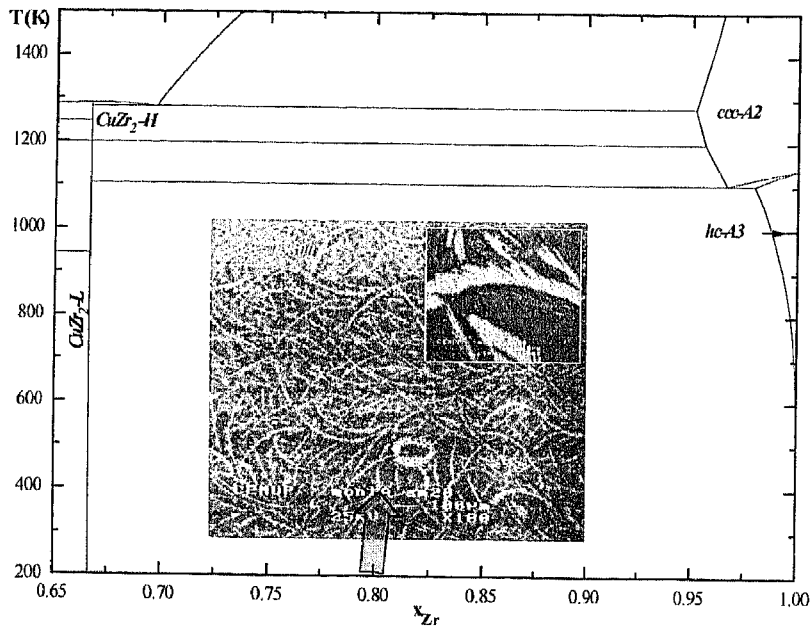


Figura 1.21 Microestrutura de uma liga, no estado bruto de vazamento, com composição $x_{Zr} = 0.800$ (Ampliações 100x e 500x). As zonas mais claras são relativas à fase hc-A3 (Zr) e as mais escuras à fase $CuZr_2$. (Fotografia inserida no campo correspondente do diagrama de fases modelizado [96Bra]).

4.4.2.1 Conclusões

- Segundo Arias *et al.* [90Ari] e Zeng *et al.* [94Zen], a fase Cu_8Zr_3 é estável à temperatura ambiente. Contudo, Kneller *et al.* [86Kne] consideram que essa fase só é estável até à temperatura de 885 K. Embora os ensaios de CDV/ATD realizados (ver secção 4.3) não evidenciem qualquer transformação à temperatura de 885 K, as observações em MEV/EDS apenas permitem a identificação do domínio $Cu_{51}Zr_{14} + Cu_{10}Zr_7$.
- De acordo com o diagrama de fases apresentado por Kneller *et al.* [86Kne], o domínio de estabilidade da fase CuZr não se estende até à temperatura ambiente. Contudo, os nossos resultados parecem ir de encontro ao estudo de Carvalho e Harris [80Car] que constataram que o arrefecimento rápido da fase CuZr, a partir de uma temperatura imediatamente abaixo da sua temperatura de fusão, induz uma transformação martensítica dessa fase numa outra metastável, com estrutura

desconhecida; essa transformação foi detectada para a temperatura de 440 ± 5 K. Assim, a fase CuZr por nós detectada à temperatura ambiente deverá corresponder à fase metastável.

- As fases identificadas nas amostras correspondentes às composições $x_{Zr} = 0.100$ (ver Fig. 1.16) e $x_{Zr} = 0.800$ e (ver Fig. 1.21) estão de acordo com a modelização efectuada [96Bra] e com todos os estudos já desenvolvidos por vários investigadores.

4.4.3 FASES EM EQUILÍBRIO A ALTAS TEMPERATURAS

4.4.3.1 Análise das amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico

Os resultados dos ensaios de MEV/EDS e de DRX à temperatura ambiente efectuados sobre amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico são apresentados na Tabela 1.6; por sua vez, as Figs. 1.22 a 1.27 apresentam as microestruturas correspondentes.

De referir que não foi levado a cabo o estudo por difracção de raios X de amostras arrefecidas rapidamente no seio de hélio (ver secção 4.2.3).

Tabela 1.6 Resultados dos ensaios de MEV/EDS e de DRX de amostras que foram arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico (ver secção 4.2.3)

<i>Composição química das amostras (x_{Zr})</i>	<i>Temperatura do patamar isotérmico (K)</i>	<i>Fases identificadas nos ensaios de MEV/EDS</i>	<i>Fases identificadas nos ensaios de DRX à temperatura ambiente</i>
0.663	963	CuZr?, CuZr ₂	
0.652	1255	–	CuZr ₂ -H, ?
0.652	1242	CuZr?, CuZr ₂ -L, CuZr ₂ -H	CuZr?, CuZr ₂ -L?, CuZr ₂ -H?
0.652	1220	Cu ₁₀ Zr ₇ ?, CuZr?, CuZr ₂	Cu ₁₀ Zr ₇ ?, CuZr, CuZr ₂ -L?*
0.652	1210	CuZr, CuZr ₂ -L, CuZr ₂ -H	CuZr ₂ -H
0.652	1050	CuZr?, CuZr ₂	CuZr ₂ , ? *
0.652	990	CuZr, CuZr ₂	CuZr?, CuZr ₂ -L?

Obs: ? – picos por explicar;

* – intensidades de certos picos ficam por explicar.

Tabela 1.6 (cont.) Resultados dos ensaios de MEV/EDS e de DRX de amostras que foram arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico (ver secção 4.2.3)

<i>Composição química das amostras (x_{Zr})</i>	<i>Temperatura do patamar isotérmico (K)</i>	<i>Fases identificadas nos ensaios de MEV/EDS</i>	<i>Fases identificadas nos ensaios de DRX à temperatura ambiente</i>
0.640	1250	CuZr ₂ -L, CuZr ₂ -H	
0.640	1210	CuZr, CuZr ₂	
0.600	1228	CuZr, CuZr ₂ -L, CuZr ₂ -H	CuZr, CuZr ₂ -H?, CuZr ₂ -L?
0.600	1205	cfc-A1 ($x_{Zr} = 0.5430$)?, CuZr ₂ -L, CuZr ₂ -H	
0.581	1205	cfc-A1 ($x_{Zr} = 0.5525$)?, CuZr ₂ -L, CuZr ₂ -H	CuZr ₂ -H, ?
0.581	975	CuZr?, ($x_{Zr} = 0.6450$)?, CuZr ₂	CuZr?, CuZr ₂ , ?*
0.581	963	CuZr, CuZr ₂	
0.550	1215	CuZr ($x_{Zr} = 0.5278$)?, CuZr ₂	CuZr, CuZr ₂ -L?, CuZr ₂ -H?
0.537	1217	CuZr ($x_{Zr} = 0.5255$)?, CuZr ₂	CuZr?, CuZr ₂ -L?, CuZr ₂ -H?*
0.537	1200	CuZr ($x_{Zr} = 0.5262$)?, CuZr ₂	CuZr, CuZr ₂ -L?, ?
0.537	1190	CuZr ($x_{Zr} = 0.5153$)?, CuZr ₂	
0.525	1215	CuZr, CuZr ₂	
0.500	1215	CuZr	
0.500	1213	Cu ₁₀ Zr ₇ , CuZr, CuZr ₂	Cu ₁₀ Zr ₇ ?, CuZr?, CuZr ₂ -L?
0.500	1187	Cu ₁₀ Zr ₇ , CuZr	Cu ₁₀ Zr ₇ ?, CuZr?
0.485	1200	Cu ₁₀ Zr ₇ ($x_{Zr} = 0.4375$)?, CuZr ($x_{Zr} = 0.5231$)?	
0.485	1177	($x_{Zr} = 0.3927$)?, ($x_{Zr} = 0.4242$)?, CuZr	Cu ₁₀ Zr ₇ ?, ?
0.439	995	Não se distinguem as fases**	Cu ₁₀ Zr ₇ ?*
0.376	1220	Cu ₁₀ Zr ₇ , Cu ₈ Zr ₃ , ($x_{Zr} = 0.3346$)?	Cu ₁₀ Zr ₇ ?, Cu ₈ Zr ₃ ?, Cu ₂₄ Zr ₁₃ ?
0.335	1245	—	
0.335	1203	Cu ₁₀ Zr ₇ , Cu ₈ Zr ₃ ($x_{Zr} = 0.2915$)?, CuZr ₂	
0.303	1294	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2317$)?, Cu ₁₀ Zr ₇ , CuZr ₂	
0.303	1177	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2327$)?, Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇ ($x_{Zr} = 0.4366$)?	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇ , Cu ₂₄ Zr ₁₃ ?

Obs: ? – picos por explicar;

* – intensidades de certos picos ficam por explicar;

** – presença de duas fases de tal maneira finas que impossibilita a análise individual.

Tabela 1.6 (cont.) Resultados dos ensaios de MEV/EDS e de DRX de amostras que foram arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico (ver secção 4.2.3)

<i>Composição química das amostras (x_{Zr})</i>	<i>Temperatura do patamar isotérmico (K)</i>	<i>Fases identificadas nos ensaios de MEV/EDS</i>	<i>Fases identificadas nos ensaios de DRX à temperatura ambiente</i>
0.300	1325	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2335$)?, Cu ₈ Zr ₃ ($x_{Zr} = 0.2960$)?, Cu ₁₀ Zr ₇ ($x_{Zr} = 0.4321$)?	
0.300	1294	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2303$)?, Cu ₁₀ Zr ₇ ($x_{Zr} = 0.4316$)?	
0.300	1213	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₈ Zr ₃ , ($x_{Zr} = 0.6264$)?	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ?, Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇ ?
0.300	1213	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇ , ($x_{Zr} = 0.5902$)?, CuZr ₂	
0.300	1150	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ?, Cu ₁₀ Zr ₇ ?, Cu ₈ Zr ₃ *
0.300	1100	Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇	
0.300	1040	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ?, Cu ₈ Zr ₃ ?, Cu ₁₀ Zr ₇ ?*
0.300	895	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇ , ?
0.300	875	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇
0.286	1287	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2342$)?, Cu ₁₀ Zr ₇ ($x_{Zr} = 0.4370$)?	
0.286	1250	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2344$)?, Cu ₈ Zr ₃ , ($x_{Zr} = 0.3445$)?, ($x_{Zr} = 0.4750$)?, CuZr ₂	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ?, Cu ₈ Zr ₃ ?, Cu ₂₄ Zr ₁₃ ?, Cu ₁₀ Zr ₇ ?
0.286	1245	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , ($x_{Zr} = 0.4430$)?, CuZr ₂	
0.286	1203	Cu ₈ Zr ₃ , Cu ₁₀ Zr ₇ , ($x_{Zr} = 0.6451$)?	
0.246	1294	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2268$)?, Cu ₁₀ Zr ₇	
0.246	895	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇
0.246	875	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , Cu ₁₀ Zr ₇	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , ?*
0.231	1287	—	Cu ₅₁ Zr ₁₄ *
0.231	1245	Não se distinguem as fases**	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ?, ?
0.231	1203	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ($x_{Zr} = 0.2350$)?, Cu ₈ Zr ₃ , ($x_{Zr} = 0.6207$)?	Cu ₅₁ Zr ₁₄ ?, Cu ₈ Zr ₃ ?, Cu ₁₀ Zr ₇ ?*

Obs: ? – picos por explicar;

* – intensidades de certos picos ficam por explicar;

** – presença de duas fases de tal maneira finas que impossibilita a análise individual.

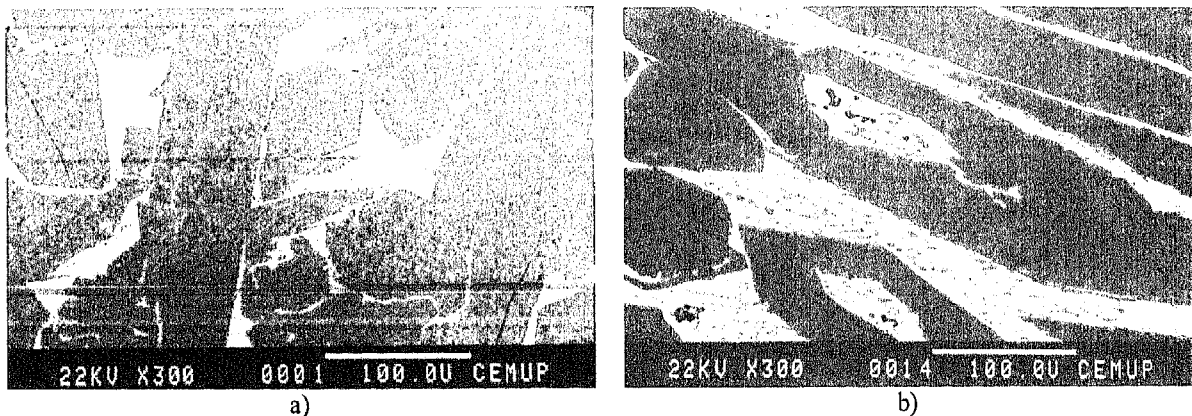


Figura 1.22 Microestruturas das ligas com composições $x_{Zr} = 0.246$ (a) e $x_{Zr} = 0.286$ (b), arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a $T = 875$ K e $T = 1287$ K, respectivamente (Ampliação 300x). Em ambas as amostras, as zonas mais claras são relativas à fase $Cu_{10}Zr_7$ e as mais escuras à fase $Cu_{51}Zr_{14}$. (Fotografias obtidas com feixe de electrões retrodifundidos).

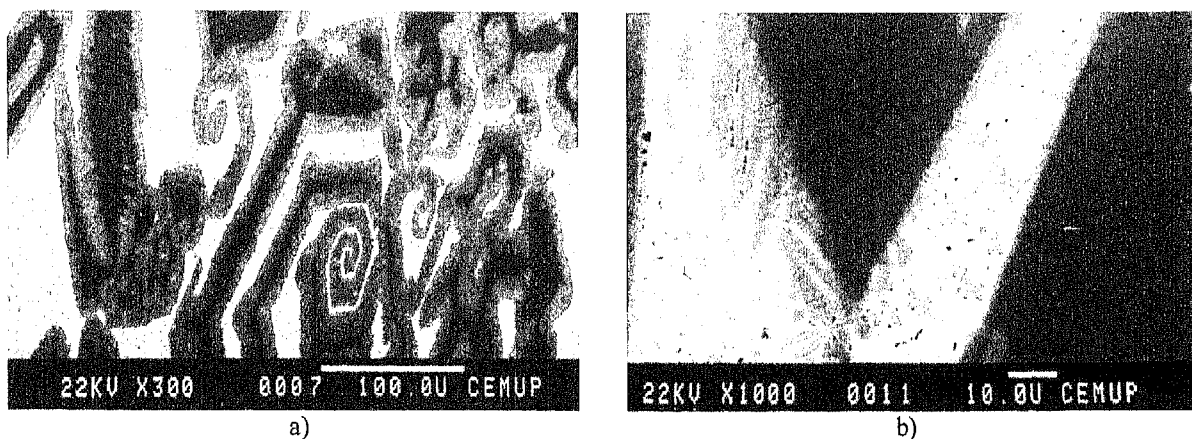


Figura 1.23 Microestruturas da liga com composição $x_{Zr} = 0.300$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 1150$ K (a) e $T = 1325$ K (b) (Ampliação: a) - 300x; b) - 1000x). Em ambas as amostras, as zonas mais claras são relativas à fase $Cu_{10}Zr_7$, as de tonalidade intermédia à fase Cu_8Zr_3 e, finalmente, as mais escuras à fase $Cu_{51}Zr_{14}$. (Fotografias obtidas com feixe de electrões retrodifundidos).

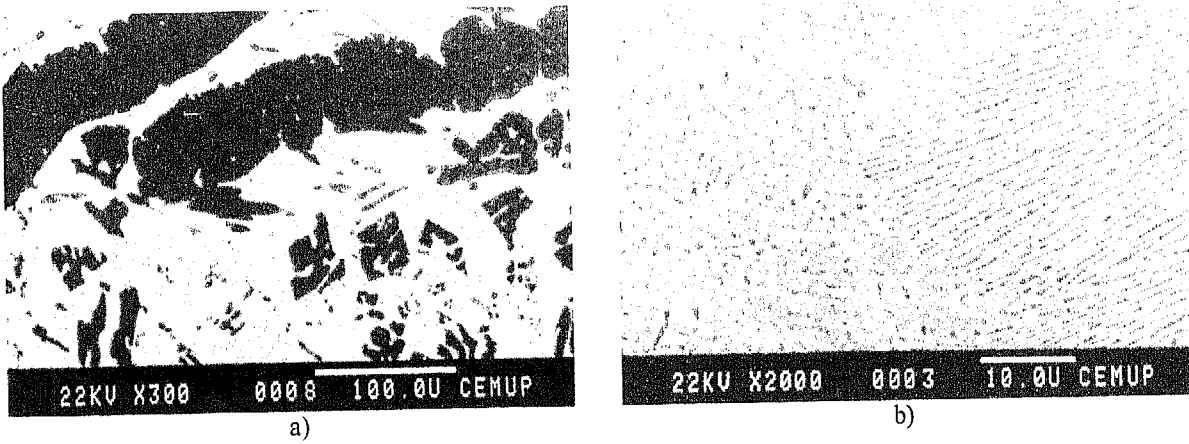


Figura 1.24 Microestruturas das ligas com composições $x_{Zr} = 0.376$ (a) e $x_{Zr} = 0.537$ (b), arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a $T = 1220$ K e $T = 1190$ K, respectivamente. Na fotografia a) (Ampliação 300x), as zonas mais claras são relativas à fase $Cu_{10}Zr_7$, as de tonalidade intermédia à fase $Cu_2Zr?$ e, finalmente, as mais escuras à fase Cu_8Zr_3 . Na fotografia b) (Ampliação 2000x), as zonas mais claras são relativas à fase $CuZr_2$ e as mais escuras à fase $CuZr$. (Fotografias obtidas com feixe de electrões retrodifundidos).

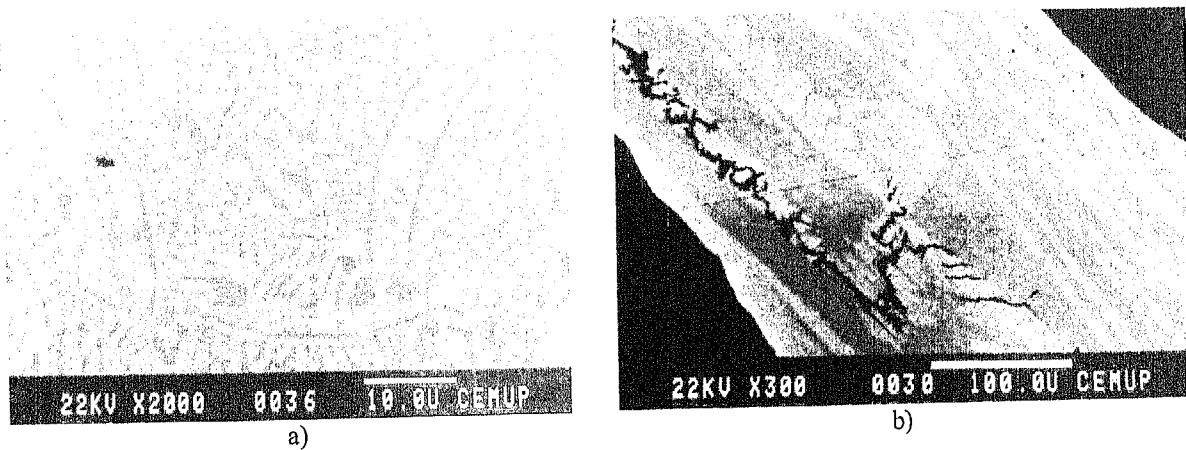


Figura 1.25 Microestruturas das ligas com composições $x_{Zr} = 0.550$ (a) e $x_{Zr} = 0.581$ (b), arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a $T = 1215$ K e $T = 963$ K, respectivamente. Na fotografia a) (Ampliação 2000x), obtida com feixe de electrões secundários, as zonas mais escuras são relativas à fase $CuZr_2$ e as mais claras à fase $CuZr?$. Na fotografia b) (Ampliação 300x), obtida com feixe de electrões retrodifundidos, as zonas mais claras são relativas à fase $CuZr_2$ e as mais escuras à fase $CuZr$.

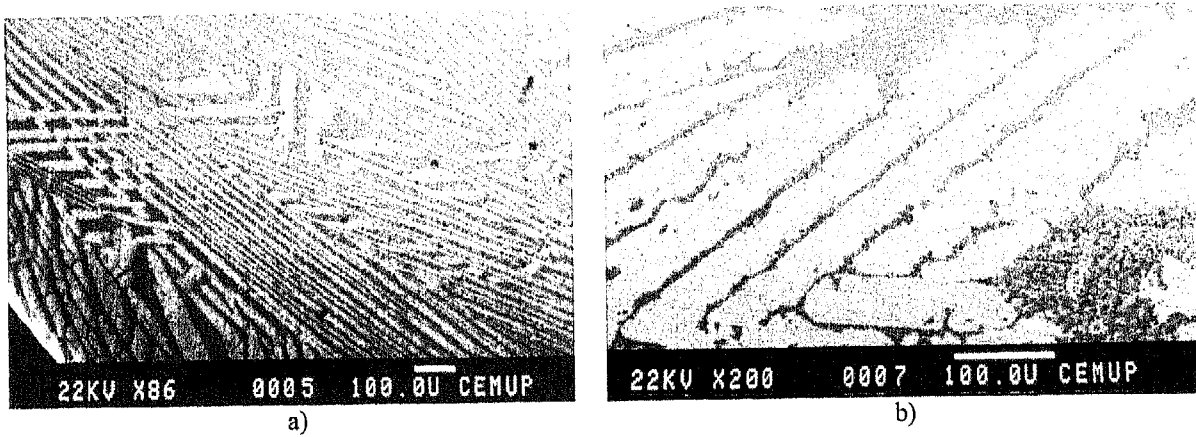


Figura 1.26 Microestruturas das ligas com composições $x_{Zr} = 0.600$ (a) e $x_{Zr} = 0.640$ (b), arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a $T = 1205$ K e $T = 1250$ K, respectivamente. Na fotografia a) (Ampliação 86x), as zonas mais claras são relativas à fase $CuZr_2-L$ ou $CuZr_2-H$, as de tonalidade intermédia à fase $CuZr_2-L$ ou $CuZr_2-H$ e, finalmente, as mais escuras à fase cfc- Al ($CuZr_{1+z}$)?. Na fotografia b) (Ampliação 200x), as zonas mais claras são relativas à fase $CuZr_2-L$ ou $CuZr_2-H$ e as mais escuras à fase $CuZr_2-L$ ou $CuZr_2-H$. (Fotografias obtidas com feixe de electrões rectrodifundidos).

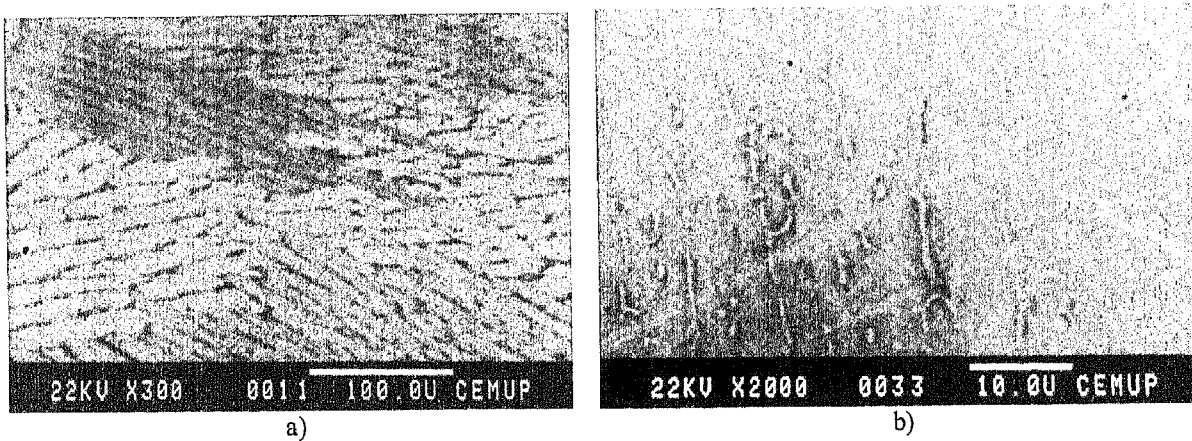


Figura 1.27 Microestruturas das ligas com composições $x_{Zr} = 0.652$ (a) e $x_{Zr} = 0.663$ (b), arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a $T = 1210$ K e $T = 963$ K, respectivamente. Na fotografia a) (Ampliação 300x), obtida com feixe de electrões rectrodifundidos, as zonas mais claras são relativas à fase $CuZr_2-L$ ou $CuZr_2-H$, as de tonalidade intermédia à fase $CuZr_2-L$ ou $CuZr_2-H$ e, finalmente, as mais escuras à fase $CuZr$. Na fotografia b) (Ampliação 2000x), obtida com feixe de electrões secundários, as zonas mais claras são relativas à fase $CuZr$ e as mais escuras à fase $CuZr_2$.

4.4.3.1.1 Conclusões

- *Gama de composições $0.42 < x_{Zr} < 0.70$*

Os resultados de DRX à temperatura ambiente e de MEV/EDS (ver Figs. 1.24 a 1.27) permitem confirmar a existência de duas fases com a mesma estequiometria que CuZr_2 . Esta fase pode corresponder à superestrutura referida por Kneller *et al.* [86Kne] como $\text{CuZr}_2\text{-H}$ ($\text{CuZr}_2\text{-L}$, à temperatura ambiente). Restam entretanto dúvidas acerca do padrão de difracção das duas fases uma vez que, em [86Kne], apenas são apresentados os valores relativos às distâncias interplanares e não as intensidades (ver Anexos). Para além disso, subsistem dúvidas acerca da temperatura à qual ocorre a transformação $\text{CuZr}_2\text{-L} \leftrightarrow \text{CuZr}_2\text{-H}$ uma vez que os dados experimentais de CDV/ATD para $x_{Zr} > 0.667$ apontam para uma temperatura mais elevada que a referida em [86Kne] ($T \sim 1200$ K) e a dos estudos de MEV/EDS e de DRX (ver, por exemplo, na Tabela 1.6 que as amostras com composições $x_{Zr} = 0.600$ e $x_{Zr} = 0.652$ apresentam as duas fases depois de arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a 1205 K e 1210 K, respectivamente).

Nos ensaios de MEV/EDS, nunca se conseguiu detectar a fase Cu_5Zr_8 ou outra com estequiometria semelhante. Relativamente aos resultados de DRX à temperatura ambiente, não poderemos tirar a mesma conclusão face ao trabalho de Kneller *et al.* [86Kne] que constataram uma sobreposição dos picos de difracção das fases Cu_5Zr_8 e CuZr_2 (-H, L).

Os resultados de MEV/EDS e de DRX indiciam a existência de uma fase com um teor em Zr ligeiramente mais elevado que o de CuZr (por exemplo, nas amostras com composições $x_{Zr} = 0.581$ e $x_{Zr} = 0.600$ para $T_i = 1205$ K). Esta fase poderá ser a fase CuZr_{1+z} (cfc-A1) referida por Kneller *et al.* [86Kne].

- *Gama de composições $0.22 < x_{Zr} < 0.42$*

Os resultados obtidos para esta gama de composições não nos permitem esclarecer muitas dúvidas. Assim, foi detectada a fase Cu_8Zr_3 em amostras da liga com a composição $x_{Zr} = 0.300$ sujeitas a arrefecimento rápido após patamar isotérmico a temperaturas iguais ou superiores a 1040 K (ver Tabela 1.6); contudo, nas amostras com essa mesma composição mas arrefecidas rapidamente após patamares

isotérmicos a 875 K e 895 K, observa-se a coexistência das fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Assim, será de prever a ocorrência da reacção eutectoide $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ a uma temperatura inferior a 1040 K. De referir que não excluímos a hipótese da mesma ocorrer a 885 K; no entanto, provavelmente devido ao facto da velocidade de arrefecimento das amostras, após patamar isotérmico a 895 K, não ter sido suficientemente elevada (ver Tabela 1.4), não se conseguiu evitar a ocorrência da reacção eutectoide. Por outro lado, a não detecção de qualquer pico à temperatura de 885 K nos ensaios de CDV/ATD (ver secção 4.4) pode provir do facto da energia associada à transformação ser pequena e/ou desta ocorrer a uma velocidade demasiado elevada.

Em relação às fases Cu_2Zr e $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, de referir que a sua detecção só ocorreu sobre a liga com a composição $x_{\text{Zr}} = 0.376$ para $T_i = 1220$ K, admitindo-se que uma dessas fases corresponda à fase com composição $x_{\text{Zr}} = 0.3346$.

- A interpretação dos difractogramas a partir dos padrões de difracção de raios X utilizados (ver Anexos) levantou algumas dificuldades. Assim, por exemplo, em relação à fase CuZr , sempre que tentamos comprovar a sua presença, indiciada pelas observações em MEV/EDS, dificilmente encontramos a mesma relação de intensidades que a apresentada na tabela correspondente do Anexos. Na nossa opinião, esta questão prende-se com o arrefecimento da amostra, o que está em consonância com as observações de Carvalho e Harris [80Car]. Estes investigadores verificaram só ser possível obter a fase CuZr , sob a sua forma estável, em amostras obtidas por arrefecimento rápido, directamente da fase líquida ou após recozimento prolongado a uma temperatura mínima de 985 K.

De realçar que o espectro utilizado nas nossas análises de DRX foi o identificado em amostras obtidas por arrefecimento rápido da fase líquida [80Car]. Assim, atendendo a que as amostras analisadas foram arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico (não muito extenso), será de admitir que a fase CuZr identificada nas nossas amostras se apresente no seu estado metastável.

Finalmente, de referir que os difractogramas relativos às novas fases ($\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$, Cu_5Zr_8 , $\text{CuZr}_2\text{-L}$, $\text{CuZr}_2\text{-H}$ e CuZr_{1+z} (cfc-A1)), cujos parâmetros cristalográficos são apresentados em [86Kne], estão incompletos, quer quanto às intensidades (os

autores não fazem qualquer referência), quer quanto aos ângulos abrangidos ($2\theta < 70^\circ$). No que diz respeito à fase Cu_2Zr , os autores não fazem qualquer alusão.

4.4.3.2 Resultados de DRX a altas temperaturas

As análises por difracção de raios X a altas temperaturas incidiram sobre amostras previamente recozidas a 1103 K durante 96 h (ver secção 4.2.3); o arrefecimento das amostras ocorreu a uma taxa de 1.9 K/min, sempre no seio de uma atmosfera de árgon. Na Tabela 1.7 e Fig. 1.28 poderão ser observadas as composições das ligas estudadas bem como as temperaturas a que foram feitas as respectivas análises.

As amostras foram previamente desbastadas e polidas até uma espessura da ordem de 0.1 mm de modo a assegurar a homogeneidade térmica em toda a massa e uma boa transferência de calor entre a platina do equipamento e as amostras.

Os primeiros resultados revelaram alguns problemas que tentámos resolver. Assim, por exemplo, os difractogramas das primeiras análises incluíam picos que pertenciam claramente à platina de suporte e que é responsável pelo aquecimento da amostra, pelo que nos vimos forçados a recorrer a amostras com uma superfície superior à das iniciais. Para além disso, registaram-se alguns problemas de oxidação das amostras, sobretudo às temperaturas mais altas, apesar das análises terem sido efectuadas no seio de uma atmosfera de hélio hidrogenado.

Tabela 1.7 Composição química das ligas analisadas em DRX a altas temperaturas e temperaturas de ensaio correspondentes

Composição química das amostras (x_{Zr})	Temperaturas dos ensaios de difracção de raios X a altas temperaturas (K)					
	0.640	308	980	1030	1210	1243
0.600	308	980	1030	1204	1234	
0.515	308	980	1030	1160	1208	1231
0.310	308	1150	1200	1240	1285	
0.300	308	1150	1200	1240	1285	
0.250	308	1150	1200	1240	1285	

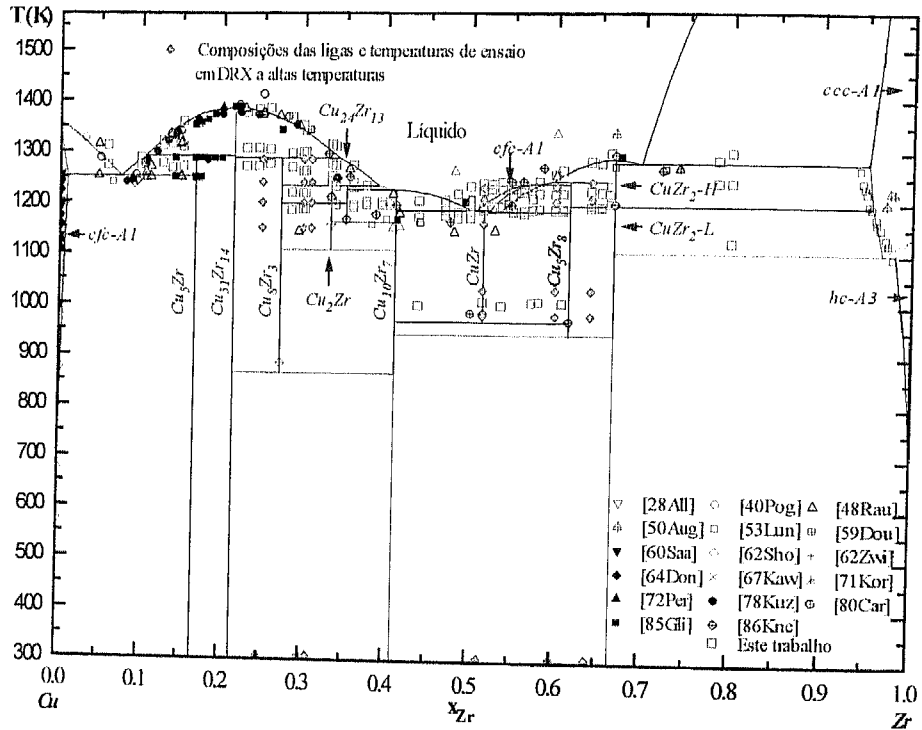


Figura 1.28 Identificação, sobre o diagrama de fases modelizado [96Bra], das composições das ligas e das temperaturas de ensaio em DRX a altas temperaturas.

Os difractogramas obtidos nestes ensaios de DRX a altas temperaturas são repartidos, para cada liga analisada, por duas figuras distintas: a primeira para $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ e a segunda para $60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ (ver Figs. 1.29 a 1.40).

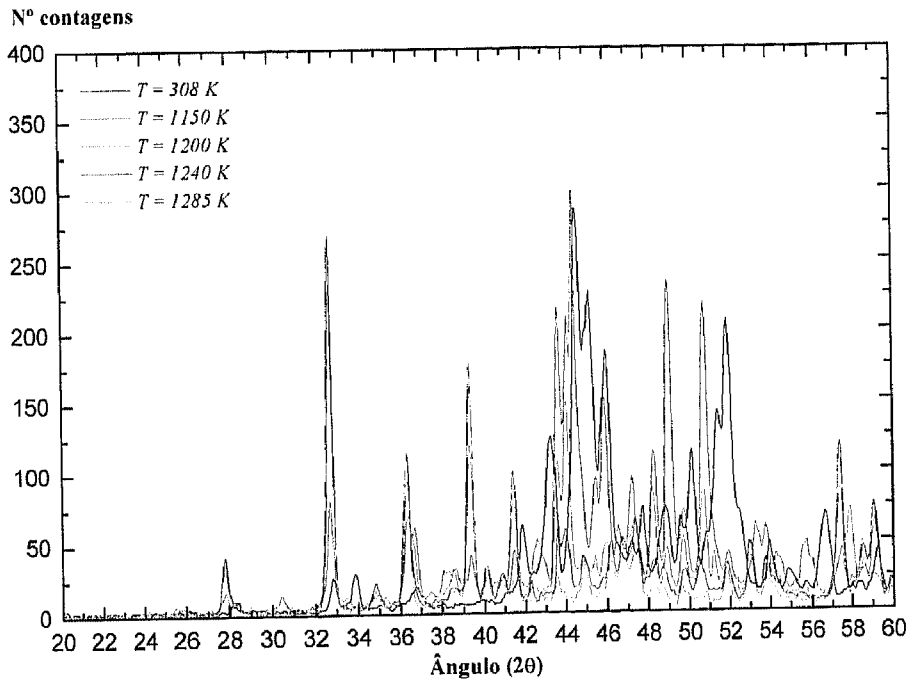


Figura 1.29 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 1150 K, 1200 K, 1240 K e 1285 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.250$.

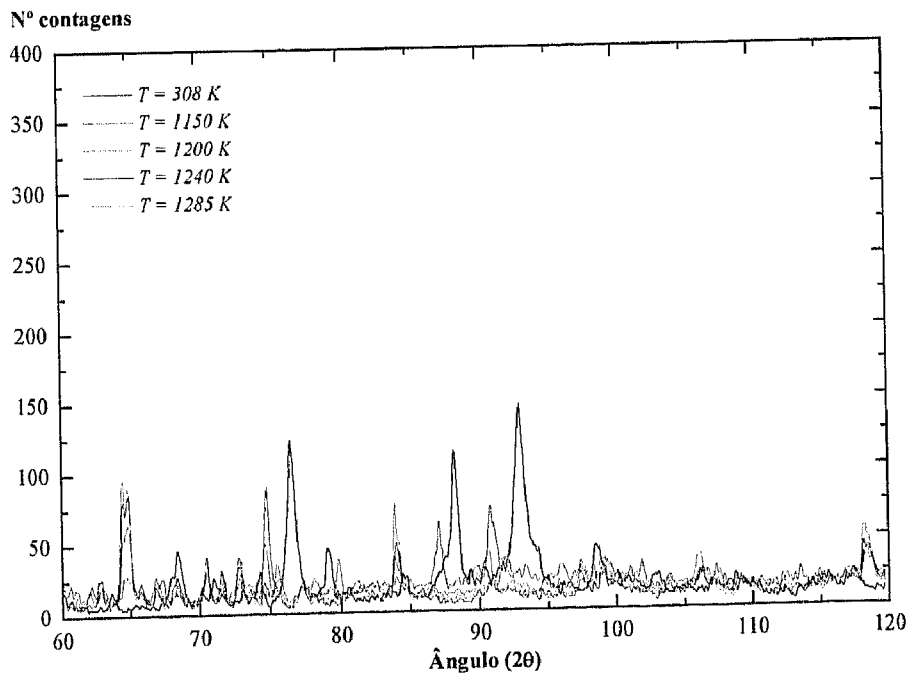


Figura 1.30 Difractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 1150 K, 1200 K, 1240 K e 1285 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.250$.

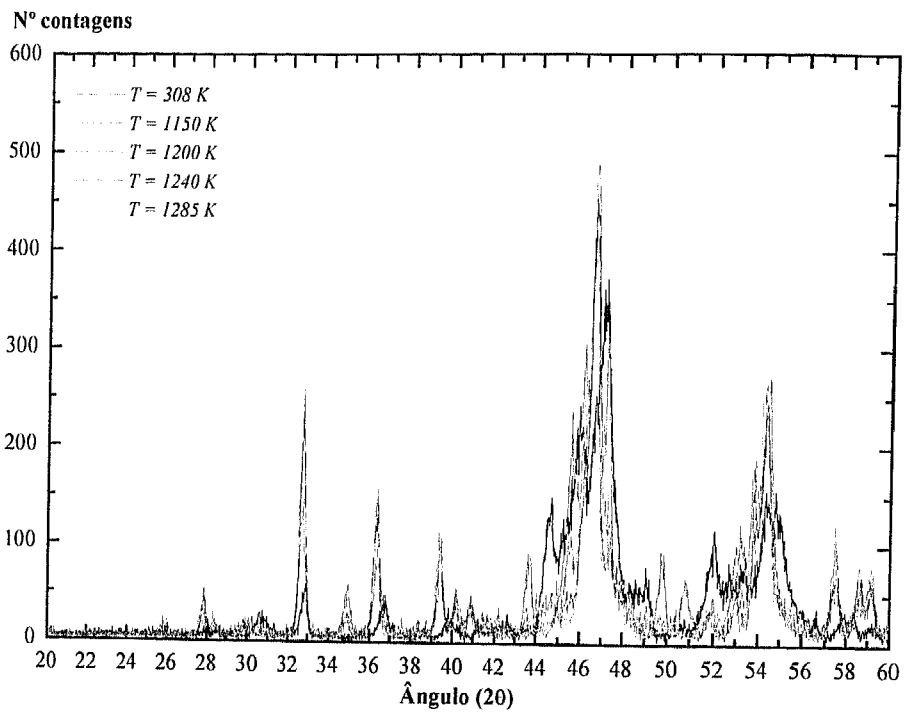


Figura 1.31 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 1150 K, 1200 K, 1240 K e 1285 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.300$.

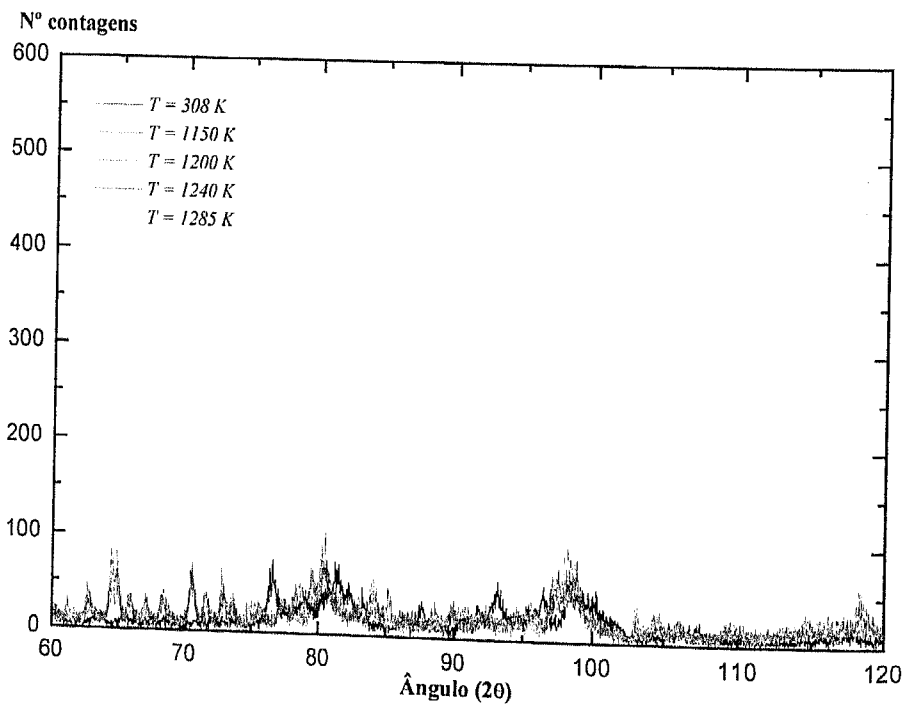


Figura 1.32 Difractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 1150 K, 1200 K, 1240 K e 1285 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.300$.

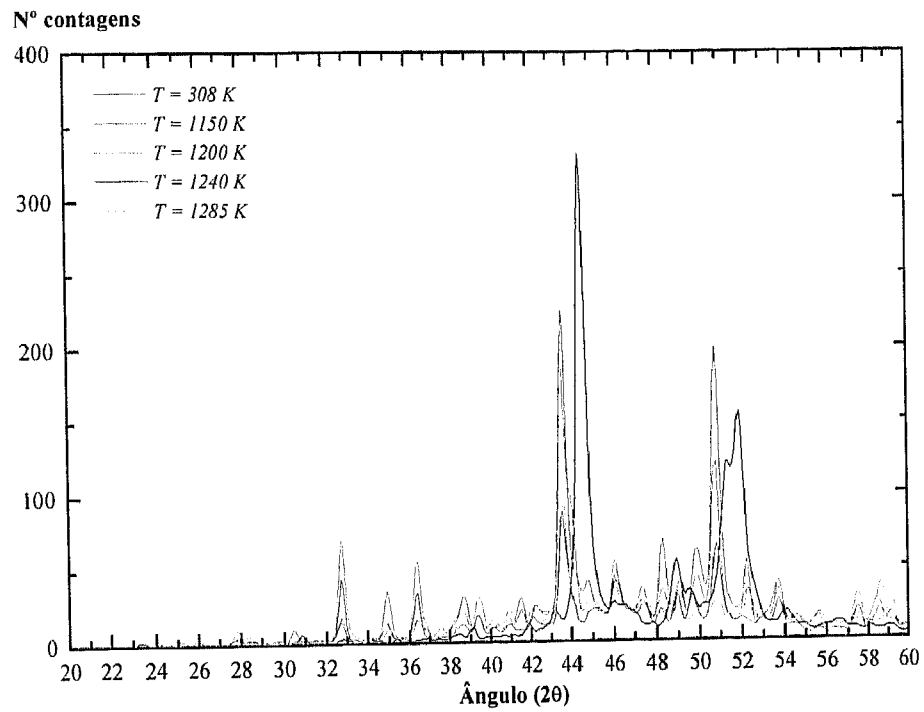


Figura 1.33 Diffractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 1150 K, 1200 K, 1240 K e 1285 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.310$.

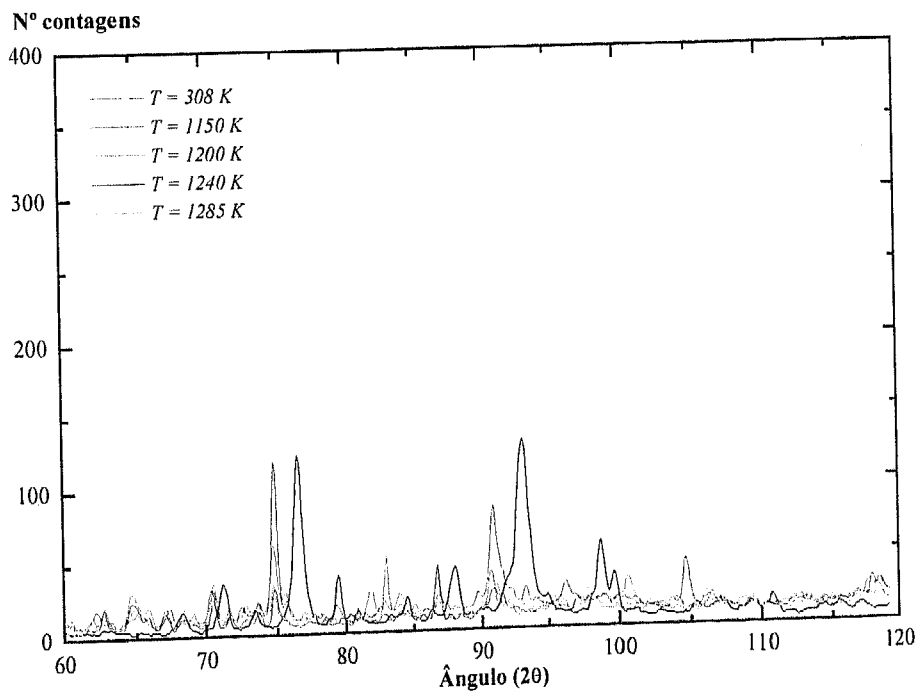


Figura 1.34 Diffractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 1150 K, 1200 K, 1240 K e 1285 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.310$.

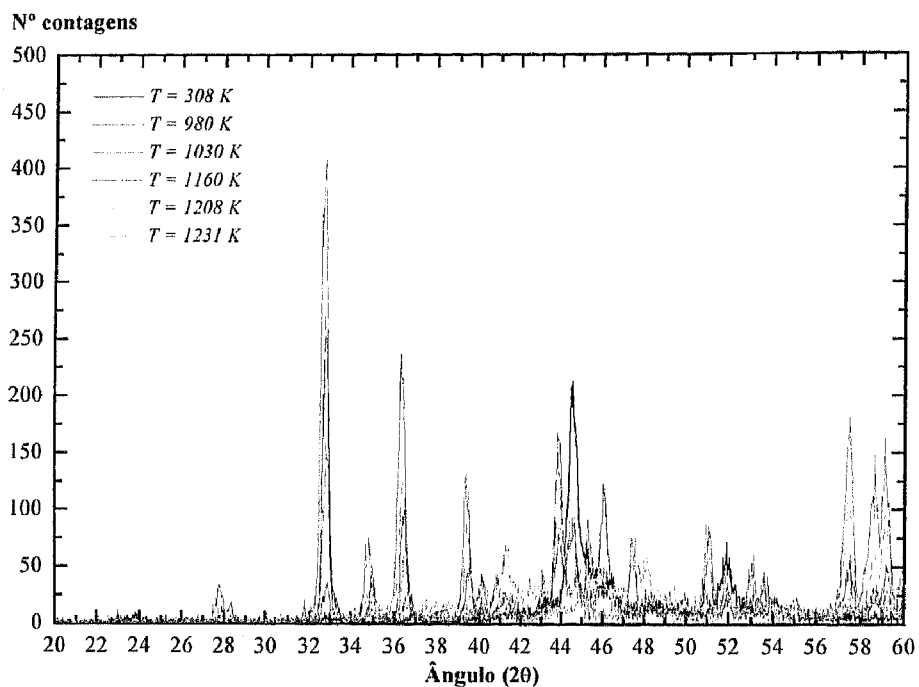


Figura 1.35 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 980 K, 1030 K, 1160 K, 1208 K e 1231 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.515$.

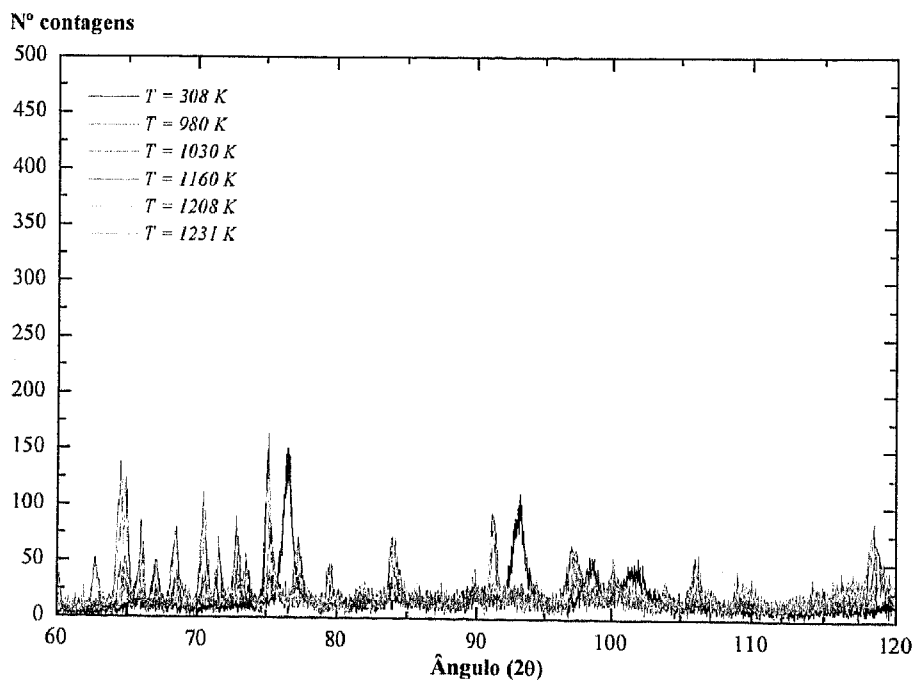


Figura 1.36 Difractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 980 K, 1030 K, 1160 K, 1208 K e 1231 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.515$.

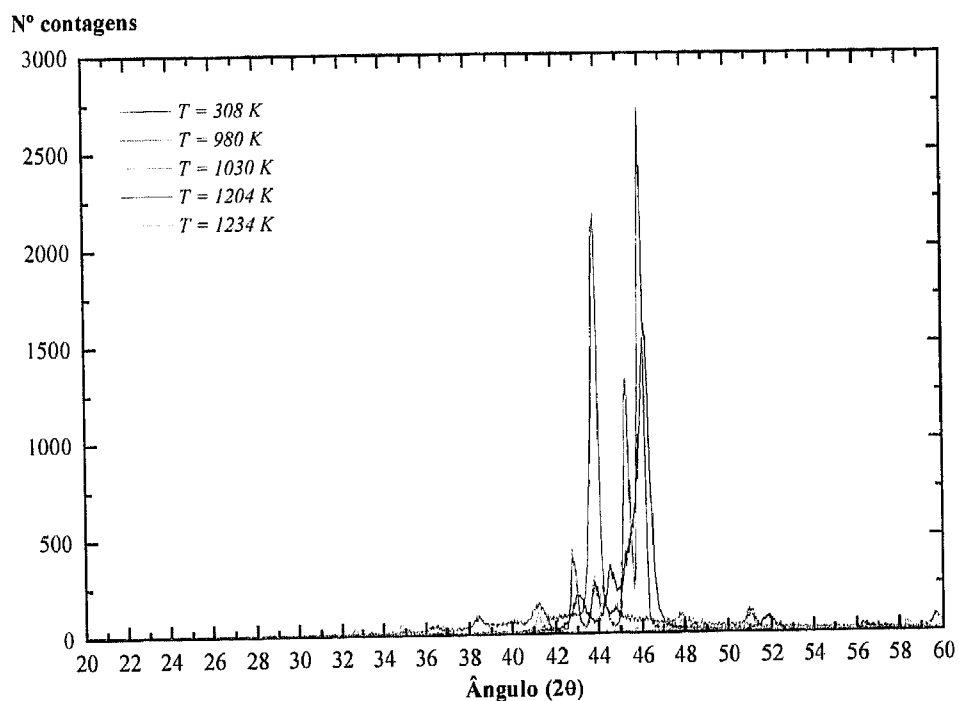


Figura 1.37 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 980 K, 1030 K, 1204 K e 1234 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.600$.

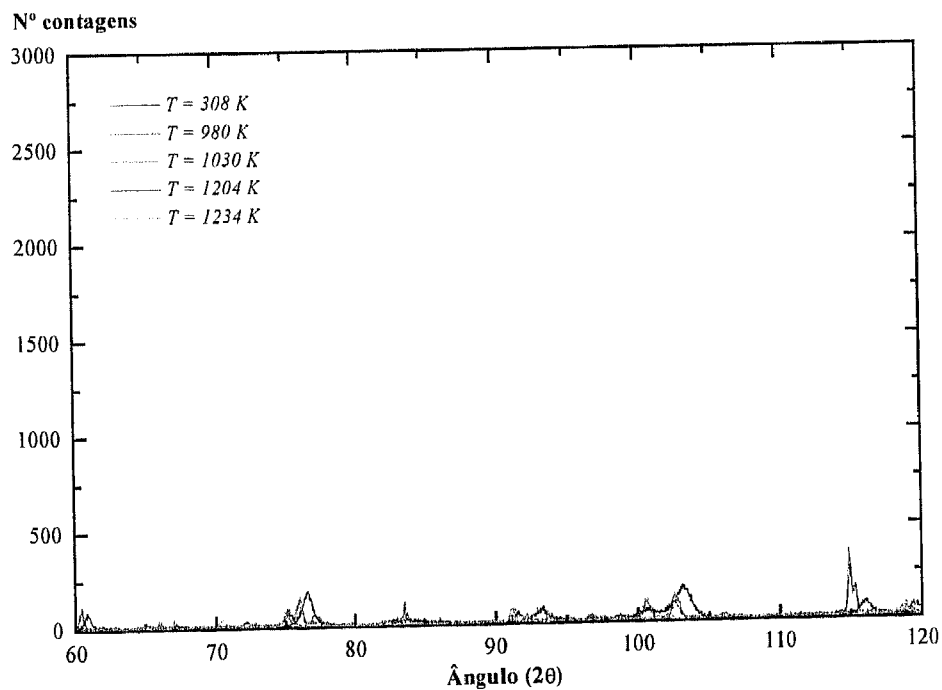


Figura 1.38 Difractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 980 K, 1030 K, 1204 K e 1234 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.600$.

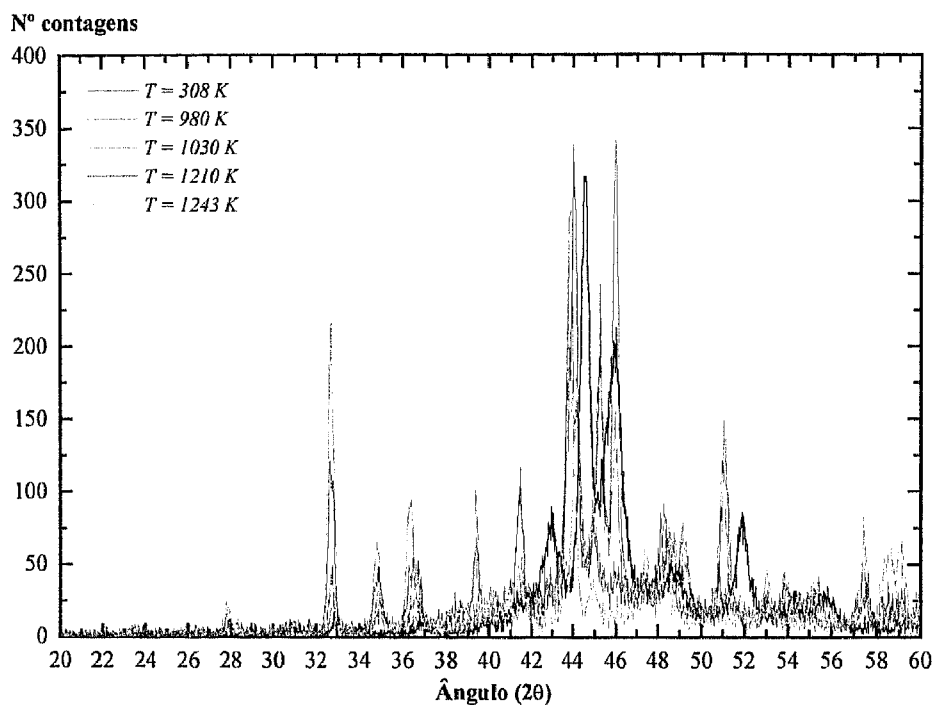


Figura 1.39 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 980 K, 1030 K, 1210 K e 1243 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.640$.

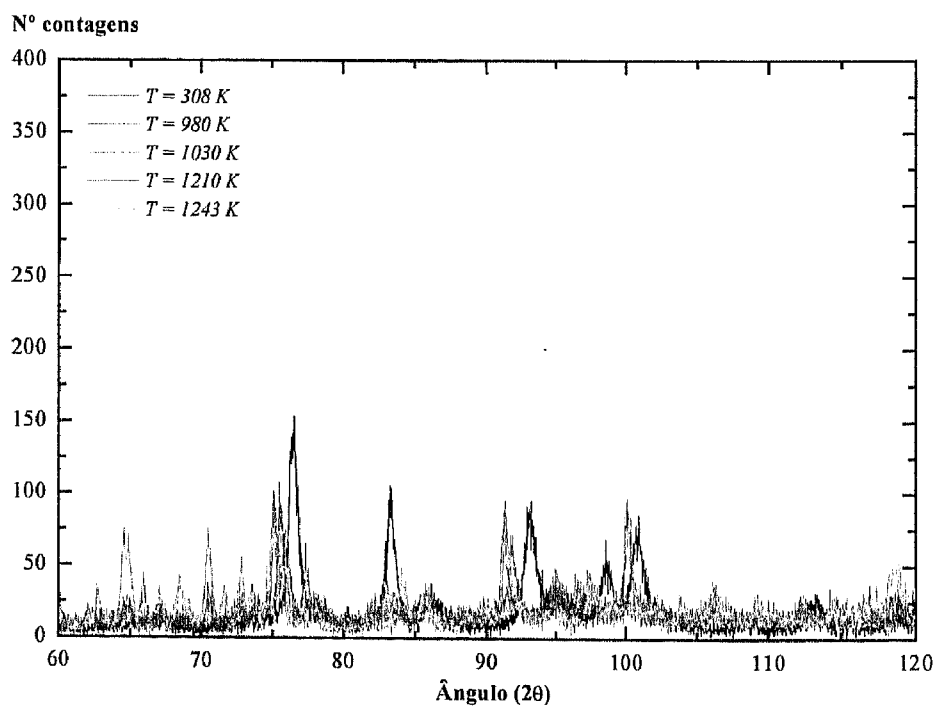


Figura 1.40 Difractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 980 K, 1030 K, 1210 K e 1243 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.640$.

4.4.3.2.1 Conclusões

- *Amostra com composição $x_{Zr} = 0.250$ (ver Figs. 1.41 a 1.45)*

Para $T = 308\text{ K}$, a interpretação do difractograma assenta totalmente nos picos correspondentes às fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (ver Anexos). No entanto, não se pode excluir a hipótese, embora remota, de alguns dos picos corresponderem à fase Cu_8Zr_3 uma vez que a maior parte dos picos relativos a esta fase se sobrepõem aos das fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ou $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (ver Anexos; observa-se a sobreposição dos picos mais intensos relativos às fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$). De referir que a intensidade do pico mais forte do espectro obtido para esta temperatura não nos parece ser totalmente justificável pela presença das fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e, eventualmente, de Cu_8Zr_3 .

Para $T = 1150\text{ K}$, são nítidas as diferenças relativamente ao difractograma obtido a 308 K . Os picos correspondentes às fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ e Cu_8Zr_3 (ver Anexos) não permitem explicar, na sua globalidade, o difractograma obtido. O pico mais intenso corresponde ao mais forte do difractograma obtido a 308 K , não sendo igualmente justificável pela presença das três fases anteriormente referidas.

Para $T = 1200\text{ K}$, são nítidas as diferenças entre o difractograma obtido e o relativo a $T = 1150\text{ K}$, nomeadamente a nível da alteração do pico mais intenso.

Para $T = 1240\text{ K}$, são igualmente evidentes as diferenças entre o difractograma registado e o anterior para $T = 1200\text{ K}$, embora tais diferenças se verifiquem muito mais a nível da intensidade dos picos do que à presença de picos diferentes.

Os espectros obtidos para $T = 1200\text{ K}$ e 1240 K , e muito menos o pico mais intenso, não são totalmente justificáveis pelos difractogramas correspondentes às fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e Cu_8Zr_3 (ver Anexos). Este pico mais forte poderá ser interpretado com base no difractograma do ZrO_2 (ver Anexos); de realçar, aliás, que este pico permanece como o mais intenso até à temperatura mais alta a que a amostra foi analisada.

Finalmente, de referir que, de acordo com os resultados discutidos anteriormente (ver secção 4.1.3.2), seria de esperar que, a esta temperatura bem como a 1150 K e 1200 K , existissem unicamente as fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e Cu_8Zr_3 .

Para $T = 1285\text{ K}$, praticamente não há diferenças entre o difractograma obtido e o anterior para $T = 1240\text{ K}$, o que poderá justificar-se pelo facto de a amostra já se

encontrar muito oxidada. De acordo com os resultados analisados anteriormente (ver secção 4.1.3.2), seria de esperar que, a esta temperatura, se conseguisse identificar a presença de uma nova fase.

- *Amostra com composição $x_{Zr} = 0.300$ (ver Figs. 1.41 a 1.45)*

Para $T = 308\text{ K}$, o difractograma poderá ser totalmente interpretado com base nos picos correspondentes às fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. No entanto, tal como para a amostra com $x_{Zr} = 0.250$, não se pode pôr de lado a hipótese da presença da fase Cu_8Zr_3 (ver Anexos). A intensidade do pico mais forte poderá ser justificada a partir dos picos relativos às fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$.

Para $T = 1150\text{ K}$, são nítidas as diferenças entre o difractograma obtido e o anterior. O difractograma é interpretado, praticamente em toda a sua extensão, com base nos picos correspondentes às fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (ver Anexos); entretanto, não se pode excluir a hipótese da presença da fase $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$.

De acordo com análises anteriores (ver secção 4.1.3.2), seria de esperar a detecção, a esta temperatura, das fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$.

Para $T = 1200\text{ K}$ e 1240 K , não são nítidas as diferenças entre os difractogramas obtidos e o anterior para $T = 1150\text{ K}$, assentando tais diferenças muito mais numa alteração da intensidade dos picos do que no aparecimento de picos diferentes. Os difractogramas poderão ser interpretados quase exclusivamente a partir dos picos correspondentes às fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (ver Anexos).

De referir que, de acordo com os resultados discutidos anteriormente (ver secção 4.1.3.2), esperar-se-ia que, para $T = 1200\text{ K}$ e 1240 K , se detectassem as fases Cu_8Zr_3 e Cu_2Zr ?, e Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$?, respectivamente.

Para $T = 1285\text{ K}$, poder-se-á dizer que não existem diferenças entre o difractograma obtido e os anteriores para $T = 1200\text{ K}$ e 1240 K , pelo que não há nada a acrescentar relativamente à interpretação precedente.

De acordo com os resultados anteriores (ver secção 4.1.3.2), era previsível a presença, a esta temperatura, das fases Cu_8Zr_3 ? e $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$? ou, até mesmo, líquido?.

De realçar que, a partir de 1200 K , o pico mais intenso relativo à fase ZrO_2 (ver Anexos) passa a ter uma intensidade relativa de $\sim 50\%$, valor esse que se mantém nesse nível até à temperatura mais alta dos ensaios ($T = 1285\text{ K}$).

- *Amostra com composição $x_{Zr} = 0.310$ (ver Figs. 1.41 a 1.45)*

Para $T = 308\text{ K}$, a interpretação do difractograma baseia-se fundamentalmente nos picos relativos às fases $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. Entretanto, tal como para as duas amostras anteriores, não se pode pôr de lado a hipótese da presença da fase Cu_8Zr_3 (ver Anexos).

Para $T = 1150\text{ K}$ e 1200 K , são nítidas as diferenças entre os difractogramas registados e o anterior para $T = 308\text{ K}$, assentando a sua interpretação fundamentalmente nos picos correspondentes às fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ (ver Anexos).

De acordo com observações anteriores (ver secção 4.1.3.2), esperar-se-ia que, para $T = 1150\text{ K}$ e 1200 K , se detectassem as fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, e Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_2\text{Zr}?$, respectivamente.

Para $T = 1240\text{ K}$, não são nítidas as diferenças entre o difractograma para esta temperatura e o obtido para $T = 1200\text{ K}$; as diferenças verificam-se muito mais em relação à intensidade dos picos do que ao aparecimento de picos diferentes.

De acordo com resultados anteriores (ver secção 4.1.3.2), era previsível a presença, a esta temperatura, das fases Cu_8Zr_3 e $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}?$. De referir que não se pode excluir a hipótese do aparecimento a esta temperatura da fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ (ver Anexos).

Para $T = 1285\text{ K}$, não são nítidas as diferenças entre o difractograma registado e o anterior para $T = 1240\text{ K}$, sendo as diferenças devidas essencialmente à alteração da intensidade dos picos e não à presença de picos diferentes.

De acordo com as análises anteriores (ver secção 4.1.3.2), era previsível a presença, a esta temperatura, das fases $\text{Cu}_8\text{Zr}_3?$ e $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}?$ ou, até mesmo, líquido?. Tal como no caso relativo à temperatura anterior, não se pode pôr de lado a hipótese (ver Anexos) da presença da fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ a esta temperatura.

Finalmente, de realçar que, a partir de $T = 1240\text{ K}$, o pico correspondente ao pico mais forte da fase ZrO_2 (ver Anexos) passa a ter uma intensidade relativa de $\sim 50\%$, aumentando esse valor para $\sim 78\%$ para $T = 1285\text{ K}$.

- *Amostra com composição $x_{Zr} = 0.515$ (ver Figs. 1.46 a 1.49)*

Para $T = 308\text{ K}$, a interpretação do difractograma é feita quase exclusivamente a partir dos picos correspondentes à fase $\text{CuZr}_2\text{-L}$ (ver Anexos). No entanto, face à falta de dados sobre as intensidades relativas para esta fase, a análise torna-se

difícil. Dever-se-á referir que, na publicação de Kneller *et al.* [86Kne], é apresentado o espectro correspondente a esta fase em que se vê claramente que as riscas mais fortes correspondem às mais intensas do difractograma obtido. Torna-se também difícil confirmar a não existência da fase CuZr (ver secção 4.4.2.1), muito embora a amostra tenha sido arrefecida lentamente; o facto de não se poder comprovar a presença da fase $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ contribui para a prevalência da dúvida.

Para $T = 980 \text{ K}$, são evidentes as diferenças entre o difractograma obtido e o anterior para $T = 308 \text{ K}$. A interpretação do espectro não assenta unicamente nos picos correspondentes às fases $\text{CuZr}_2\text{-L}$ (ver Anexos) e CuZr, tal como seria de esperar (ver secção 4.1.3.2).

Para $T = 1030 \text{ K}$ e 1160 K , não são nítidas as diferenças entre os espectros obtidos e o precedente relativo a $T = 980 \text{ K}$; as diferenças registam-se essencialmente em relação às intensidades dos picos.

De notar, no entanto, que o pico correspondente ao mais intenso da fase ZrO_2 (ver Anexos) passa a ter uma intensidade relativa de $\sim 100 \%$.

Para $T = 1208 \text{ K}$, observam-se algumas diferenças entre o difractograma a esta temperatura e o anterior para $T = 1160 \text{ K}$, essencialmente devidas à alteração da intensidade dos picos e à existência de alguns picos diferentes. Assim, o difractograma é interpretado a partir dos picos correspondentes às fases $\text{CuZr}_2\text{-L}$ e CuZr_{1+z} (cfc-A1)? (ver Anexos), não se registando indícios da presença da fase CuZr.

Para $T = 1231 \text{ K}$, há igualmente algumas diferenças entre o espectro observado e o anterior para $T = 1208 \text{ K}$, essencialmente resultantes da alteração da intensidade dos picos e à existência de alguns picos diferentes. A interpretação do difractograma não pode basear-se unicamente nos picos da fase $\text{CuZr}_2\text{-H}$ (ver Anexos); não se detecta a presença da fase CuZr.

De notar, entretanto, que os picos correspondentes à fase ZrO_2 (ver Anexos) são os que assumem maior importância relativa.

- *Amostra com composição $x_{\text{Zr}} = 0.600$ (ver Figs. 1.46, 1.47, 1.48 e 1.50)*

Para $T = 308 \text{ K}$, a análise do espectro assenta quase exclusivamente nos picos correspondentes à fase $\text{CuZr}_2\text{-L}$ (ver Anexos). Torna-se igualmente difícil, tal como

para a amostra anterior, confirmar a não existência da fase CuZr (ver secção 4.4.2.1), embora a amostra tenha sido arrefecida lentamente.

Para $T = 980\text{ K}$ e 1030 K , são nítidas as diferenças entre os difractogramas obtidos e o anterior para $T = 308\text{ K}$, baseando-se a sua análise essencialmente nos picos correspondentes à fase $\text{CuZr}_2\text{-L}$ (ver Anexos) e CuZr, tal como se esperava.

Para $T = 1204\text{ K}$, são nítidas as diferenças entre o espectro observado e o anterior para $T = 1030\text{ K}$. A sua interpretação assenta basicamente na presença das fases $\text{CuZr}_2\text{-L}$ e CuZr_{1+z} (cfc-A1)? (ver Anexos); não nos parece plausível a presença da fase CuZr.

De notar que, até esta temperatura, o pico mais intenso relativo à fase ZrO_2 (ver Anexos) não é relevante no espectro obtido.

Para $T = 1234\text{ K}$, registam-se algumas diferenças entre o difractograma observado e o anterior para $T = 1204\text{ K}$, não sendo possível fundamentar a sua interpretação exclusivamente a partir dos picos correspondentes à fase $\text{CuZr}_2\text{-H}$ (ver Anexos).

Entretanto, de referir que o pico correspondente ao mais intenso da fase ZrO_2 (ver Anexos) assume alguma importância relativa ($\sim 10\%$).

Finalmente, de realçar que esta foi a amostra em que a oxidação se fez notar em menor extensão pelo que reputámos os resultados obtidos com esta amostra como os mais fiáveis.

- *Amostra com composição $x_{\text{Zr}} = 0.640$ (ver Figs. 1.46, 1.47, 1.48 e 1.51)*

Para $T = 308\text{ K}$, o difractograma é interpretado praticamente na sua globalidade a partir dos picos correspondentes à fase $\text{CuZr}_2\text{-L}$ (ver Anexos). Torna-se mais uma vez difícil confirmar a não existência da fase CuZr (ver 4.4.2.1), muito embora a amostra tenha sido arrefecida lentamente.

Para $T = 980\text{ K}$, são nítidas as diferenças entre o difractograma obtido e o anterior para $T = 308\text{ K}$. A análise do espectro assenta basicamente nos picos correspondentes às fases $\text{CuZr}_2\text{-L}$ (ver Anexos) e CuZr, tal como previsto.

Para $T = 1030\text{ K}$, pode dizer-se que quase não existem diferenças entre o difractograma registado e o anterior para $T = 980\text{ K}$; essas pequenas diferenças são devidas a um ligeiro aumento do grau de oxidação da amostra.

Para $T = 1210\text{ K}$, são nítidas as diferenças entre o espectro obtido e o anterior para $T = 1030\text{ K}$. A sua interpretação, algo incompleta, fundamenta-se na presença das

fases $\text{CuZr}_2\text{-L}$ e CuZr_{1+z} (cfc-A1)? (ver Anexos), não se detectando quaisquer vestígios de CuZr .

Para $T = 1243 \text{ K}$, há algumas diferenças entre os difractogramas obtidos a esta temperatura e a 1210 K ; a sua interpretação baseia-se fundamentalmente nos picos da fase $\text{CuZr}_2\text{-H}$ (ver Anexos).

Entretanto, de realçar que o pico mais intenso correspondente à fase ZrO_2 (ver Anexos) assume, a esta temperatura, uma importância relativa de $\sim 100 \%$.

- Nenhum dos picos mais intensos obtidos nos vários difractogramas evidencia a potencial interferência da platina do filamento que serve de porta amostras nem da prata da cola utilizada na fixação das amostras (ver Anexos).

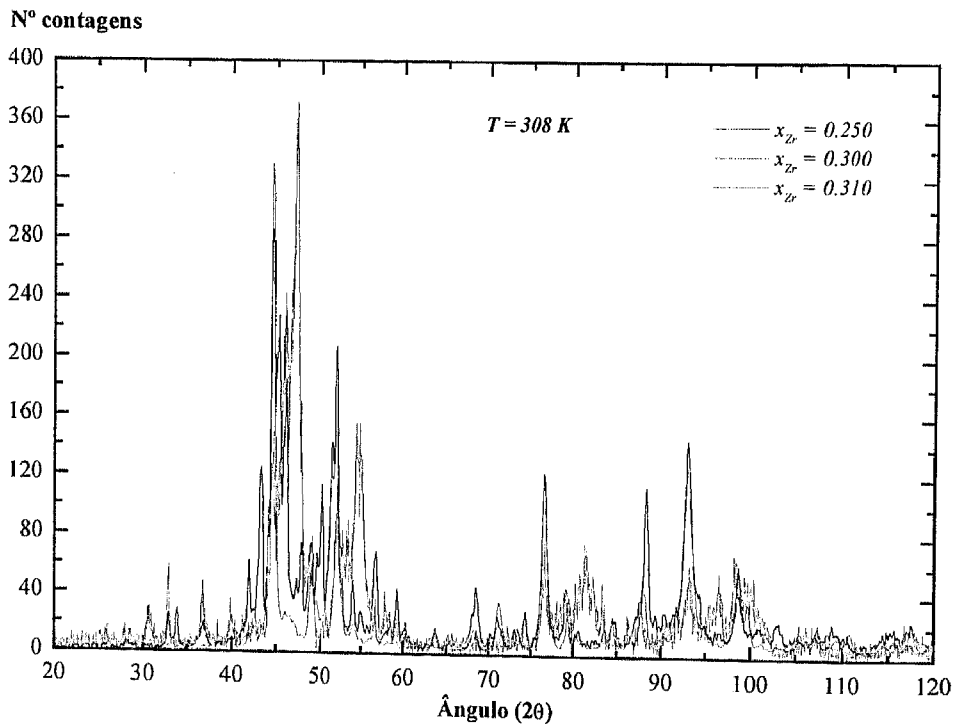


Figura 1.41 Diffractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 308 K , para as amostras com composições $x_{\text{Zr}} = 0.250$, $x_{\text{Zr}} = 0.300$ e $x_{\text{Zr}} = 0.310$.

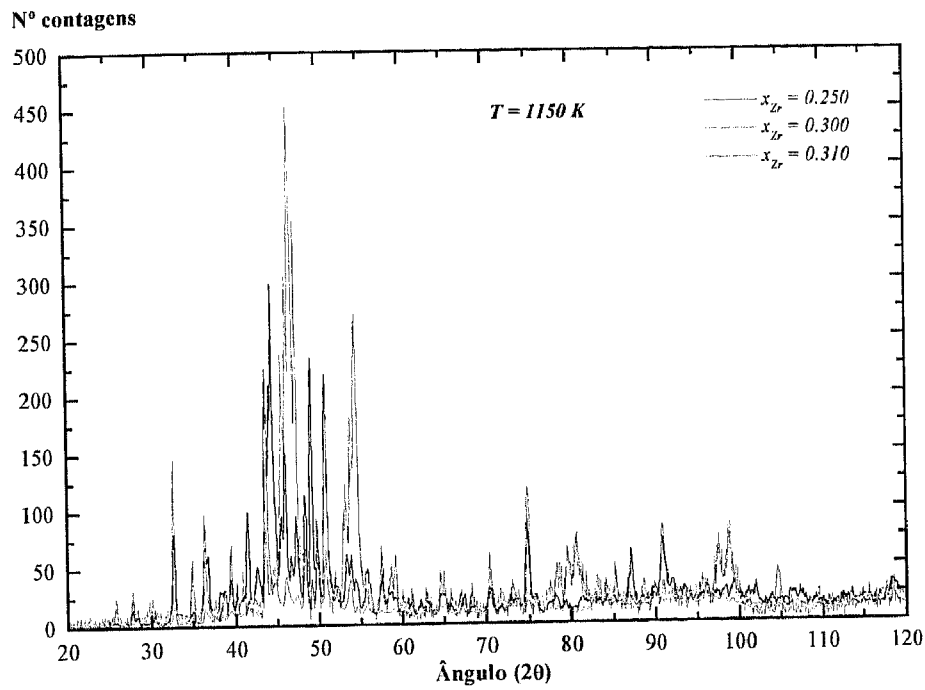


Figura 1.42 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 1150 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.250$, $x_{Zr} = 0.300$ e $x_{Zr} = 0.310$.

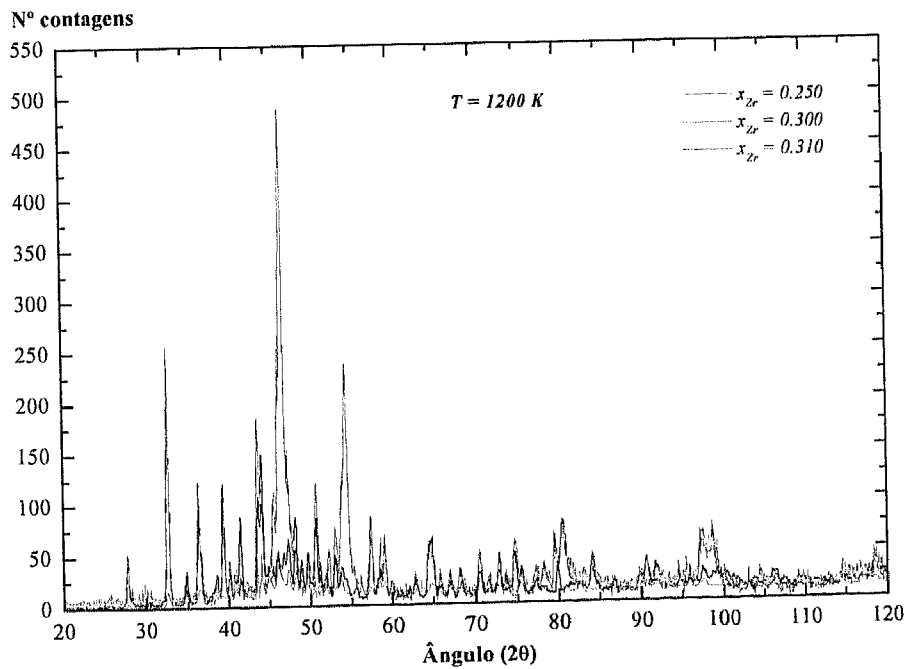


Figura 1.43 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 1200 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.250$, $x_{Zr} = 0.300$ e $x_{Zr} = 0.310$.

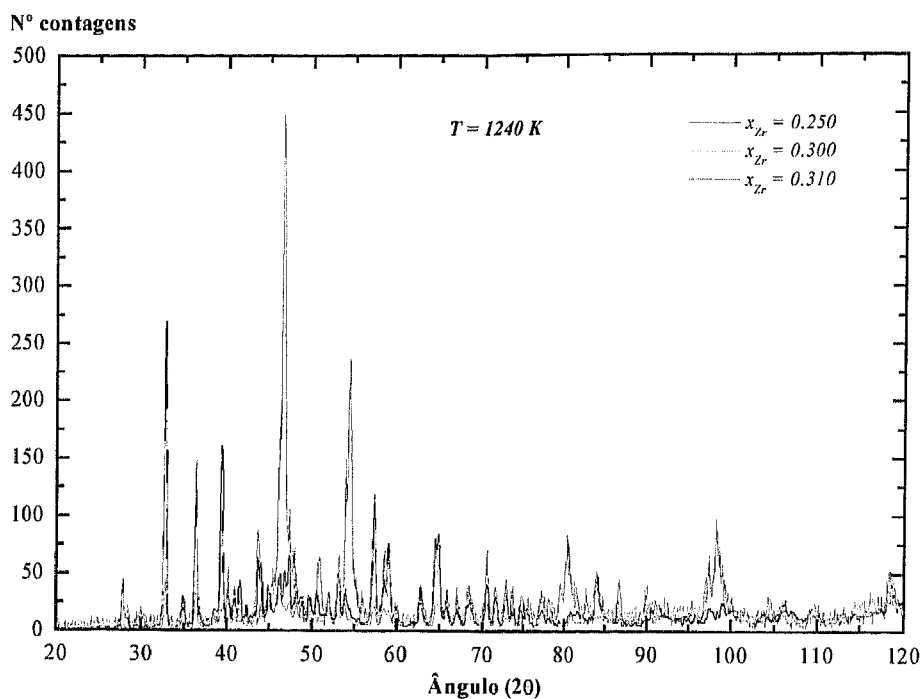


Figura 1.44 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 1240 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.250$, $x_{Zr} = 0.300$ e $x_{Zr} = 0.310$.

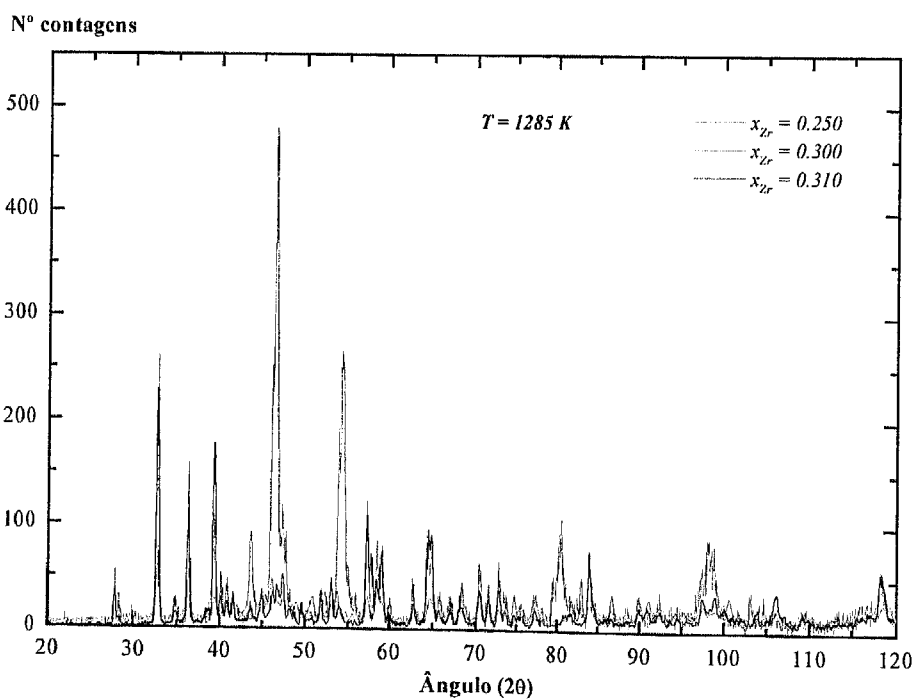


Figura 1.45 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 1285 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.250$, $x_{Zr} = 0.300$ e $x_{Zr} = 0.310$.

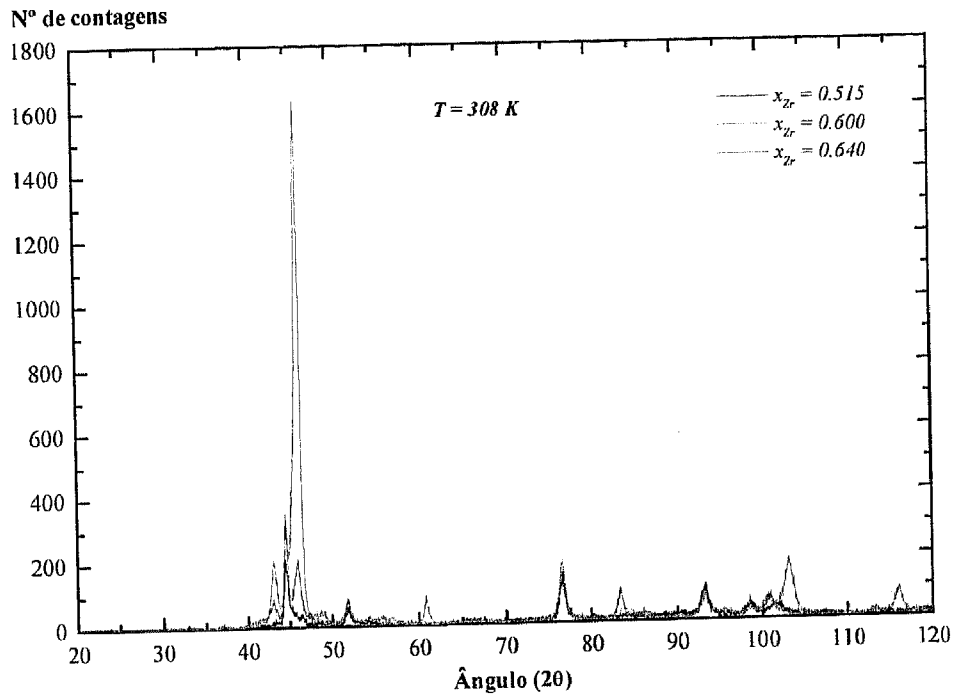


Figura 1.46 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 308 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.515$, $x_{Zr} = 0.600$ e $x_{Zr} = 0.640$.

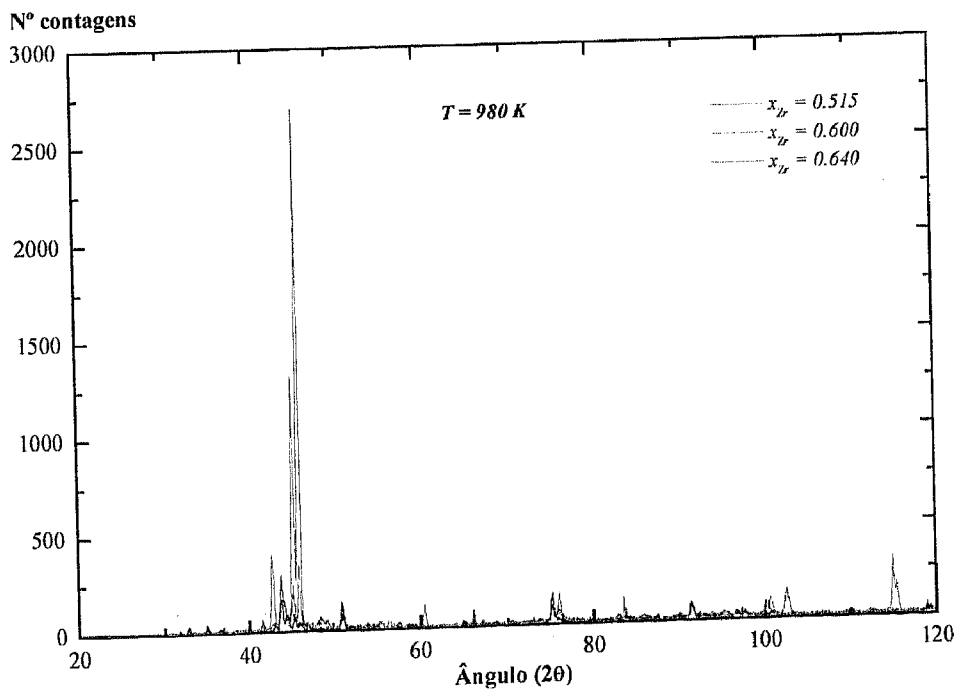


Figura 1.47 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 980 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.515$, $x_{Zr} = 0.600$ e $x_{Zr} = 0.640$.

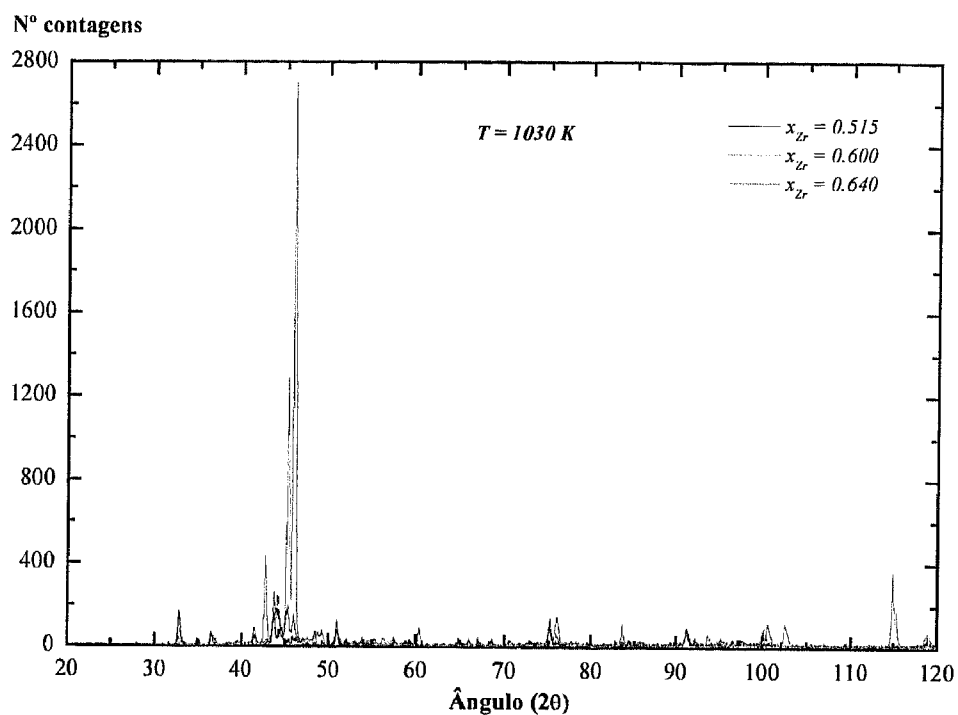


Figura 1.48 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos à temperatura de 1030 K, para as amostras com composições $x_{Zr} = 0.515$, $x_{Zr} = 0.600$ e $x_{Zr} = 0.640$.

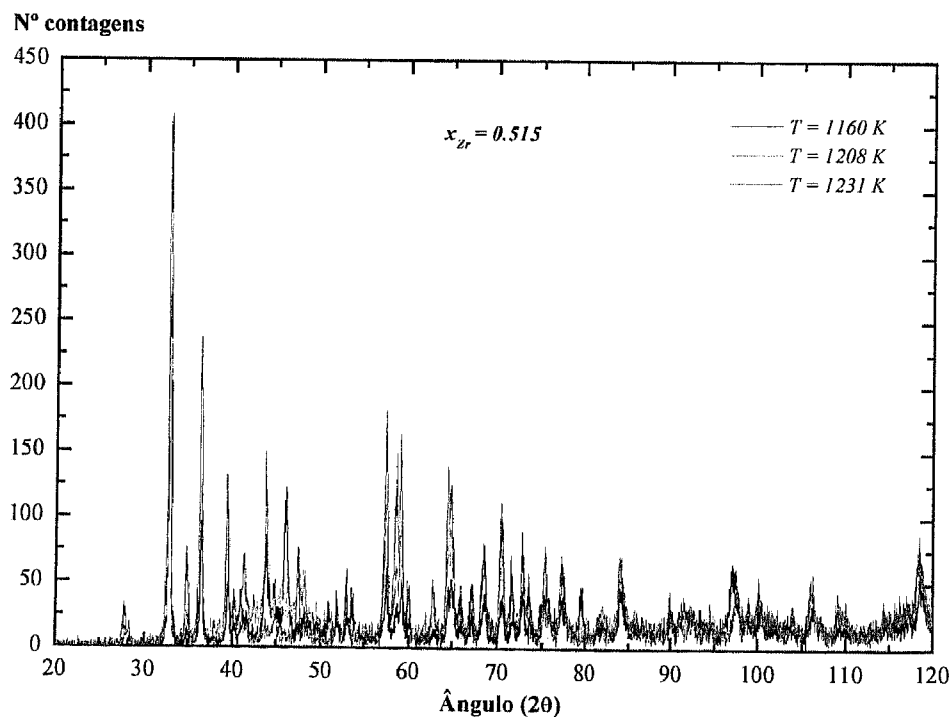


Figura 1.49 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 1160 K, 1208 K e 1231 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.515$.

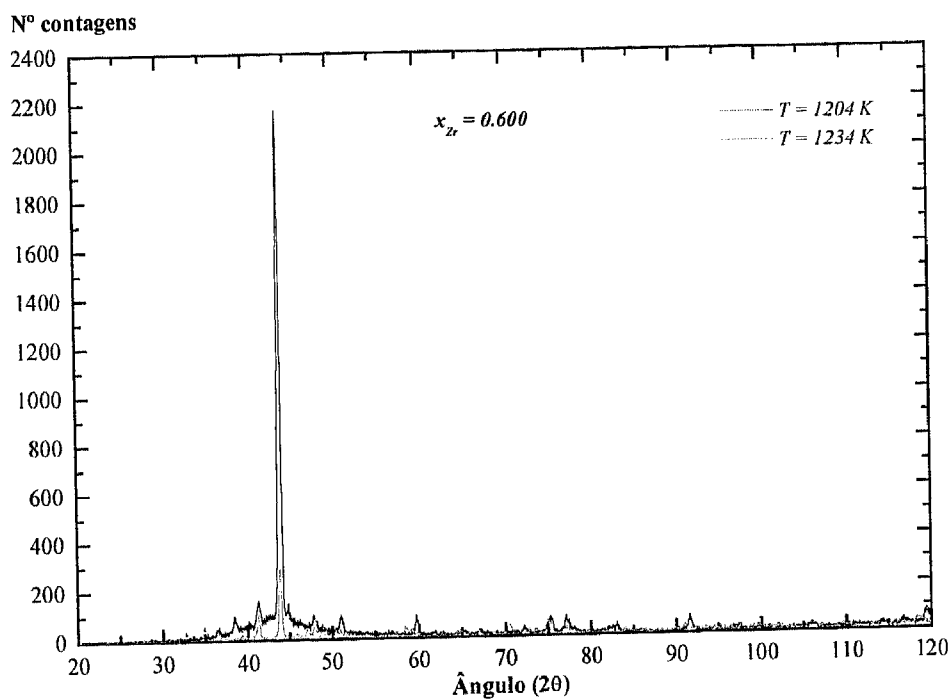


Figura 1.50 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 1204 K e 1234 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.600$.

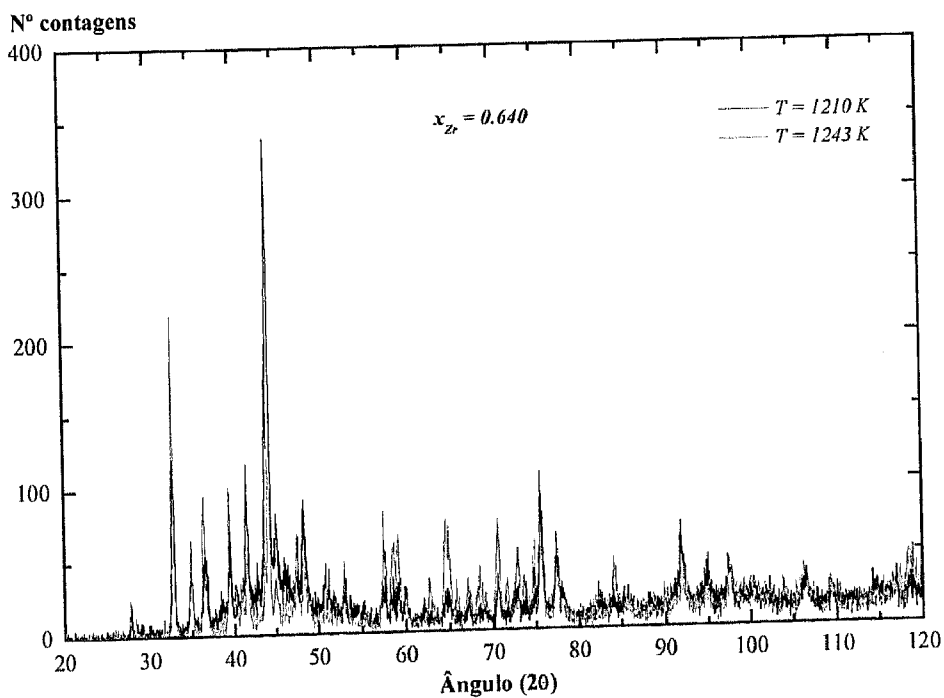


Figura 1.51 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 1210 K e 1243 K, para a amostra com composição $x_{Zr} = 0.640$.

4.5 ENSAIOS DE RESISTIVIDADE ELÉCTRICA

4.5.1 INTRODUÇÃO

O cobre e as suas ligas encontram grande aplicação nas indústrias eléctrica e electrónica graças à sua grande aptidão à enformação por conformação plástica, associada a uma elevada condutividade eléctrica. São exemplos das suas inúmeras aplicações os ligadores eléctricos, as placas termocondutoras e as ponteiras dos aparelhos de soldadura. A maior parte dessas ligas são susceptíveis de envelhecimento por precipitação, daí resultando uma diminuição da condutividade eléctrica. Uma simbiose adequada entre propriedades mecânicas e condutividade eléctrica é conseguida através do recurso a ligas de cobre, contendo outros elementos tais como Ag, Cd e Be. No entanto, esses elementos, para além do seu elevado custo, apresentam algumas limitações em termos de controlo ambiental. As ligas do sistema Cu-Zr afiguram-se presentemente como uma alternativa atractiva às ligas tradicionalmente utilizadas.

Neste subcapítulo será abordado o estudo da resistividade eléctrica de ligas do sistema $\text{Cu}_{1-x}\text{-Zr}_x$, relativas à zona mais rica em Cu, a baixas (3.7 - 300 K) e a altas temperaturas (até 1000 K). As medições a baixas temperaturas visavam a determinação das resistividades residuais e a obtenção de informações sobre o espectro de fonões neste sistema. Por sua vez, as medições de resistividade eléctrica a altas temperaturas tinham por objectivo a detecção de anomalias em ρ ou em $d\rho/dT$ associadas à reacção $\text{cfc-A1} + \text{Cu}_3\text{Zr} \leftrightarrow \text{cfc-A1}$, correspondente à solubilidade do Zr no Cu (ver Fig.1.52).

Observa-se, na Fig.1.52 que subsistem dúvidas relativamente à configuração da linha de *solvus*, perfilando-se duas soluções alternativas face aos resultados experimentais já publicados.

Abaixo da linha de *solvus*, temos um domínio bifásico constituído pela fase Cu_3Zr disseminada numa matriz de Cu (cfc-A1); acima dessa curva, há apenas um domínio monofásico correspondente a uma solução sólida de Zr em Cu.

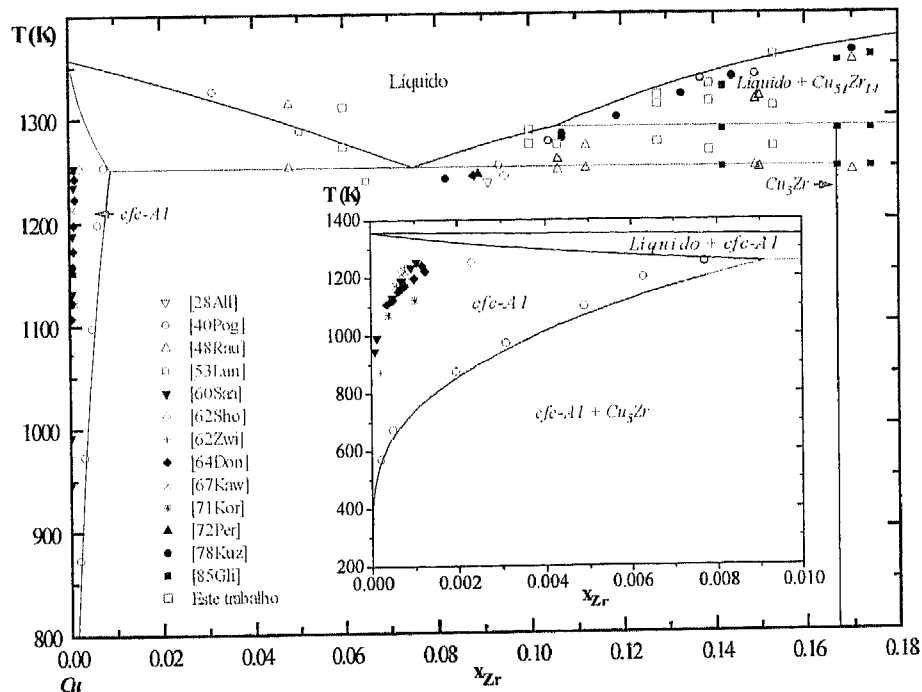


Figura 1.52 Vista parcial do diagrama de fases do sistema Cu-Zr relativa à zona mais rica em Cu. Em ampliação, podem observar-se as duas configurações alternativas para a linha de *solvus* face aos resultados experimentais dos trabalhos já conhecidos.

4.5.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As ligas (ver Tabela 1.8) foram elaboradas em forno de fusão a arco, a partir de produtos quimicamente puros, sob uma atmosfera de argón de elevada pureza (ver secção 2.5.1.1). Seguiu-se um recozimento de homogeneização a 973 K durante 2 h, em forno vertical de radiação, sob atmosfera de argón (ver secção 2.5.1.3). Todas as amostras foram observadas em microscopia electrónica de varrimento e analisadas quantitativamente por espectrometria de dispersão de energias, tendo-se confirmado a sua homogeneidade e a ausência de contaminações.

Tabela 1.8 Composição química das ligas utilizadas nos ensaios de resistividade eléctrica

Composição química das ligas utilizadas nos ensaios de resistividade eléctrica (x_{Zr})						
0.00×10^{-2}	0.01×10^{-2}	0.02×10^{-2}	0.03×10^{-2}	0.05×10^{-2}	0.07×10^{-2}	0.10×10^{-2}
0.20×10^{-2}	0.30×10^{-2}	0.40×10^{-2}	0.50×10^{-2}	0.60×10^{-2}	0.70×10^{-2}	0.80×10^{-2}

Nas Figs.1.53 a 1.56 poderão observar-se as microestruturas das ligas com fracções atómicas de Zr de 0.02×10^{-2} , 0.3×10^{-2} , 0.5×10^{-2} e 0.7×10^{-2} , respectivamente. De notar que em todas elas, à excepção da liga com $x_{Zr} = 0.02 \times 10^{-2}$, se identificam as fases Cu_5Zr e Cu (cfc-A1); nesta liga não se consegue distinguir a fase Cu_5Zr .

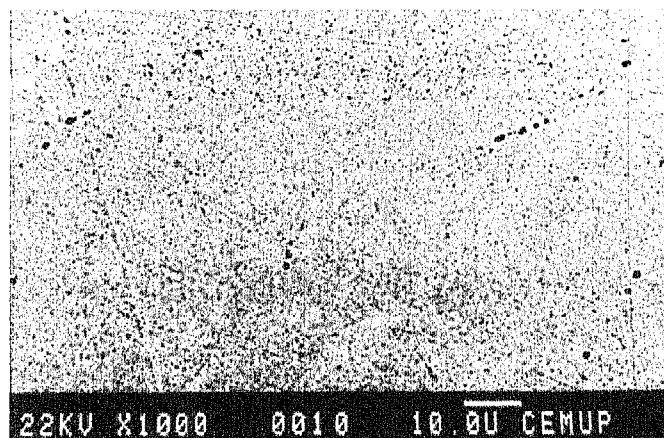


Figura 1.53 Microestrutura de uma liga $Cu_{1-x}-Zr_x$ com composição $x_{Zr} = 0.02 \times 10^{-2}$ (Ampliação 1000x; fotografia obtida com electrões retrodifundidos).

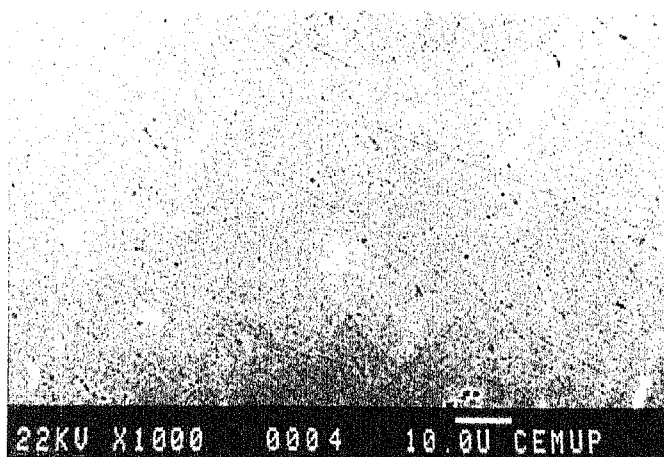


Figura 1.54 Microestrutura de uma liga $Cu_{1-x}-Zr_x$ com composição $x_{Zr} = 0.3 \times 10^{-2}$ (Ampliação 1000x). As zonas mais claras correspondem à fase Cu_5Zr e as mais escuras à fase Cu (cfc-A1). (Fotografia obtida com electrões retrodifundidos).

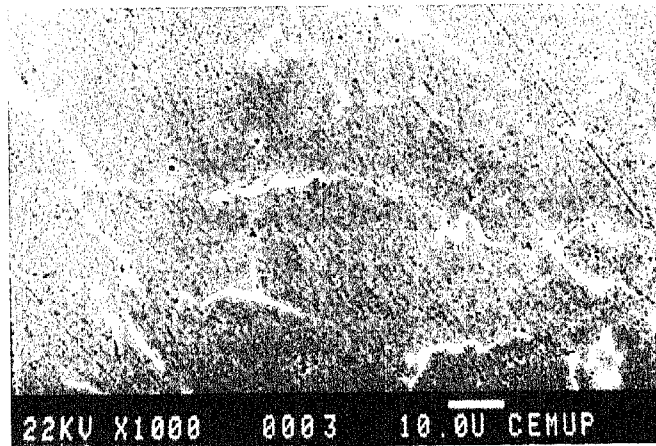


Figura 1.55 Microestrutura de uma liga $\text{Cu}_{1-x}-\text{Zr}_x$ com composição $x_{\text{Zr}} = 0.5 \times 10^{-2}$ (Ampliação 1000x). As zonas mais claras correspondem à fase Cu_5Zr e as mais escuras à fase Cu (cfc-A1). (Fotografia obtida com electrões retrodifundidos).

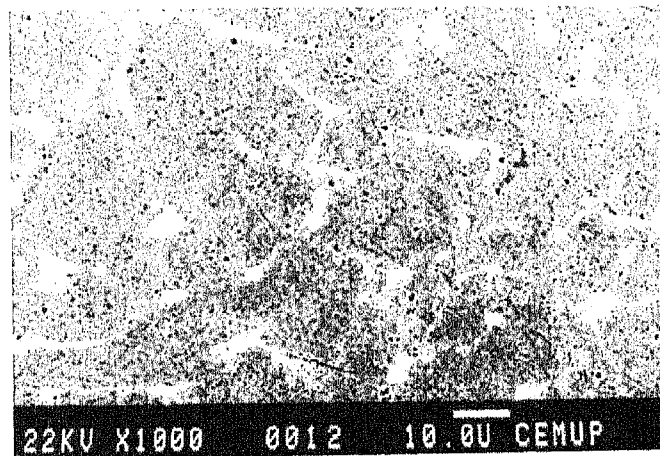


Figura 1.56 Microestrutura de uma liga $\text{Cu}_{1-x}-\text{Zr}_x$ com composição $x_{\text{Zr}} = 0.7 \times 10^{-2}$ (Ampliação 1000x). As zonas mais claras correspondem à fase Cu_5Zr e as mais escuras à fase Cu (cfc-A1). (Fotografia obtida com electrões retrodifundidos).

4.5.3 ENSAIOS DE RESISTIVIDADE A BAIXAS TEMPERATURAS

A resistividade eléctrica foi medida pelo método dos quatro condutores, em corrente contínua, num criostato de ciclo fechado de 3.7 K, integrado num sistema totalmente automático (ver secção 2.4.4).

As medições foram efectuadas, na gama de temperaturas 3.7 – 300 K, em amostras cujas composições são apresentadas na Tabela 1.8, tendo-se utilizado uma taxa de variação da temperatura de aproximadamente 0.5 K/min (ver secção 2.4.4).

Na Fig. 1.57 poder-se-á observar a variação da resistividade eléctrica (ρ) em função da temperatura, nas ligas com fracções atómicas de Zr de 0.00 , 0.01×10^{-2} , 0.02×10^{-2} , 0.05×10^{-2} e 0.3×10^{-2} . Verifica-se que, acima dos 70 K, a resistividade eléctrica aumenta com a temperatura de uma forma praticamente linear, de modo análogo ao que se observa nos metais puros [68Bla].

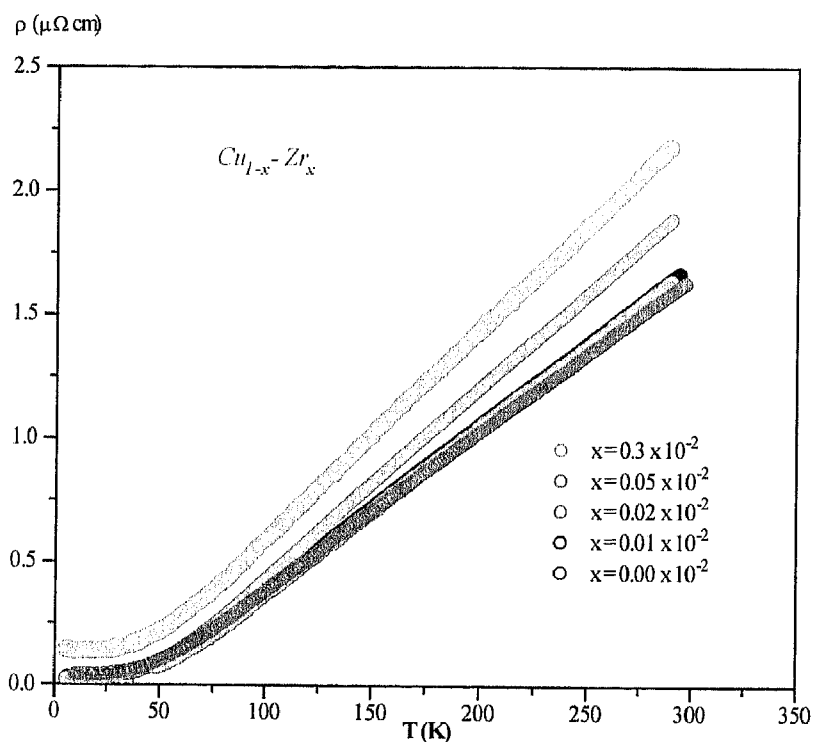


Figura 1.57 Dependência térmica da resistividade eléctrica de ligas $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x$.

4.5.3.1 Derivada da resistividade eléctrica em ordem à temperatura

A fim de estudar o efeito das colisões electrão-fonão, analisou-se a dependência térmica da derivada da resistividade eléctrica em ordem à temperatura ($d\rho/dT$). A Fig.1.58 apresenta a variação de $d\rho/dT$ em função da temperatura, sendo de registar a subida rápida que ocorre até aos 100 K, seguindo-se um patamar espreado, correspondente ao valor máximo, e, finalmente, uma descida suave para um valor que se mantém sensivelmente constante para uma temperatura igual ou superior à ambiente. Verifica-se que, apesar das grandes diferenças

observadas, os resultados conduzem a uma mesma curva universal quando normalizados por $(\rho_{300\text{K}} - \rho_0)^{-1}$.

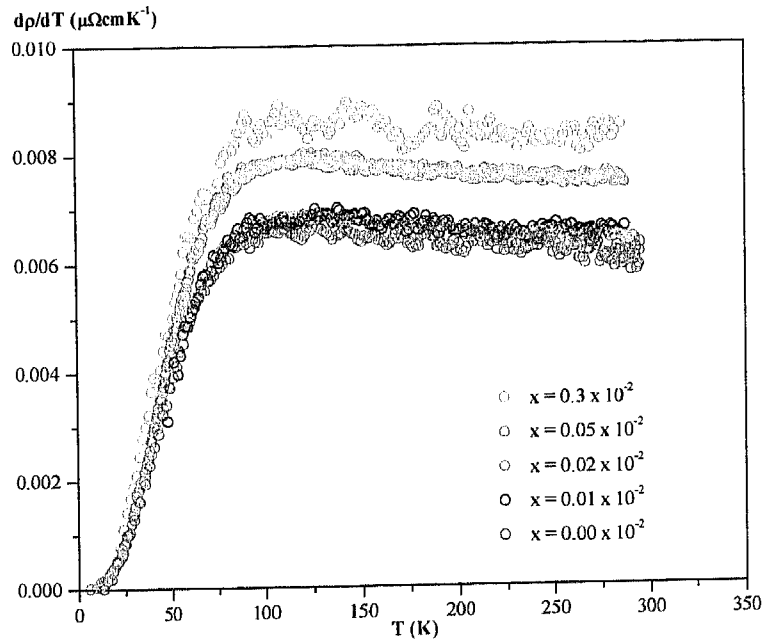


Figura 1.58 Dependência térmica da derivada da resistividade eléctrica de ligas $\text{Cu}_{1-x}\text{Zr}_x$ em ordem à temperatura.

4.5.3.2 Conclusões

- A Fig. 1.59 representa a variação de $\rho_{300\text{K}}$ e ρ_0 em função do teor de Zr. Observa-se um aumento linear da resistividade residual (ρ_0) com a concentração, para teores muito baixos de Zr, característico do efeito de impurezas desordenadas (ver secção 2.4.3.1.2).
Da equação (4.7), que reflecte a regra de *Mattiesen* (ver secção 2.4.3.1.1) podemos concluir que:

$$\rho_{300\text{K}}(x_{\text{Zr}}) = \rho_{\text{L}}(300\text{K}) + \rho_0(x_{\text{Zr}})$$

em que $\rho_{\text{L}}(300\text{K})$ é uma constante para $T = 300\text{K}$ visto depender unicamente da temperatura. Assim, a diferença entre $\rho_{300\text{K}}(x_{\text{Zr}})$ e $\rho_0(x_{\text{Zr}})$ (ver Tabela 1.1)

deveria ser constante se a incorporação de Zr pudesse ser considerada simplesmente como uma adição de impurezas desordenadas. Os resultados apresentados na Tabela 1.9 mostram que $\rho_L = \rho_L(x_{Zr})$; assim, somos levados a concluir que pequenas adições de Zr não induzem alterações no espectro de fonões mas introduzem novos mecanismos de colisão electrão-fonão, associados às transições de electrões da banda de condução s do Cu para estados disponíveis vazios na banda 3d do Zr, com elevada massa efectiva. Estes mecanismos serão responsáveis pelos aumentos significativos de $\rho_{300\text{ K}}$ e de $(dp/dT)_\infty$, com a concentração de Zr, registados nas nossas medições.

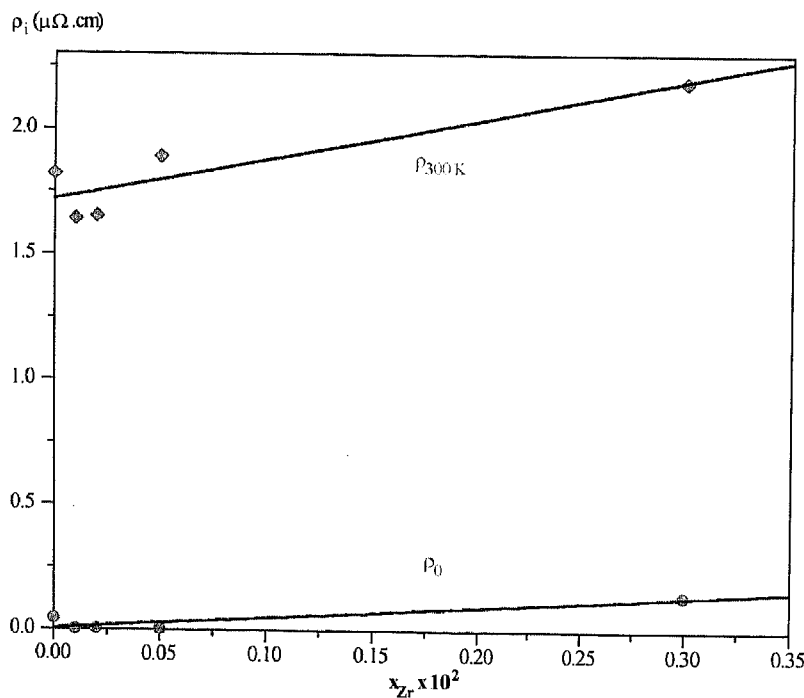


Figura 1.59 Dependência linear da resistividade eléctrica residual (ρ_0) e da resistividade eléctrica a 300K ($\rho_{300\text{ K}}$) da concentração de Zr.

Tabela 1.9 Diferença entre $\rho_{300\text{ K}}(x_{Zr})$ e $\rho_0(x_{Zr})$

Composição química das ligas (x_{Zr})	$\rho_{300\text{ K}}(x_{Zr}) - \rho_0(x_{Zr})$
0.00	1.78
0.01×10^{-2}	1.64
0.02×10^{-2}	1.65
0.05×10^{-2}	1.90
0.30×10^{-2}	2.05

- Na Fig. 1.60 está representada a curva teórica de $d\rho/dT$ correspondente à expressão de Bloch-Grüneisen, baseada no modelo de Debye para o espectro de fonões, e os resultados experimentais para a liga com composição $x_{Zr} = 0.3 \times 10^{-2}$. Do ajuste desta curva teórica aos valores experimentais, obteve-se uma temperatura de Debye $\theta_D = 320$ K, com $(d\rho/dT)_\infty = 0.0075 \mu\Omega\text{cmK}^{-1}$ em que $(d\rho/dT)_\infty$ representa o valor constante que $d\rho/dT$ toma para temperaturas suficientemente acima de θ_D .

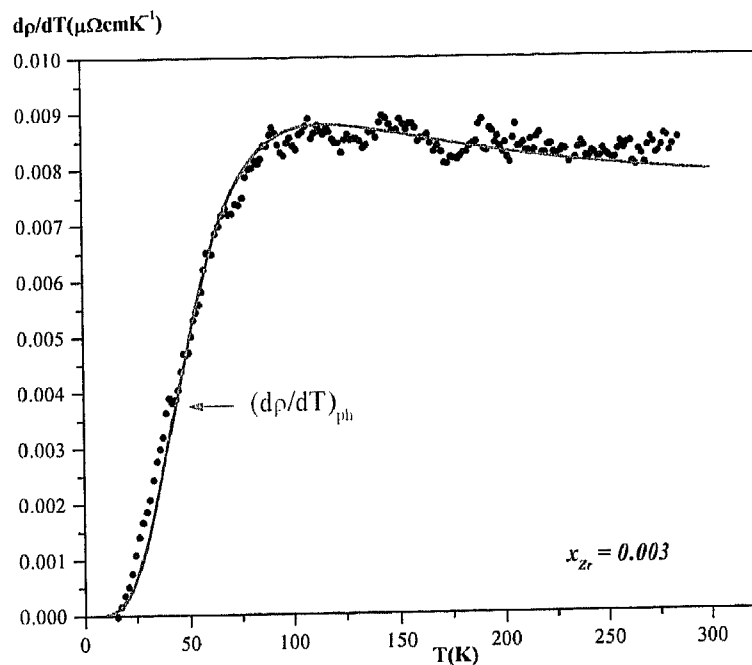


Figura 1.60 Ajuste teórico de $d\rho/dT$ aos valores experimentais com base no modelo de Bloch-Grüneisen.

4.5.4 ENSAIOS DE RESISTIVIDADE A ALTAS TEMPERATURAS

4.5.4.1 Introdução

A medição da resistividade eléctrica a altas temperaturas acarretou alguns problemas,

nomeadamente:

- instabilidade térmica do forno até aos ~ 420 K e a partir dos ~ 1000 K, impedindo a obtenção de medidas fiáveis a partir desta temperatura ou, mesmo em alguns casos, ligeiramente abaixo daquele valor;
- deficiente contacto entre os fios do termopar e a amostra, sobretudo a partir de uma certa temperatura em que se soltavam completamente. O problema acabou por ser torneado por recurso à soldadura por pontos;
- oxidação das amostras a altas temperaturas.

Assim, vimo-nos limitados a aproveitar unicamente os resultados obtidos nos ensaios com três ligas. Na Fig. 1.61 poder-se-á observar a variação da derivada da resistividade eléctrica em ordem à temperatura a menos de uma constante, em função da temperatura, para amostras com fracções atómicas de Zr de 0.01×10^{-2} , 0.03×10^{-2} e 0.1×10^{-2} .

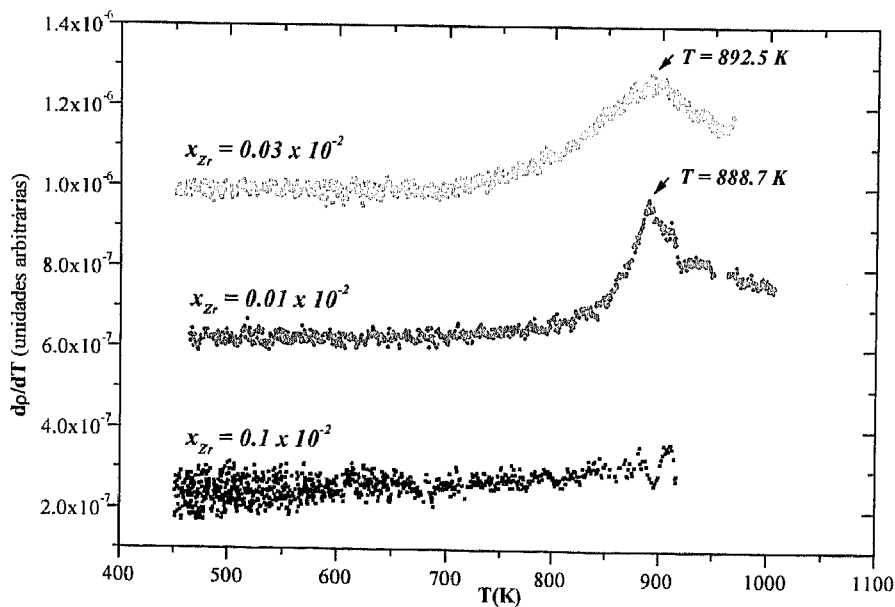


Figura 1.61 Curvas representativas da variação, em função da temperatura, da derivada da resistividade em ordem à temperatura. (Sobre essas curvas, estão assinaladas as temperaturas de transição relativas às ligas com fracções atómicas de Zr de 0.01×10^{-2} e 0.03×10^{-2}).

Da análise da figura, constata-se que as derivadas relativas às ligas com fracções atómicas de Zr de 0.01×10^{-2} e 0.03×10^{-2} apresentam picos claros para as temperaturas 888.7 K e 892.5 K, respectivamente. Para a liga com composição $x_{Zr} = 0.1 \times 10^{-2}$, não se detecta qualquer pico até ~ 950 K (temperatura de início dos problemas com a estabilidade térmica do forno).

4.5.4.2 Conclusões

Tendo em atenção os resultados obtidos para as duas amostras, será de prever que a linha de *solvus* apresente uma configuração (ver Fig. 1.62) que vai de encontro à grande maioria dos resultados experimentais já publicados e, conseqüentemente, diferente dos resultados obtidos por Pogodin *et al.* [40Pog] e utilizados na modelização do diagrama do sistema Cu-Zr (ver secção 4.1.3.2).

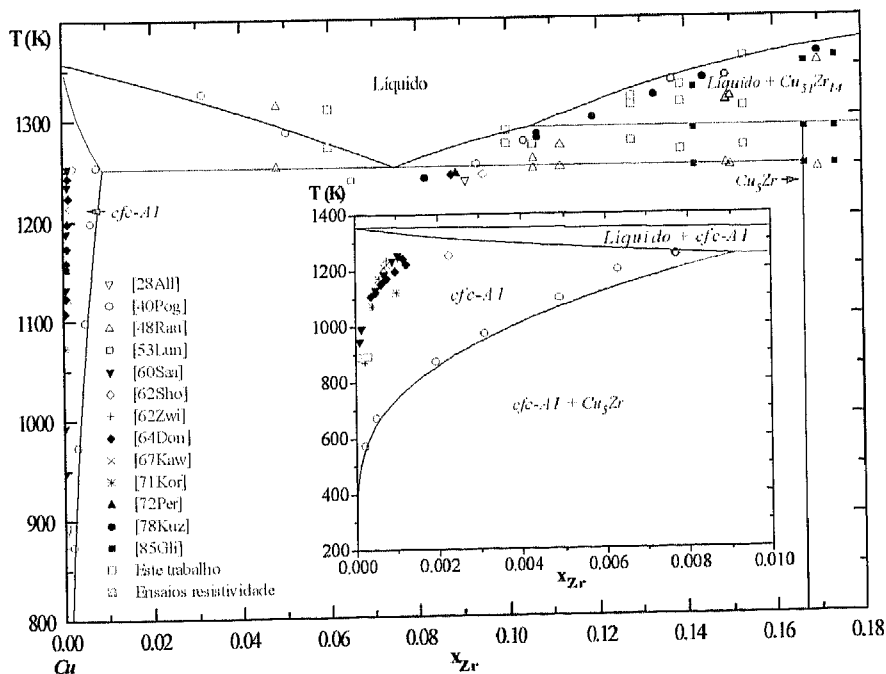


Figura 1.62 Vista parcial do diagrama de fases do sistema Cu-Zr relativa à zona mais rica em Cu. Podem observar-se, de forma ampliada, as duas configurações alternativas para a linha de *solvus* face aos resultados experimentais já publicados assim como aos obtidos nos ensaios realizados.

Assim, não será de antever a detecção de qualquer pico, pelo menos até ao limite máximo de temperatura permitido pelo forno, sobre as curvas representativas da dependência térmica da derivada da resistividade eléctrica em ordem à temperatura relativas às ligas com $x_{Zr} > 0.1 \times 10^{-2}$.

Capítulo 5

Capítulo 5

5. ESTUDO DO SISTEMA Cu-Li-Mg

5.1 INTRODUÇÃO

O diagrama de fases do sistema Cu-Li-Mg só foi, até ao momento, alvo de estudos por Mel'nik *et al.* [76Mel] que, com base nos resultados de ensaios de DRX, definiram a secção isotérmica a 643 K (ver Fig. 1.1). A única fase ternária $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) detectada nesses ensaios apresenta a composição 60% at. Mg, 8% at. Li e 32% at. Cu, com uma estrutura ortorrômbica com os seguintes parâmetros para a célula unitária: $a = 5.24 \text{ \AA}$, $b = 8.99 \text{ \AA}$ e $c = 54.33 \text{ \AA}$.

Verificaram igualmente que:

- a fase Cu_2Mg (Laves-C15) dissolve ~13% at. Li,
- a solubilidade do Li em CuMg_2 é ~1% at., e
- não há dissolução apreciável do Cu nas fases hc-A3 e ccc-A2 (ver Fig. 1.1).

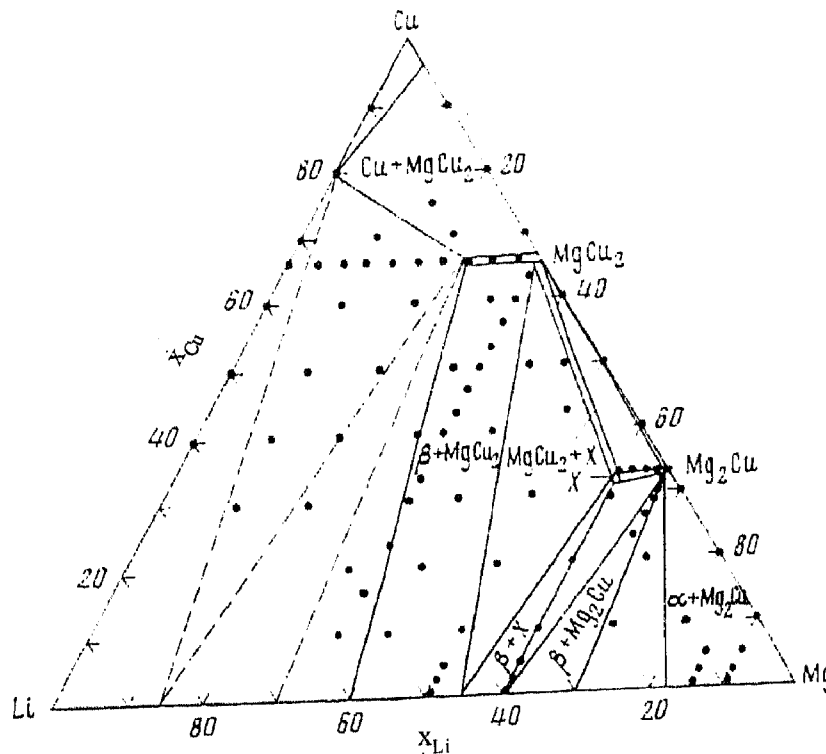


Figura 1.1 Secção isotérmica, a 643 K, do diagrama do sistema Cu-Li-Mg segundo Mel'nik *et al.* [76Mel].

Foi objectivo principal da investigação desenvolvida, inserida neste subcapítulo, o aprofundamento do conhecimento do diagrama de fases deste sistema, tendo compreendido:

- estudo das secções isotérmicas correspondentes às temperaturas 298 K, 753 K e 773 K (ver secções 5.3.1 e 5.5.2);
- modelização termodinâmica (ver secção 5.3.2) do ternário a partir dos dados experimentais obtidos para a temperatura ambiente e os de Mel'nik *et al.* [76Mel] para 643 K. Face às incoerências entre os resultados experimentais registados para o ternário e o binário limítrofe (Li-Mg) modelizado [94COS], efectuou-se nova modelização deste binário. Após alteração dos parâmetros da energia de Gibbs das fases que constituem o binário, desenvolveu-se nova modelização do sistema ternário;
- estudo de quatro secções verticais correspondentes às fracções atómicas seguintes: $x_{Mg} = 0.512$, $x_{Cu} = 0.097$, $x_{Cu} = 0.039$ e $x_{Li} = 0.050$ (ver secção 5.4);
- análise cristalográfica da fase, identificada inicialmente por Mel'nik *et al.* [76Mel], como $Cu_8Li_2Mg_{15}$ (ver secção 5.6.2).

O estudo experimental envolveu:

- elaboração de ligas;
- análise quantitativa das ligas;
- tratamento térmico das amostras;
- ensaios de CDV/ATD;
- estudos em MEV/EDS;
- estudos de DRX à temperatura ambiente e a altas temperaturas.

5.2 ELABORAÇÃO, ANÁLISE QUANTITATIVA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

5.2.1 ELABORAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS

As ligas utilizadas para o estudo do sistema Cu-Li-Mg foram elaboradas no *Baikov Institut of Metallurgy de Moscovo*, no âmbito da cooperação que este instituto vem mantendo com alguns dos parceiros da acção COST 507 (ver secção 1.1), nomeadamente o *Helsinki Institut of Technology*.

Para cada composição a ser investigada (ver Tabela 1.1 e Fig. 1.3), foi elaborada uma liga a partir da fusão de elementos quimicamente puros: 99.96% Cu, 99.8% Li e 99.96% Mg. A fusão processou-se em forno eléctrico de resistências, com as amostras contidas em cadinhos de alumina, sob uma atmosfera composta por uma mistura de 75% LiCl e 25% LiF a fim de limitar as perdas de Li. Após fusão, as ligas foram vazadas num molde cilíndrico, com um diâmetro de 16 mm, onde arrefeceram.

As ligas foram analisadas por espectrofotometria de absorção atómica no próprio *Baikov Institut*, na *Universidade do Minho – pólo de Guimarães* (ver secção 2.5.1.2), no *Helsinki Institut of Technology* e na *Outokumpu Research Ltd.*; os resultados das análises apresentam uma incerteza de ~5 %.

5.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

Os tratamentos térmicos foram levados a cabo num forno de radiação de baixa inércia térmica (ver secção 2.5.1.3). Os tratamentos efectuados visaram o “congelamento” das fases em equilíbrio a 753 K e 773 K (ver secção 5.5.2) para posterior identificação por MEV/EDS e DRX, pelo que se promoveu o arrefecimento rápido das amostras após patamar isotérmico àquelas temperaturas.

A Tabela 1.1 apresenta as velocidades de arrefecimento atingidas para cada uma das amostras assim como a temperatura relativa ao patamar isotérmico que precedeu o arrefecimento; de referir que a velocidade de arrefecimento foi calculada a partir da tangente à curva para os 15 segundos iniciais. A Fig. 1.2 apresenta, a título de exemplo, as curvas de

arrefecimento de amostras, contidas em cadinho de alumina ou de aço inoxidável, em que o arrefecimento se processou no seio de árgon ou de hélio (ver secção 2.5.1.3).

Tabela 1.1 Velocidade de arrefecimento das amostras do sistema Cu-Li-Mg após patamar isotérmico

Identificação das amostras	Composição química das amostras		Temperatura do patamar isotérmico (K)	Velocidade de arrefecimento (K/s)
	x_{Cu}	x_{Mg}		
Nº 2	0.578	0.361	773	3.5
Nº 2	0.578	0.361	753	2.8
Nº 3	0.424	0.506	773	2.2
Nº 3	0.424	0.506	753	1.7
Nº 4	0.477	0.493	773	2.1
Nº 4	0.477	0.493	753	3.2
Nº 5	0.435	0.472	773	2.9
Nº 6	0.360	0.506	773	2.6
Nº 7	0.321	0.517	773	4.1
Nº 8	0.255	0.526	773	3.5
Nº 9	0.206	0.504	773	1.8
Nº 10	0.164	0.516	773	1.8
Nº 11	0.089	0.528	773	3.0
Nº 12	0.035	0.526	773	2.0
Nº 13	0.087	0.258	773	1.5
Nº 13	0.087	0.258	753	1.7
Nº 14	0.110	0.359	773	2.2
Nº 15	0.090	0.488	773	1.8
Nº 16	0.126	0.582	773	1.7
Nº 16	0.126	0.582	753	1.5
Nº 17	0.088	0.717	773	2.5
Nº 17	0.088	0.717	753	1.9
Nº 18	0.091	0.791	773	1.9
Nº 18	0.091	0.791	753	2.5
Nº 19	0.050	0.895	773	2.1
Nº 19	0.050	0.895	753	2.2
Nº 20	0.031	0.817	773	2.2
Nº 20	0.031	0.817	753	2.4

Tabela 1.1 (cont.) Velocidade de arrefecimento das amostras do sistema Cu-Li-Mg após patamar isotérmico

Identificação das amostras	Composição química das amostras		Temperatura do patamar isotérmico (K)	Velocidade de arrefecimento (K/s)
	x_{Cu}	x_{Mg}		
Nº 21	0.036	0.725	773	3.7
Nº 21	0.036	0.725	753	3.8
Nº 22	0.027	0.629	773	2.0
Nº 22	0.027	0.629	753	3.1
Nº 23	0.048	0.512	773	2.2
Nº 23	0.048	0.512	753	3.3
Nº 24	0.044	0.461	773	3.0
Nº 24	0.044	0.461	753	1.6

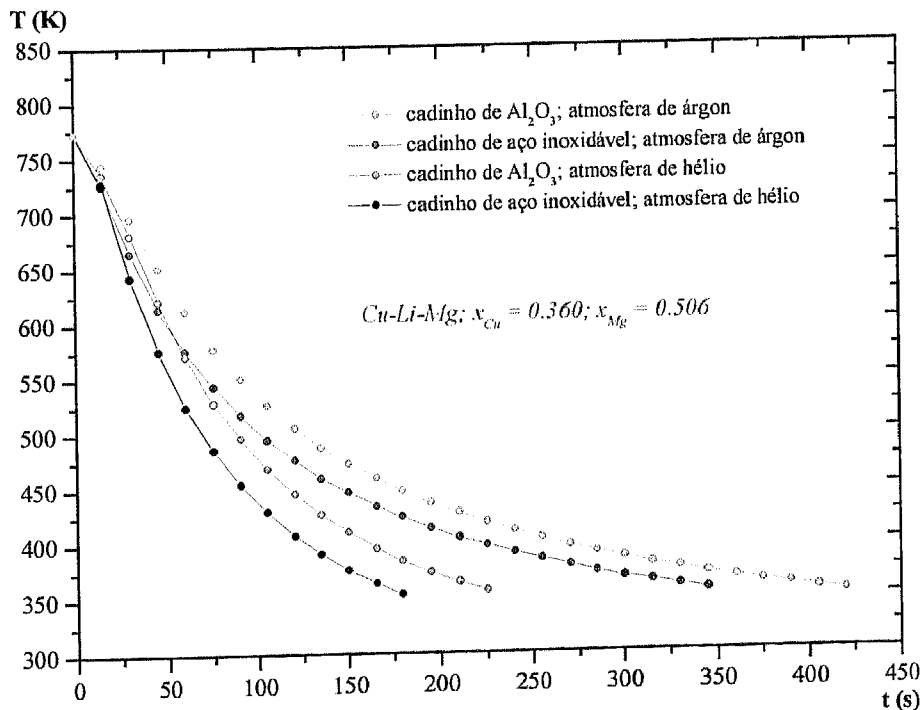


Figura 1.2 Curvas de arrefecimento de amostras do sistema Cu-Li-Mg, com $x_{Cu} = 0.360$ e $x_{Mg} = 0.506$, após patamar isotérmico a 773 K. O arrefecimento das amostras, contidas em cadinho de Al_2O_3 ou de aço inoxidável, ocorreu no seio de uma atmosfera de gás inerte (árgon ou hélio).



5.3 ESTUDO DO DIAGRAMA DE FASES À TEMPERATURA AMBIENTE

5.3.1 ENSAIOS DE MEV/EDS E DE DRX

A identificação das fases em equilíbrio, à temperatura ambiente, nas amostras do sistema Cu-Li-Mg foi efectuada por MEV/EDS e DRX.

O teor em Li das diferentes fases foi calculado por diferença. Dever-se-á referir que a obtenção de resultados fiáveis, por aplicação desta metodologia, implica a utilização de padrões e de amostras de qualidade (elevada pureza e isentos de oxidação). Efectivamente, se um dado padrão se apresenta oxidado, a amostra apresentará um teor para o elemento, relativo a esse padrão, superior ao verdadeiro. No estudo desenvolvido, caso os padrões de Mg e de Cu se apresentassem oxidados, obter-se-iam teores de Li nas amostras inferiores aos efectivos. Assim, teve-se um cuidado especial com os padrões, sobretudo com o de Mg devido à sua elevada reactividade.

Por outro lado, se é a amostra a apresentar-se oxidada, obter-se-ão teores de Li superiores aos reais.

Finalmente, dever-se-á ter também em consideração que o padrão e as amostras devem ser analisados sob as mesmas condições de energia do feixe, pelo que, nos ensaios efectuados, utilizou-se um porta-amostras especial que funciona como gaiola de Faraday (ver secção 2.2.2).

No que respeita a difracção de raios X à temperatura ambiente, as amostras foram analisadas em diferentes laboratórios, nomeadamente:

- na *Helsinki University of Technology* (ver secção 2.3.5.3); os difractogramas foram obtidos, para amostras previamente polidas ou reduzidas a pó, com uma radiação filtrada $\text{CoK}\alpha$ e $\text{CuK}\alpha$, com um passo de 0.02° para o ângulo 2θ ;
- no *Instituto Pedro Nunes*, em Coimbra (ver secção 2.3.5.1); os difractogramas foram obtidos, unicamente sobre amostras polidas, com uma radiação filtrada $\text{CoK}\alpha$, com um passo de 0.02° para 2θ entre 10° e 130° . De referir que, tanto neste caso como no anterior, a caracterização dos picos dos espectros obtidos para as diferentes amostras foi feita por comparação com os resultados já disponíveis na base de dados JCPDS - - IDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

- no Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (ver secção 2.3.5.4). Tal como anteriormente referido, as análises efectuadas neste Departamento visaram uma melhor caracterização do espectro respeitante à fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X), pelo que as observações incidiram sobre a amostra, previamente reduzida a pó (≤ 0.3 mm), em que ensaios anteriores tinham mostrado uma proporção maior desta fase na estrutura global; os difractogramas foram obtidos com uma radiação $\text{Cu K}\alpha_1$. De realçar que a caracterização inicial do espectro relativo à fase X foi efectuada por análise comparativa dos difractogramas obtidos para diferentes amostras em que a presença clara dessa fase tinha sido detectada nos estudos prévios de MEV/EDS. Assim, após identificação dos picos característicos das outras fases, procedeu-se à identificação dos picos restantes e que eram comuns às amostras em que tinha sido detectada a presença da fase X nos estudos de MEV/EDS.

Os resultados das observações em MEV/EDS e em DRX à temperatura ambiente, são apresentados na Tabela 1.2 e nas Figs. 1.3, 1.4 e 1.7.

Tabela 1.2 Análise comparativa entre os resultados das observações feitas em MEV/EDS e DRX relativamente às fases em equilíbrio, à temperatura ambiente, em amostras do sistema Cu-Li-Mg

Identificação das amostras	Composição química das amostras			Fases em equilíbrio (resultados de MEV/EDS)	Fases em equilíbrio (resultados de DRX)
	x_{Cu}	x_{Li}	x_{Mg}		
Nº 1	0.649	0.042	0.309	ccc-A2, Cu_2Mg	cfc-A1?, Cu_2Mg
Nº 2	0.578	0.061	0.361	ccc-A2, Cu_2Mg	ccc-A2, Cu_2Mg
Nº 3	0.424	0.070	0.506	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 4	0.477	0.030	0.493	Cu_2Mg , X	Cu_2Mg , X
Nº 5	0.435	0.093	0.472	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 6	0.360	0.134	0.506	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 7	0.321	0.162	0.517	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 8	0.255	0.219	0.526	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 9	0.206	0.290	0.504	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 10	0.164	0.320	0.516	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X
Nº 11	0.089	0.383	0.528	ccc-A2, Cu_2Mg , X	ccc-A2, Cu_2Mg , X

Tabela 1.2 (cont.) Análise comparativa entre os resultados das observações feitas em MEV/EDS e DRX relativamente às fases em equilíbrio à temperatura ambiente em amostras do sistema Cu-Li-Mg

Identificação das amostras	Composição química das amostras			Fases em equilíbrio (resultados de MEV/EDS)	Fases em equilíbrio (resultados de DRX)
	x_{Cu}	x_{Li}	x_{Mg}		
Nº 12	0.035	0.439	0.526	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg
Nº 13	0.087	0.655	0.258	ccc-A2, Cu ₂ Mg	–
Nº 14	0.110	0.531	0.359	ccc-A2, Cu ₂ Mg	–
Nº 15	0.090	0.422	0.488	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X?
Nº 16	0.126	0.292	0.582	ccc-A2, X	ccc-A2, X
Nº 17	0.088	0.195	0.717	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	hc-A3, CuMg ₂
Nº 18	0.091	0.118	0.791	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2?, hc-A3, CuMg ₂
Nº 19	0.050	0.055	0.895	hc-A3, CuMg ₂	hc-A3, CuMg ₂
Nº 20	0.031	0.152	0.817	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2?, hc-A3, CuMg ₂
Nº 21	0.036	0.239	0.725	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2, hc-A3?, CuMg ₂
Nº 22	0.027	0.344	0.629	ccc-A2, X	ccc-A2, X?
Nº 23	0.048	0.440	0.512	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X?
Nº 24	0.044	0.495	0.461	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X?
Nº 25	0.363	0.060	0.577	–	Cu ₂ Mg, X, CuMg ₂
Nº 26	0.347	0.034	0.619	–	Cu ₂ Mg, X, CuMg ₂
Nº 27	0	0.202	0.798	ccc-A2, hc-A3	–
Nº 28	0.589	0	0.411	–	Cu ₂ Mg, CuMg ₂

5.3.2 DIAGRAMA DE FASES: MODELIZAÇÃO E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No intuito de prosseguir o estudo do sistema e de comparar os resultados das observações de MEV/EDS e DRX à temperatura ambiente, os publicados por Mel'nik *et al.* [76Mel], assim como os obtidos a partir das modelizações já efectuadas sobre os binários limitrofes, procedeu-se à modelização do sistema Cu-Li-Mg. Esta modelização foi levada a cabo recorrendo ao “software” *Thermo-Calc* [85Sun] (ver secção 3.2.2.1) e à base de dados da acção COST 507 [94COS] que contém os parâmetros da energia de Gibbs para as fases unárias e binárias.

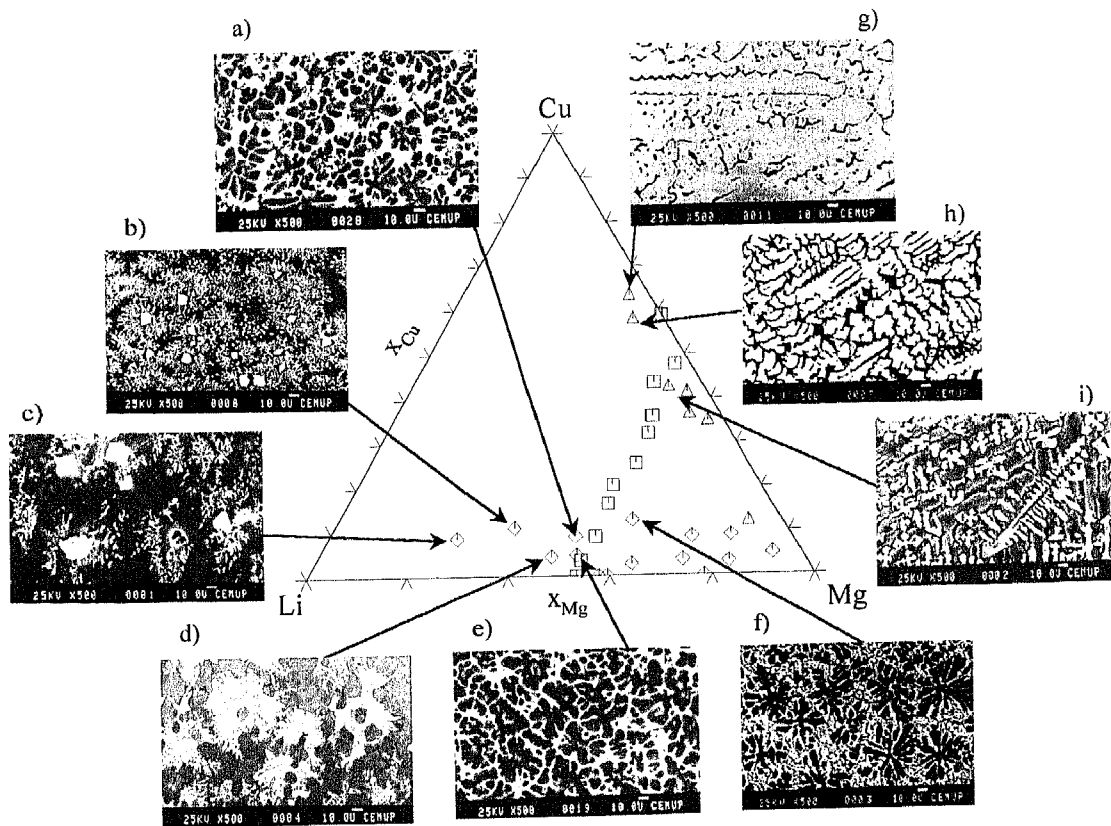


Figura 1.3 Identificação sobre o triângulo de Gibbs relativo ao sistema Cu-Li-Mg da composição química das amostras estudadas. São igualmente registadas as microestruturas observadas por MEV/EDS, à temperatura ambiente, nas amostras: a) N° 15, b) N° 14, c) N° 13, d) N° 24, e) N° 23, f) N° 16, g) N° 1, h) N° 2, i) N° 3 (Ampliação 500x).

A Fig. 1.4 apresenta os resultados referentes à melhor modelização susceptível de ser obtida para o sistema ternário, à temperatura ambiente, com os parâmetros dos binários da base de dados COST 507 [94COS]. Foi ainda feita uma tentativa de modelização utilizando os parâmetros publicados por Nayeb-Hashemi e Clark [88Nay]; os resultados obtidos não são melhores que os anteriores.

Da análise da Tabela 1.2 e da Fig. 1.4 constata-se que as amostras N° 5, N° 8, N° 9, N° 10 e N° 11 ainda evidenciam a presença, à temperatura ambiente, de três fases (zonas mais claras – Cu_2Mg , zonas de tonalidade intermédia – X ($Cu_8Li_2Mg_{15}$), zonas mais escuras – ccc-A2 (Li)), o que significa que as composições dessas amostras se inserem no domínio trifásico $Cu_2Mg + Cu_8Li_2Mg_{15}$ (X) + ccc-A2 e não no domínio bifásico $Cu_8Li_2Mg_{15}$ (X) + ccc-A2.

Para reforçar o desacordo entre os resultados experimentais apresentados na Fig. 1.4 e os obtidos a partir da modelização efectuada, dever-se-á referir que a amostra N° 14 (ver Fig. 1.3) apresenta, à temperatura ambiente, unicamente duas fases em equilíbrio: Cu_2Mg e ccc-A2 (ver Tabela 1.2).

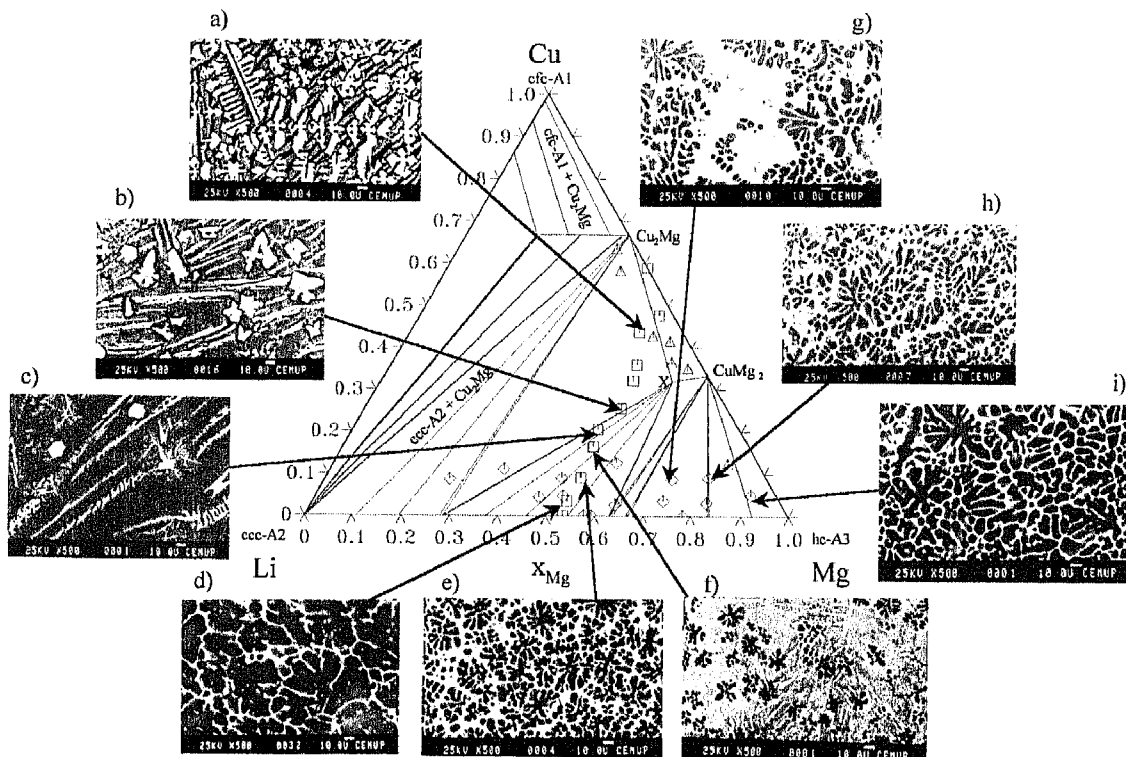


Figura 1.4 Secção isotérmica, à temperatura ambiente, do diagrama do sistema Cu-Li-Mg. O ternário foi calculado a partir dos melhores parâmetros que se podem obter utilizando, para o binário Li-Mg, os parâmetros disponíveis na base de dados COST 507 [94COS]. Microestruturas das amostras observadas em MEV/EDS: a) N° 5, b) N° 8, c) N° 9, d) N° 12, e) N° 11, f) N° 10, g) N° 17, h) N° 18, i) N° 19 (Ampliação 500x).

Devido ao grande desajuste entre os resultados experimentais e a modelização do ternário efectuada, impôs-se efectuar uma nova modelização. No entanto, verificou-se que não seria possível fazer uma nova modelização, que melhor se ajustasse aos dados experimentais obtidos, sem alterar os parâmetros da energia de Gibbs para as fases do binário Li-Mg que condicionavam a modelização do ternário.

5.3.2.1 Modelização do sistema binário Li-Mg

A modelização do sistema Li-Mg foi igualmente efectuada utilizando o “software” *Thermo-Calc* [85Sun]; os parâmetros da energia de Gibbs das diferentes fases são apresentados na Tabela 1.3.

As Figs. 1.5 e 1.6 apresentam, respectivamente, o diagrama de fases do sistema Li-Mg retirado da base de dados COST 507 [94COS] e o obtido após a modelização agora efectuada. Em ambos os casos, é estabelecida uma comparação com os dados experimentais já publicados por diferentes investigadores.

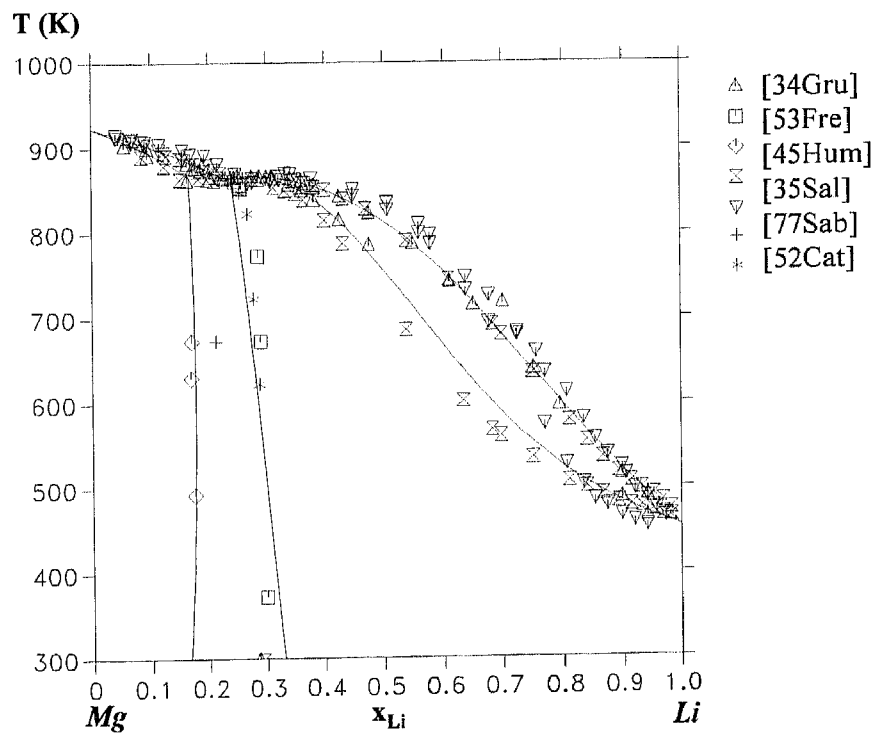


Figura 1.5 Diagrama de fases do sistema Li-Mg extraído da base de dados COST 507 [94COS]; comparação com os dados experimentais disponíveis na literatura.

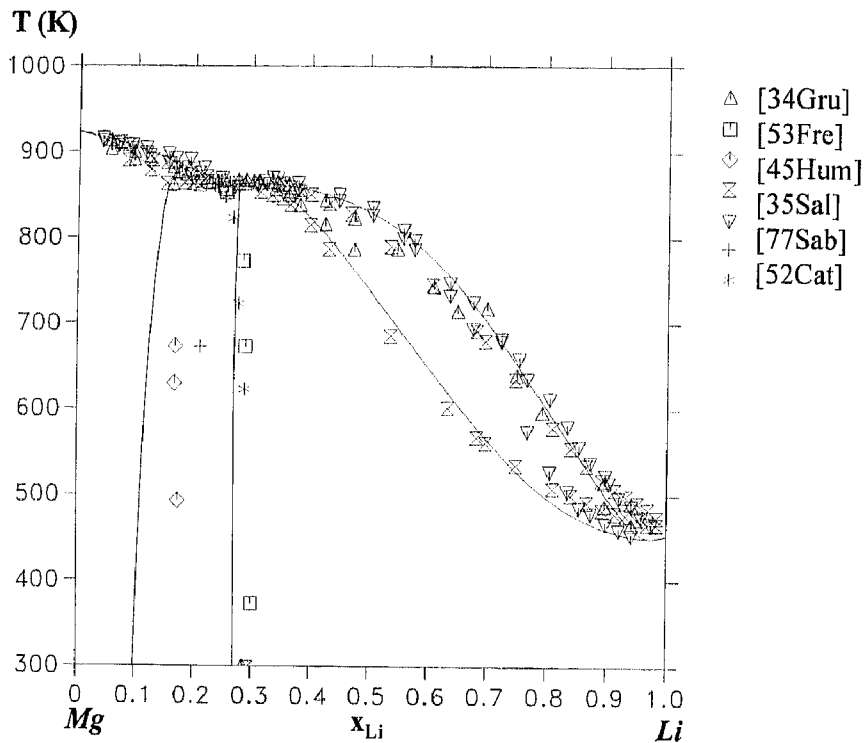


Figura 1.6 Diagrama de fases do sistema Li-Mg obtido a partir da modelização efectuada com novos parâmetros para a energia de Gibbs das fases deste sistema; comparação com os dados experimentais disponíveis na literatura.

5.3.2.2 Optimização do binário Li-Mg e do ternário Cu-Li-Mg

Tal como no caso do sistema Cu-Zr (ver secção 4.1.3.1), as expressões representativas das energias de Gibbs de um elemento puro e dos compostos são as definidas por Dinsdale [91Din].

A energia de Gibbs de mistura para as fases líquida, hc-A3 e ccc-A2, no binário Li-Mg, é dada por (ver secção 3.1.5.5.1):

$$\begin{aligned}
 G_m &= {}^{\text{ref}}G + {}^{\text{id}}G + {}^{\text{ex}}G \\
 {}^{\text{ref}}G &= \sum_{i=\text{Li,Mg}} x_i {}^{\circ}G_i \\
 {}^{\text{id}}G &= RT \sum_{i=\text{Li,Mg}} x_i \ln(x_i)
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

O modelo de Redlich-Kister [48Red] foi utilizado para representar a energia de Gibbs de excesso da mistura ($^{\text{ex}}G$), segundo a expressão:

$$^{\text{ex}}G = x_{\text{Li}}x_{\text{Mg}} \sum_{v=0}^n L_v (x_{\text{Li}} - x_{\text{Mg}})^v \quad (1.2)$$

$$L_v = a + bT$$

Recorreu-se ao “software” *Thermo-Calc* [91Sun] (ver secção 3.2.2.1) para obter os parâmetros L_v , A e B que melhor se ajustam ao sistema.

Para a fase Laves-C15 (Cu_2Mg), foi utilizado um modelo com duas sub-redes $(\text{Cu},\text{Li},\text{Mg})_p(\text{Mg},\text{Li},\text{Cu})_q$ (ver secção 3.1.5), descrito pelo formalismo:

$$G_m = {}^{\text{ref}}G + {}^{\text{id}}G + {}^{\text{f}}G + ({}^{\text{ex}}G) \quad (1.3)$$

com:

$${}^{\text{id}}G = [p(y'_{\text{Cu}} \cdot \ln(y'_{\text{Cu}}) + y'_{\text{Li}} \cdot \ln(y'_{\text{Li}}) + y'_{\text{Mg}} \cdot \ln(y'_{\text{Mg}})) + q(y''_{\text{Mg}} \cdot \ln(y''_{\text{Mg}}) + y''_{\text{Li}} \cdot \ln(y''_{\text{Li}}) + y''_{\text{Cu}} \cdot \ln(y''_{\text{Cu}}))] / (p + q) \quad (1.4)$$

e:

$${}^{\text{f}}G = [G(\text{Cu}_p : \text{Cu}_q) \cdot y'_{\text{Cu}} \cdot y''_{\text{Cu}} + G(\text{Cu}_p : \text{Li}_q) \cdot y'_{\text{Cu}} \cdot y''_{\text{Li}} + G(\text{Cu}_p : \text{Mg}_q) \cdot y'_{\text{Cu}} \cdot y''_{\text{Mg}} + G(\text{Li}_p : \text{Cu}_q) \cdot y'_{\text{Li}} \cdot y''_{\text{Cu}} + G(\text{Li}_p : \text{Li}_q) \cdot y'_{\text{Li}} \cdot y''_{\text{Li}} + G(\text{Li}_p : \text{Mg}_q) \cdot y'_{\text{Li}} \cdot y''_{\text{Mg}} + G(\text{Mg}_p : \text{Cu}_q) \cdot y'_{\text{Mg}} \cdot y''_{\text{Cu}} + G(\text{Mg}_p : \text{Li}_q) \cdot y'_{\text{Mg}} \cdot y''_{\text{Li}} + G(\text{Mg}_p : \text{Mg}_q) \cdot y'_{\text{Mg}} \cdot y''_{\text{Mg}}] / (p + q) \quad (1.5)$$

em que y'_i e y''_i representam as fracções de local da espécie i na sub-rede ' ou '', e $G(I:J)$ a energia de Gibbs de formação dos compostos ideais e fictícios (ver secção 3.1.5).

De realçar que, na descrição da fase Laves-C15, despezou-se a energia de Gibbs de excesso ($^{\text{ex}}G$).

A Fig 1.7 representa a secção isotérmica, à temperatura ambiente, do ternário resultante da modelização efectuada recorrendo aos parâmetros do sistema Li-Mg apresentados na Tabela 1.3; os parâmetros correspondentes ao sistema ternário, obtidos após optimização, também se encontram nessa tabela.

Finalmente, na Fig. 1.8 pode observar-se a secção isotérmica, a 643 K, do ternário agora modelizado e que permite estabelecer a sua comparação com a secção obtida, a essa mesma temperatura, por Mel'nik *et al.* [76Mel] (ver Fig. 1.1).

Tabela 1.3 Energias de formação dos compostos à temperatura T, relativas à entalpia dos elementos puros no seu estado de referência (HSER) a 298.15 K

<i>Fase</i>	<i>Parâmetros para o sistema Li-Mg (J/mol) *</i>
Líquido	${}^0L_{Li,Mg} = -48322 + 59.25 T$ ${}^1L_{Li,Mg} = -784 - 1.6129766 T$ ${}^2L_{Li,Mg} = 3905.8 - 5.2579 T$
ccc-A2	${}^0L_{Li,Mg;Va} = -59707.36 + 67.316 T$ ${}^1L_{Li,Mg;Va} = 773.7 + 6.127 T$ ${}^2L_{Li,Mg;Va} = 8498.4 - 0.84851 T$
hc-A3	${}^0L_{Li,Mg;Va} = -35764.97 + 38.946 T$ ${}^1L_{Li,Mg;Va} = 1445.66 - 13.10915 T$ ${}^2L_{Li,Mg;Va} = -6116.61 - 0.75 T$
<i>Fase</i>	<i>Parâmetros para o sistema Cu-Li-Mg (J/mol) *</i>
Líquido	${}^0L_{Cu,Li,Mg} = 7944.25 + 29.51 T$ ${}^1L_{Cu,Li,Mg} = -3062.89 + 76.38 T$ ${}^2L_{Cu,Li,Mg} = -1.20089 + 0.9116 T$
Laves-C15 (Cu ₂ Mg)	${}^0G_{Li:Cu} - H_{Cu}^{0,cfc-A1} (298.15 K) - 2 H_{Li}^{0,ccc-A2} (298.15 K) =$ $= -2585.038 + 30000 + GHSER_{Cu} + 2 GHSER_{Li}$ ${}^0G_{Cu:Li} - 2 H_{Cu}^{0,cfc-A1} (298.15 K) - H_{Li}^{0,ccc-A2} (298.15 K) =$ $= 2585.038 + 2 GHSER_{Cu} + GHSER_{Li}$ ${}^0G_{Li:Li} - 3 H_{Li}^{0,ccc-A2} (298.15 K) = 15000 + 3 GHSER_{Li}$ ${}^0G_{Mg:Li} - H_{Li}^{0,ccc-A2} (298.15 K) - 2 H_{Mg}^{0,hc-A3} (298.15 K) =$ $= -3902.278 + GHSER_{Li} + 2 GHSER_{Mg}$ ${}^0G_{Li:Mg} - 2 H_{Li}^{0,ccc-A2} (298.15 K) - H_{Mg}^{0,hc-A3} (298.15 K) =$ $= 3902.278 + 30000 + 2 GHSER_{Li} + GHSER_{Mg}$
Cu ₈ Li ₂ Mg ₁₅ (X)	$G(T) - 8 H_{Cu}^{0,cfc-A1} (298.15 K) - 2 H_{Li}^{0,ccc-A2} (298.15 K) - 15 H_{Mg}^{0,hc-A3} (298.15 K) =$ $= -9995.299 + 0.4988 T + 8 GHSER_{Cu} + 2 GHSER_{Li} + 15 GHSER_{Mg}$

* Os parâmetros dos binários Cu-Mg e Cu-Li são os publicados em [94COS].

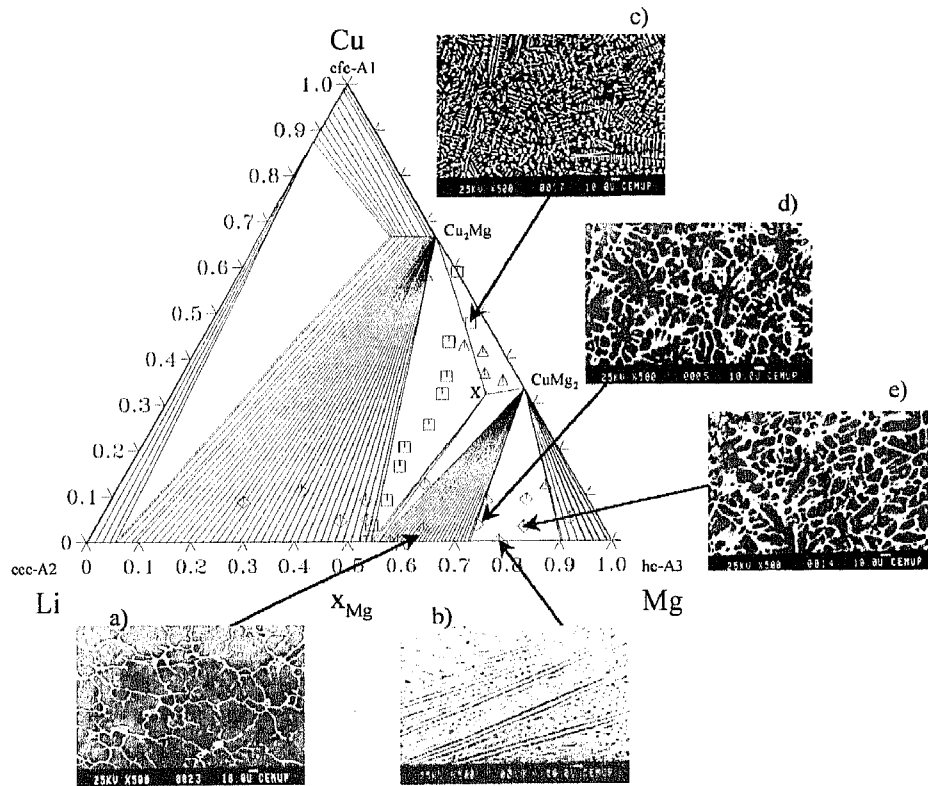


Figura 1.7 Secção isotérmica, à temperatura ambiente, do diagrama do sistema Cu-Li-Mg. O ternário foi calculado a partir dos parâmetros que se obtiveram na modelização do binário Li-Mg efectuada. Microestruturas das amostras observadas em MEV/EDS: a) N° 22, b) N° 27, c) N° 4, d) N° 21, e) N° 20 (Ampliação 500x).

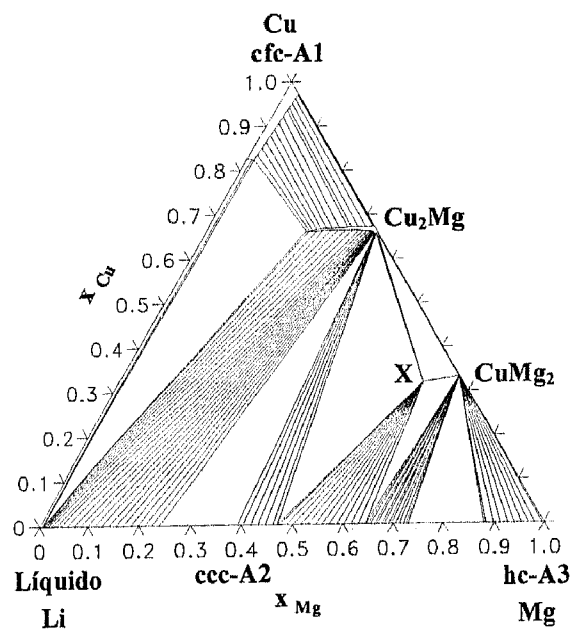


Figura 1.8 Secção isotérmica, a 643 K, do diagrama do sistema Cu-Li-Mg. O ternário foi calculado a partir dos novos parâmetros utilizados na modelização do binário Li-Mg.

5.3.3 CONCLUSÕES

- Regista-se, para cada amostra, grande concordância entre os resultados das observações em MEV/EDS e em DRX à temperatura ambiente.
- Foi detectada uma fase que deverá corresponder à $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) referida por Mel'nik *et al.* [76Mel]. As observações em MEV/EDS revelam a existência de uma fase na qual a relação Cu/Mg é muito idêntica à da $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X). No entanto, devido ao facto do teor de Li ter sido calculado por diferença (ver secção 5.3.1), não podemos definir com rigor a sua estequiometria, baseando-nos unicamente nos resultados de MEV/EDS. Por outro lado, como nenhuma das amostras era constituída exclusivamente pela fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X), todos os picos relativos a esta fase, detectados nas análises de DRX efectuadas, foram obtidos de difractogramas de amostras que, no mínimo, eram bifásicas. Tal facto veio dificultar o estudo sobre a estrutura dessa fase bem como dos parâmetros e disposição dos átomos na célula unitária (ver secção 5.6).
- O diagrama do sistema Li-Mg agora modelizado está de acordo com os dados experimentais obtidos em amostras com $x_{\text{Li}} \geq 0.3$. A linha de *solvus*, relativa à zona mais rica em Mg, não está de acordo com os resultados publicados em [45Hum] e [77Sab]. Não foi possível confirmar se a curva modelizada é mais consentânea com os resultados do ternário. No entanto, de realçar que só os novos parâmetros para a energia de Gibbs das fases que constituem o sistema Li-Mg (ver secção 5.3.2.2) permitem que as linhas conjugadas relativas ao domínio bifásico $\text{Cu}_2\text{Mg} + \text{ccc-A2}$ do sistema ternário estejam de acordo com os dados experimentais.
- O ternário agora modelizado está em consonância com as observações registadas, para a temperatura ambiente, em MEV/EDS e DRX e com os publicados em [76Mel]. Contudo, este diagrama não poderá ser considerado definitivo visto ser necessário dispor de muitos mais dados experimentais que permitam desenvolver uma modelização mais fiável.

5.4 ESTUDO DE SECÇÕES VERTICAIS

5.4.1 INTRODUÇÃO

Tal como já referido anteriormente (ver secção 5.1), foi desenvolvido um estudo em CDV/ATD e DRX a altas temperaturas sobre amostras do sistema Cu-Li-Mg cujas composições pertencem aproximadamente a quatro secções verticais do diagrama de fases correspondentes às fracções atómicas seguintes (ver Fig. 1.9):

- $x_{Mg} = 0.512$;
- $x_{Cu} = 0.097$;
- $x_{Cu} = 0.039$;
- $x_{Li} = 0.050$.

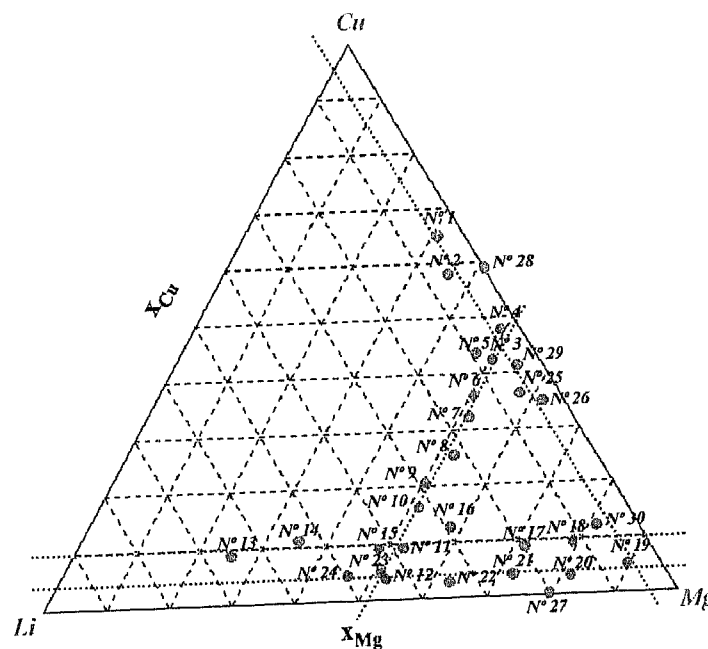


Figura 1.9 Identificação sobre o triângulo de Gibbs relativo ao sistema Cu-Li-Mg da composição química das amostras estudadas. A tracejado a azul estão representadas as linhas correspondentes às secções verticais estudadas.

Os ensaios de CDV/ATD permitiram-nos determinar as temperaturas de transição das fases em equilíbrio em cada uma das amostras quando se fez variar a temperatura. Uma vez concluídos estes ensaios, impunha-se proceder, face aos resultados obtidos, à identificação das fases em equilíbrio a diferentes temperaturas de maior relevância para o estudo.

Uma das hipóteses seria a análise de amostras, em MEV/EDS, em que se tinha promovido o “congelamento” das fases em equilíbrio às temperaturas de estudo. No entanto, esta metodologia levanta, por vezes, algumas incertezas relativamente ao verdadeiro equilíbrio obtido pelo que a DRX a altas temperaturas se afigura como uma técnica mais fiável.

5.4.2 ENSAIOS DE CDV/ATD

5.4.2.1 Resultados experimentais

Tal como já referido, as amostras deste sistema oxidam-se com facilidade. Assim, foram mantidas em óleo ou petróleo antes de serem fragmentadas em pedaços com massas entre as 10 e as 30 mg. Foram limpas em etanol absoluto e polidas de forma a remover toda a camada de óxido formada, e criar uma base perfeitamente plana que permitisse estabelecer um bom contacto térmico entre a amostra e as células. As experiências foram desenvolvidas no calorímetro diferencial de varrimento de “fluxo contínuo” *Shimadzu 50* (ver secção 2.1.4.1), na gama de temperaturas 298 – 1003 K, utilizando células de aço inoxidável especialmente concebidas para fecharem quase hermeticamente e com um volume interno ligeiramente superior ao das amostras. Apesar de todas estas precauções, que permitiram uma melhoria da fiabilidade das curvas obtidas, há amostras que ainda apresentaram, a certas temperaturas, indícios de oxidação.

Por cada composição ensaiada, foram efectuados pelo menos quatro ciclos de aquecimento/arrefecimento, recorrendo sempre a amostras diferentes. Foram utilizadas taxas de aquecimento/arrefecimento de 5, 10 e 20 K/min.

Os valores experimentais, apresentados na Tabela 1.4, foram obtidos, sempre que possível, a partir das curvas registadas para uma taxa de aquecimento/arrefecimento de 5 K/min. As Figs. 1.10 a 1.22 apresentam, a título exemplificativo, algumas curvas de CDV

registadas nos ensaios assim como os pontos experimentais obtidos para amostras correspondentes a cada uma das secções verticais estudadas.

Tabela 1.4 Resultados dos ensaios em CDV/ATD com amostras do sistema Cu-Li-Mg

Identificação das amostras	Composição química das amostras			Temperaturas de transformação					
	x_{Cu}	x_{Li}	x_{Mg}	(K)					
Nº 1	0.649	0.042	0.309	958.3	996.2*	1055.6*			
Nº 2	0.578	0.061	0.361	702.4	765.1	1002.3*			
Nº 3	0.424	0.070	0.506	697.4	702.1	748.5	781.5	924.6	
Nº 4	0.477	0.030	0.493	702.0	744.8	804.5	950.6		
Nº 5	0.435	0.093	0.472	694.6	699.2	788.2	945.3		
Nº 6	0.360	0.134	0.506	698.6	702.2	748.2	761.9	867.4	
Nº 7	0.321	0.162	0.517	699.4	702.0	744.5	770.7	838.0	
Nº 8	0.255	0.219	0.526	696.7	700.6	729.7	732.0	799.4	
Nº 9	0.206	0.290	0.504	699.8	701.0	723.3	725.3	745.4	
Nº 10	0.164	0.320	0.516	697.5	706.7	710.6			
Nº 11	0.089	0.383	0.528	696.0	739.3	802.1			
Nº 12	0.035	0.439	0.526	687.9	782.0	844.4			
Nº 13	0.087	0.655	0.258	533.1	592.7				
Nº 14	0.110	0.531	0.359	663.2	670.2	744.8			
Nº 15	0.090	0.422	0.488	697.2	702.0	752.4			
Nº 16	0.126	0.292	0.582	696.0	713.3	718.7	744.3		
Nº 17	0.088	0.195	0.717	755.7	816.2				
Nº 18	0.091	0.118	0.791	746.4	787.4				
Nº 19	0.050	0.055	0.895	757.1	785.4	859.7			
Nº 20	0.031	0.152	0.817	745.6	748.2	848.4			
Nº 21	0.036	0.239	0.725	755.8	852.6				
Nº 22	0.027	0.344	0.629	730.9	830.7				
Nº 23	0.048	0.440	0.512	694.7	756.9	843.9			
Nº 24	0.044	0.495	0.461	641.4	659.1				
Nº 25	0.363	0.060	0.577	703.9	761.8	799.4			
Nº 26	0.347	0.034	0.619	727.3	816.6				
Nº 29	0.412	0.040	0.548	703.2	761.0	802.7			
Nº 30	0.121	0.066	0.813	758.6	772.9	787.7			

* Ensaios de ATD.

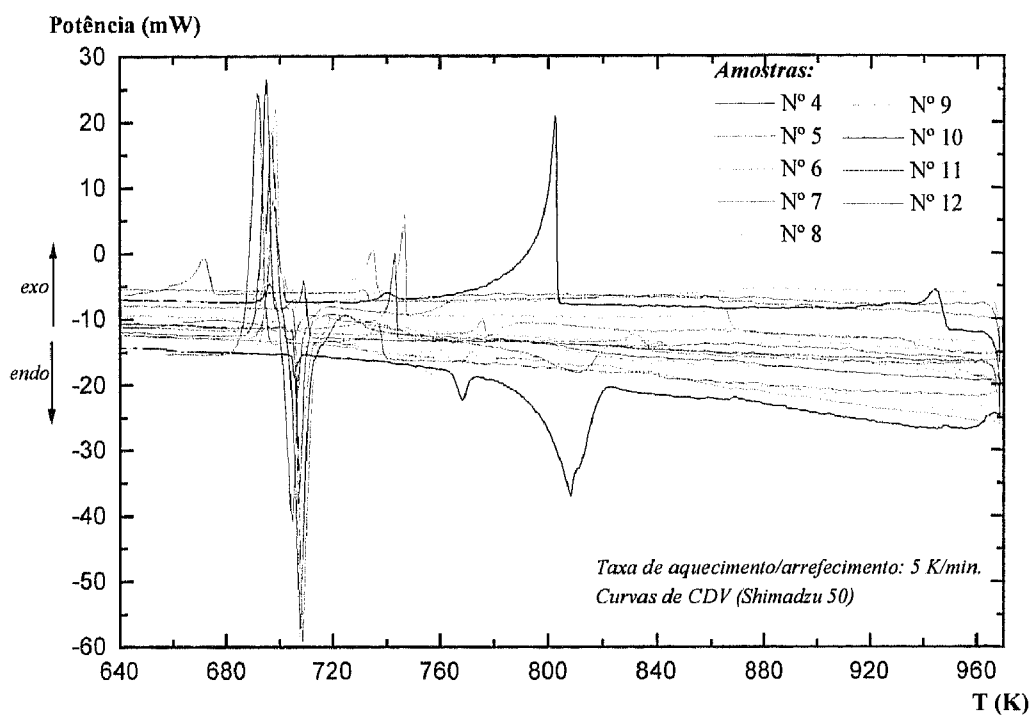


Figura 1.10 Curvas de aquecimento/arrefecimento obtidas nos ensaios de CDV com as amostras N° 4 a N° 12.

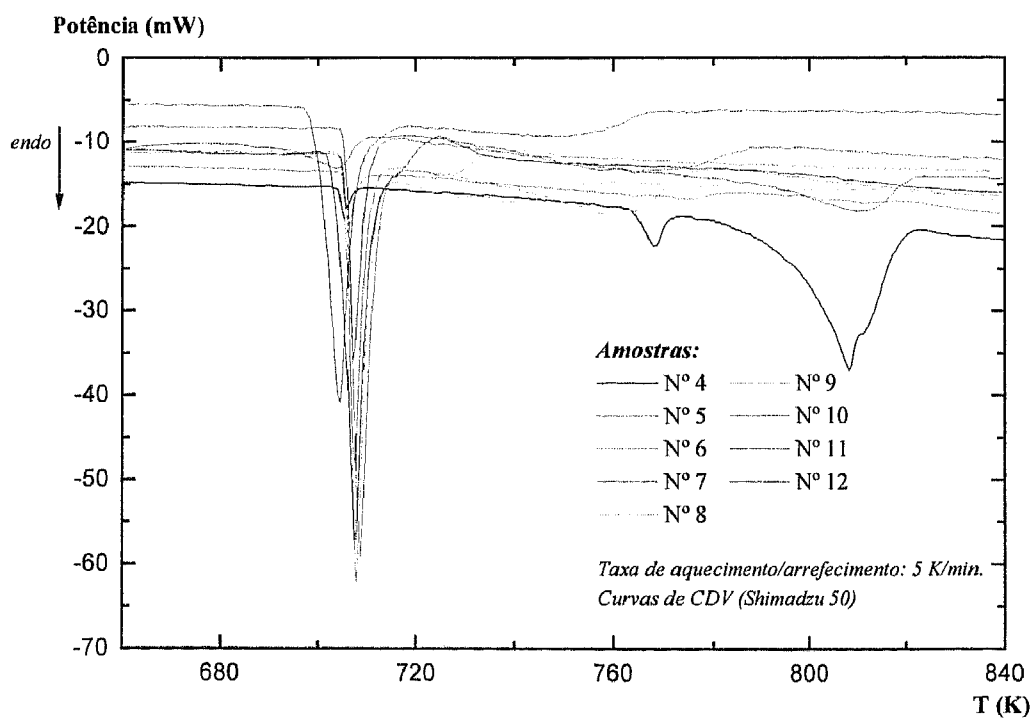


Figura 1.11 Curvas de aquecimento obtidas nos ensaios de CDV com as amostras N° 4 a N° 12.

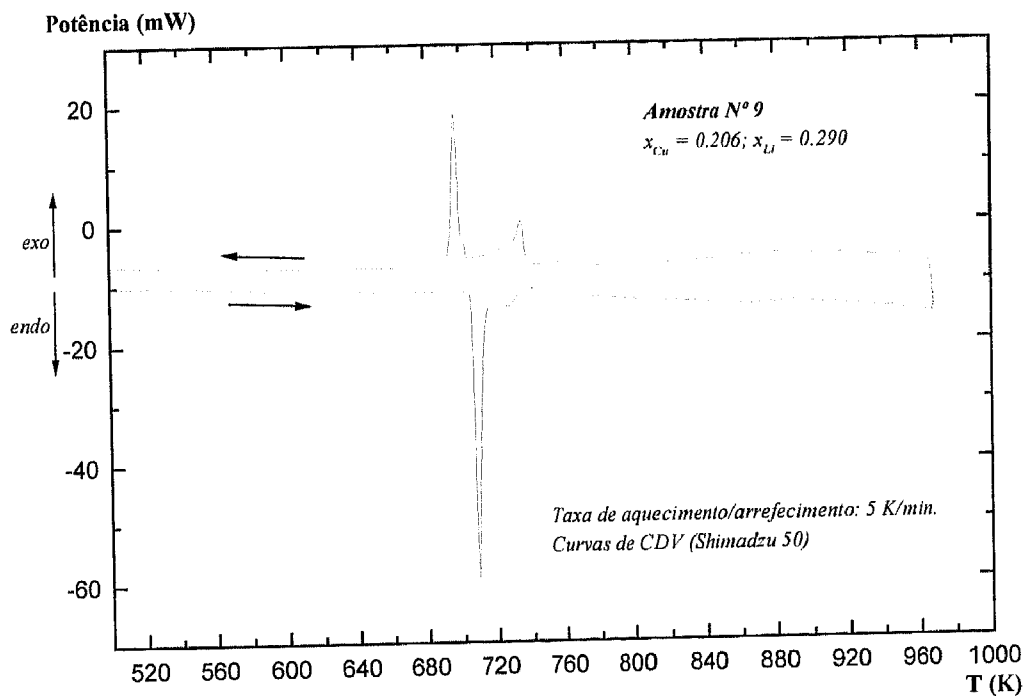


Figura 1.12 Curvas de aquecimento/arrefecimento obtidas no ensaio de CDV com a amostra N° 9.

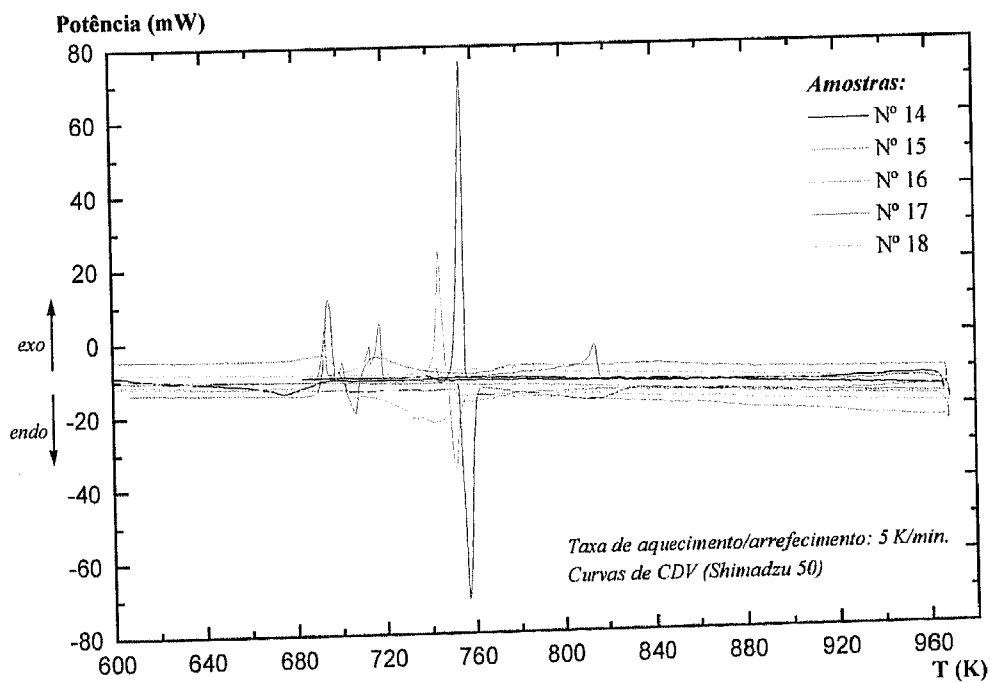


Figura 1.13 Curvas de aquecimento/arrefecimento obtidas nos ensaios de CDV com as N° 14 a N° 18.

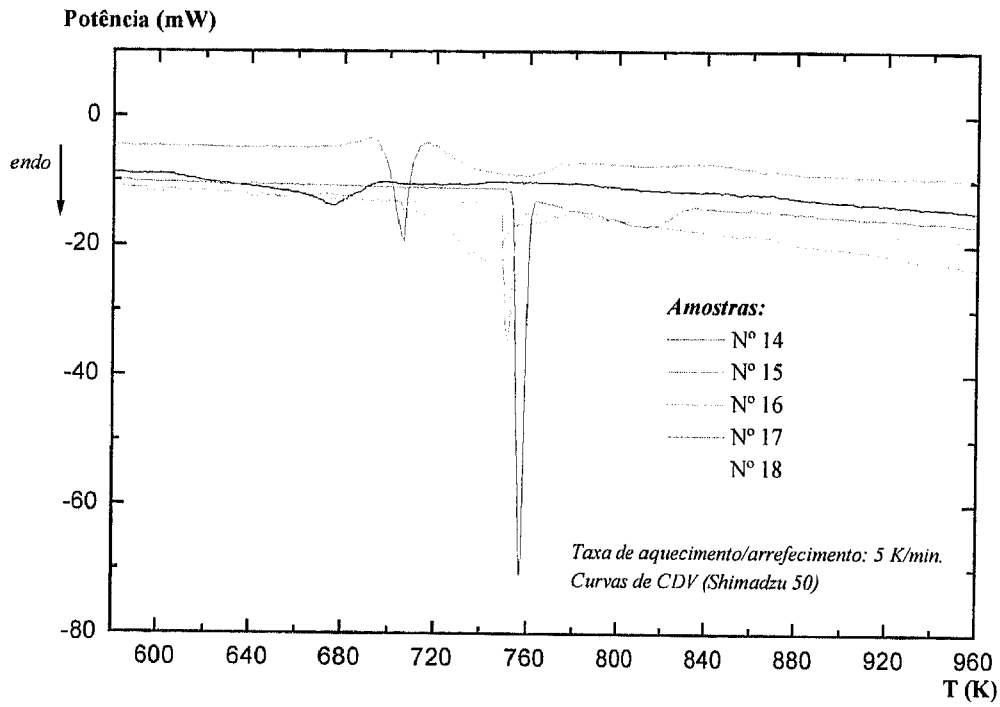


Figura 1.14 Curvas de aquecimento obtidas nos ensaios de CDV com as amostras N° 14 a N° 18.

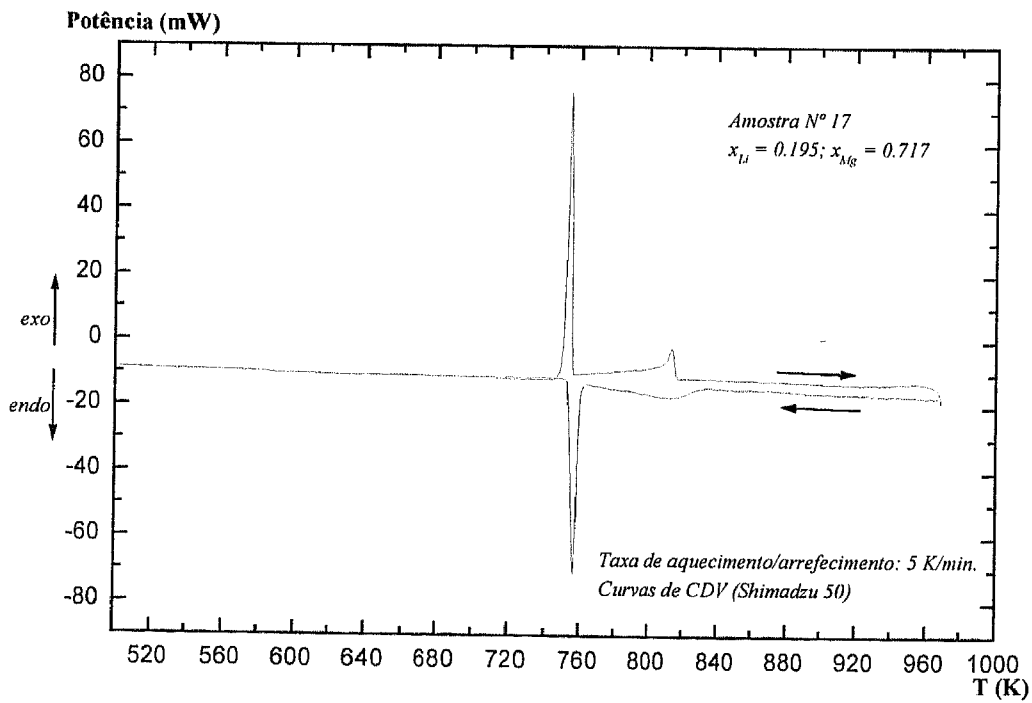


Figura 1.15 Curvas de aquecimento/arrefecimento obtidas no ensaio de CDV com a amostra N° 17.

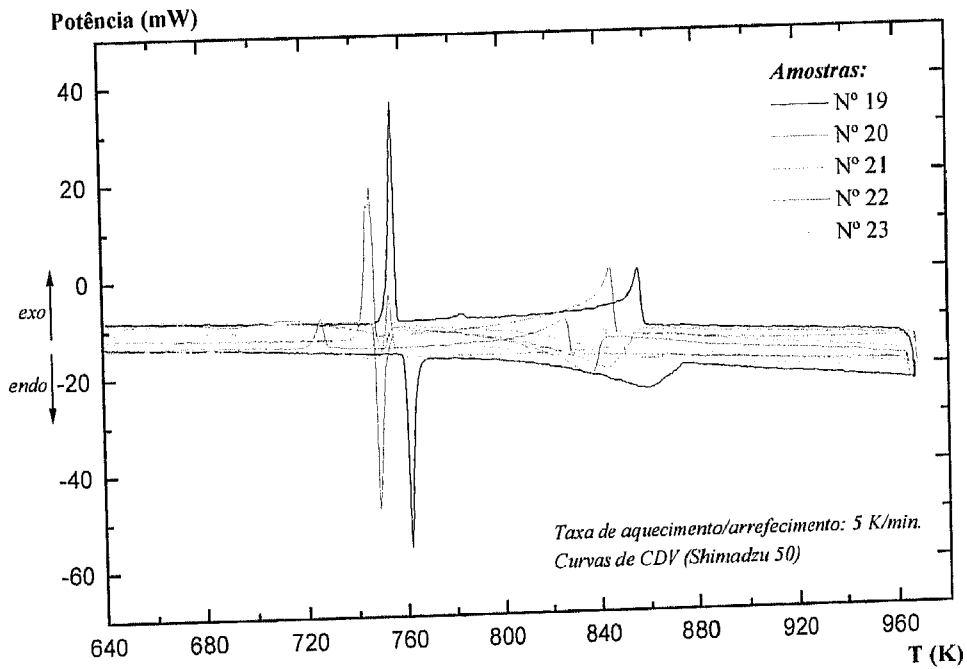


Figura 1.16 Curvas de aquecimento/arrefecimento obtidas nos ensaios de CDV com as amostras N° 19 a N° 23.

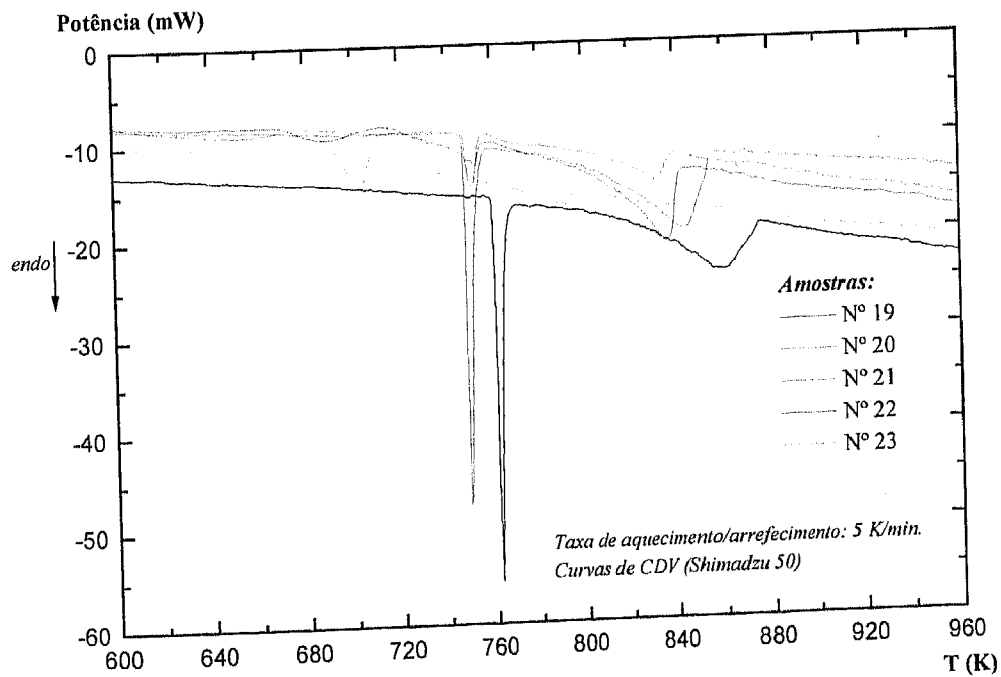


Figura 1.17 Curvas de aquecimento obtidas nos ensaios de CDV com as amostras N° 19 a N° 23.

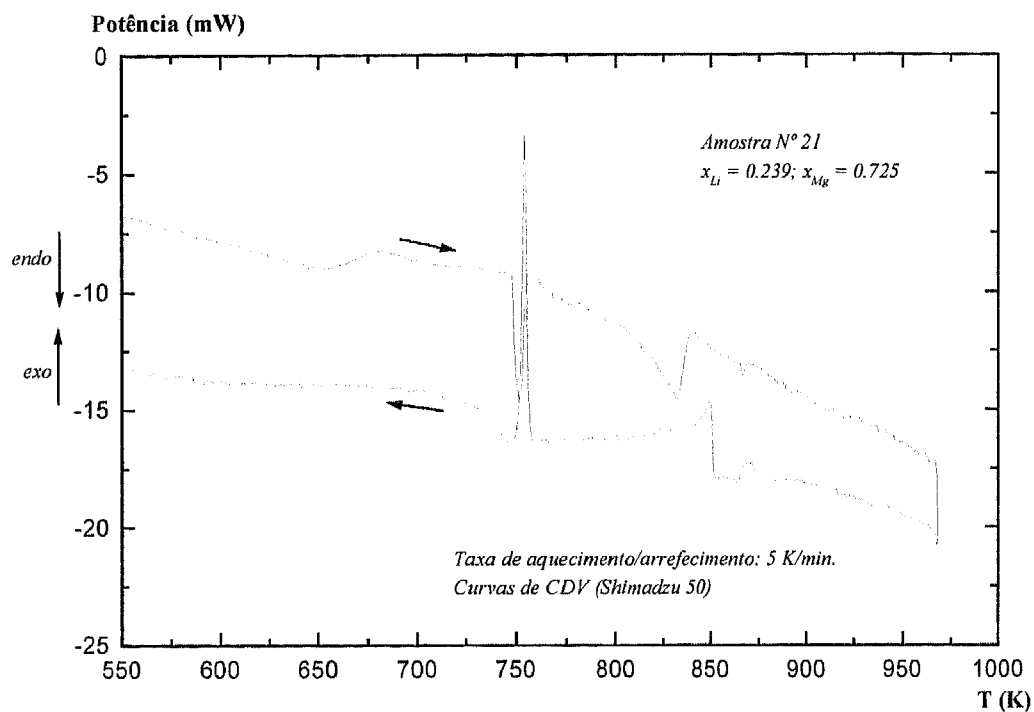


Figura 1.18 Curvas de aquecimento/arrefecimento obtidas no ensaio de CDV com a amostra N° 21.

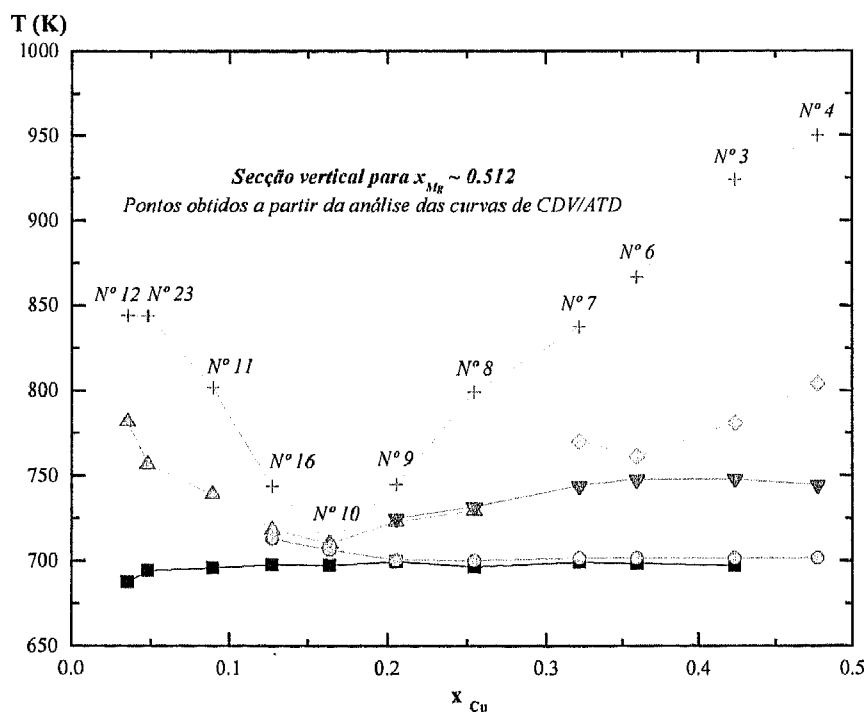


Figura 1.19 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Mg} \cong 0.512$.

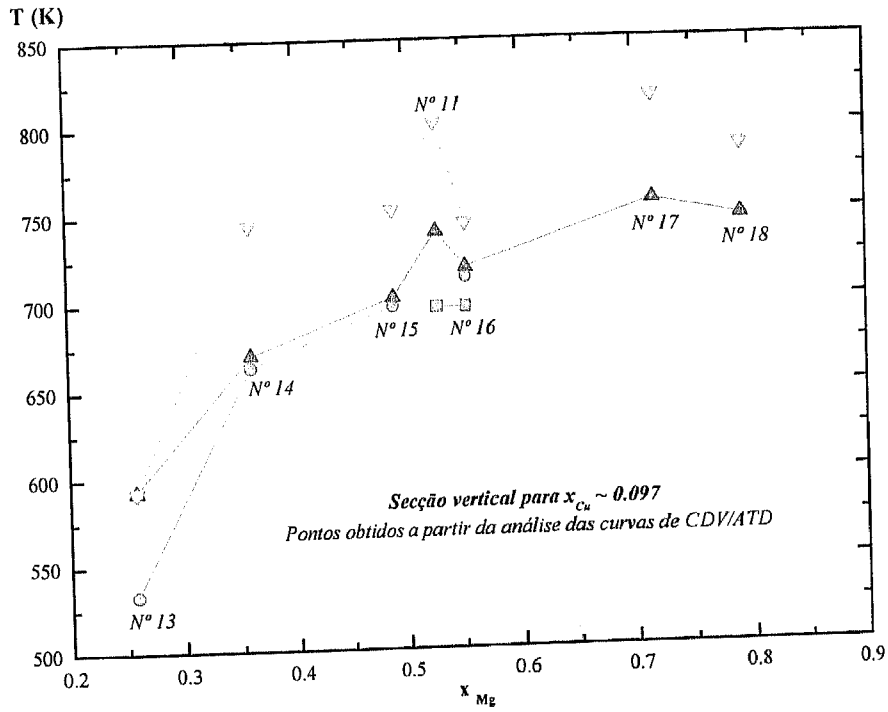


Figura 1.20 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Cu} \cong 0.097$.

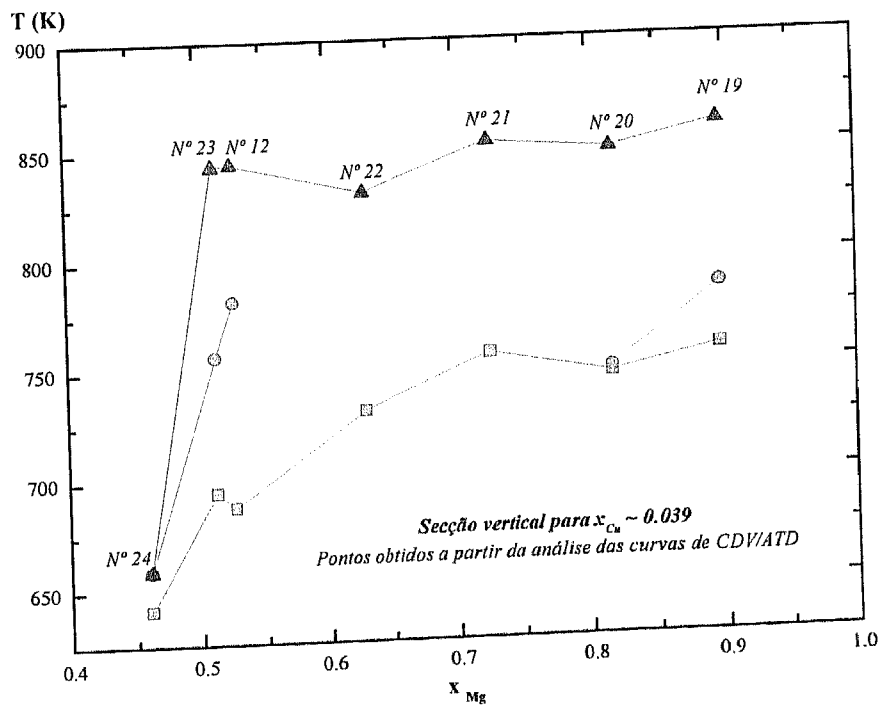


Figura 1.21 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Cu} \cong 0.039$.

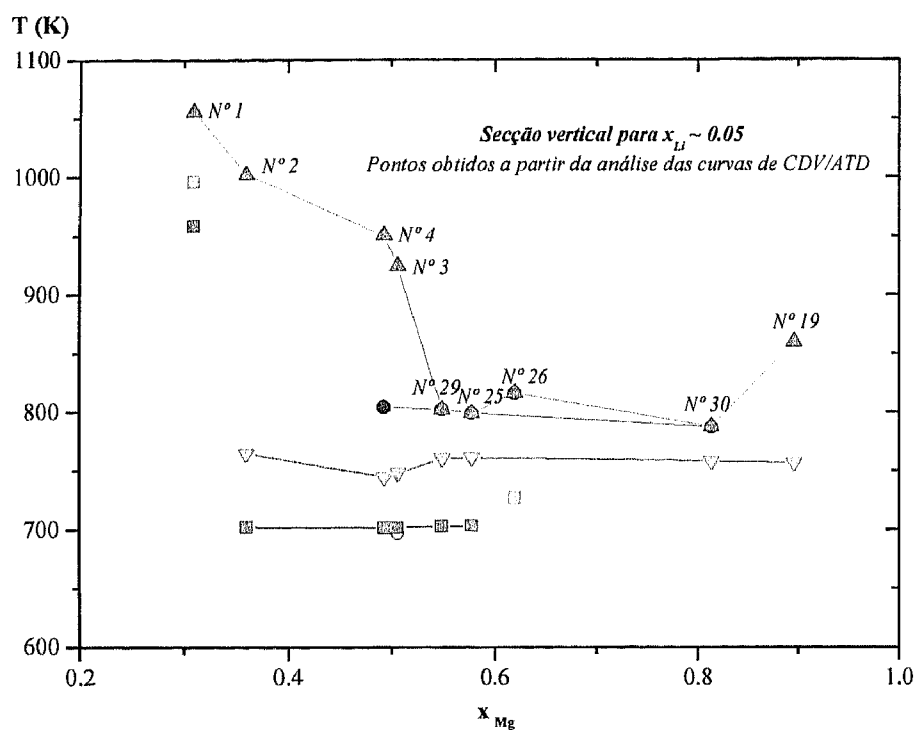


Figura 1.22 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Li} \cong 0.050$.

5.4.2.2 Conclusões

Os pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD, com diferentes amostras cujas composições pertencem aproximadamente a uma mesma secção vertical do diagrama, revelam uma boa coerência entre si. Assim, por exemplo, os resultados obtidos relativamente à secção com $x_{Mg} \cong 0.512$ (ver Fig. 1.19) indiciam a existência de duas reacções invariantes, a $T = 702$ K e $T \cong 747$ K, na gama de composições delimitada pelas amostras N° 10 e N° 4. Nessa mesma figura, poder-se-á perspectivar igualmente a configuração da linha de liquidus relativa a essa secção.

5.4.3 ENSAIOS DE DRX A ALTAS TEMPERATURAS

5.4.3.1 Procedimento e resultados experimentais

As análises por DRX a altas temperaturas incidiram sobre a amostra N° 6 por ser uma das que apresenta uma composição próxima da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X), o que poderia constituir um precioso auxiliar no aprofundamento do estudo daquela fase.

A amostra foi devidamente desbastada e polida, até se obter a espessura da ordem de 0.1 mm, imediatamente antes do início do ensaio. O procedimento experimental foi exactamente igual ao utilizado na análise das amostras do sistema Cu-Zr (ver secção 4.4.3.2).

Efectuaram-se análises às temperaturas de 308 K, 684 K, 699 K, 723 K, 755 K e 790 K (ver Fig. 1.23); os resultados obtidos são apresentados nas Figs. 1.24 a 1.31.

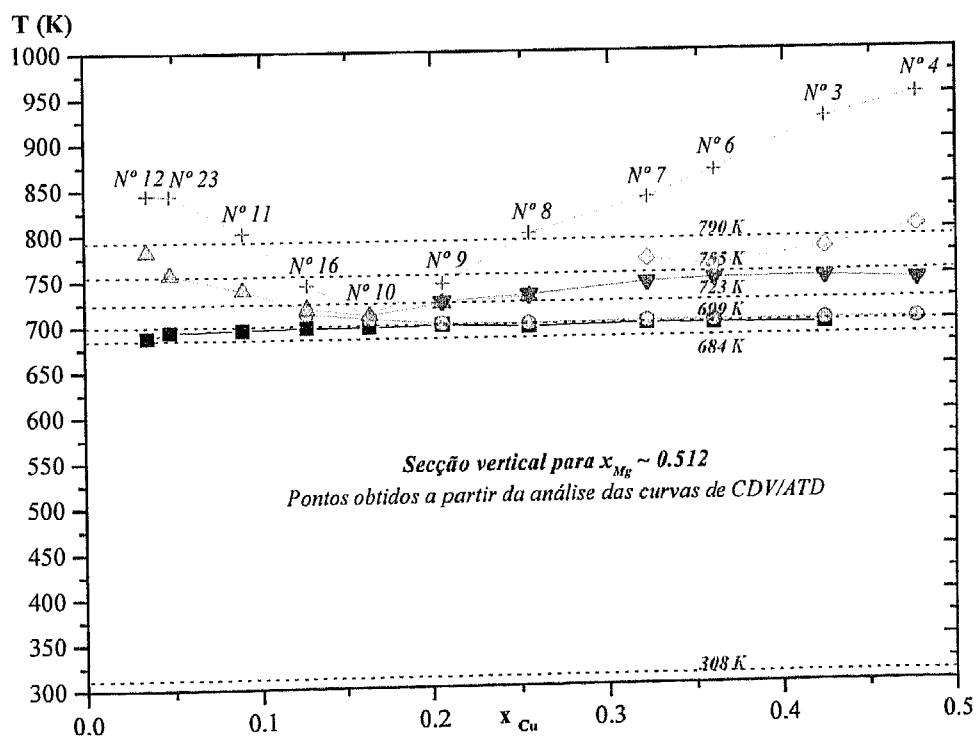


Figura 1.23 Temperaturas de registo dos espectros de DRX relativos à amostra N° 6. Estas temperaturas, identificadas sob a forma de linhas a tracejado, estão justapostas aos pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{\text{Mg}} \cong 0.512$.

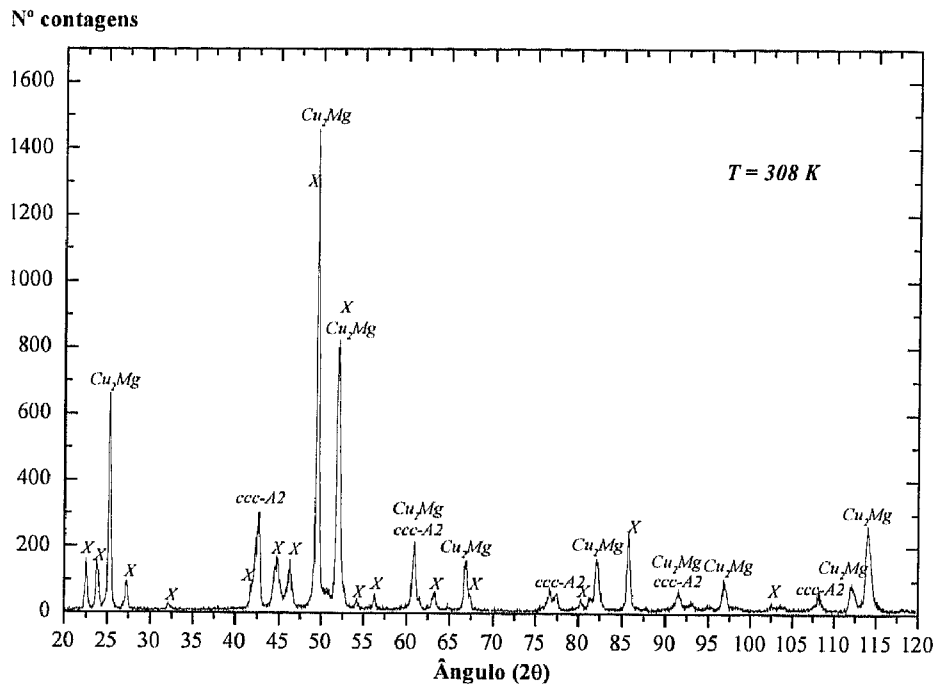


Figura 1.24 Difractograma ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtido à temperatura de 308 K, para a amostra N° 6. Sobre o espectro são identificados os picos correspondentes às fases em equilíbrio àquela temperatura.

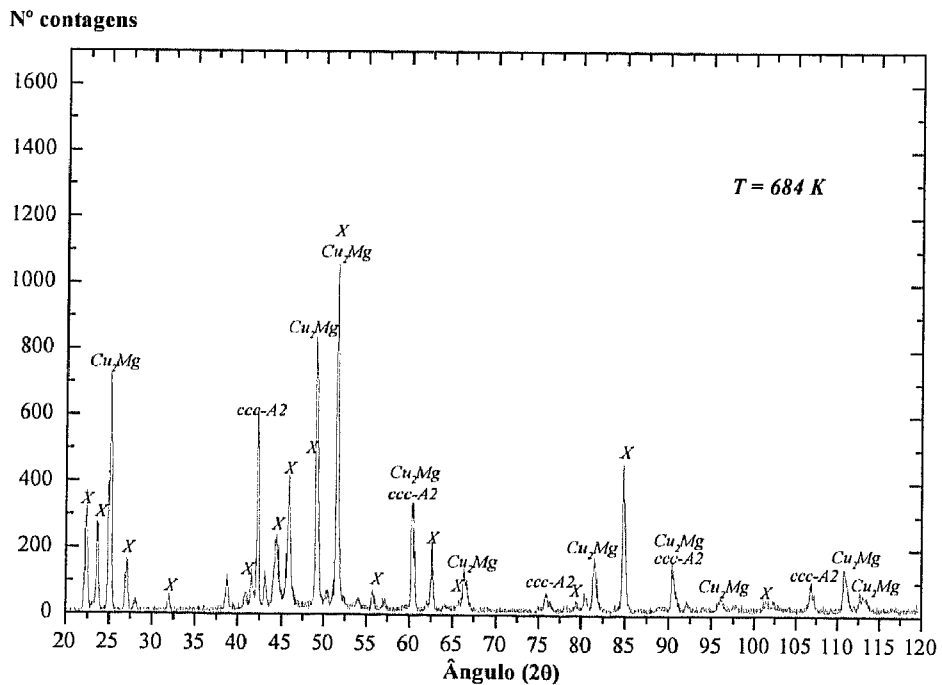


Figura 1.25 Difractograma ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtido à temperatura de 684 K, para a amostra N° 6. Sobre o espectro são identificados os picos correspondentes às fases em equilíbrio àquela temperatura.

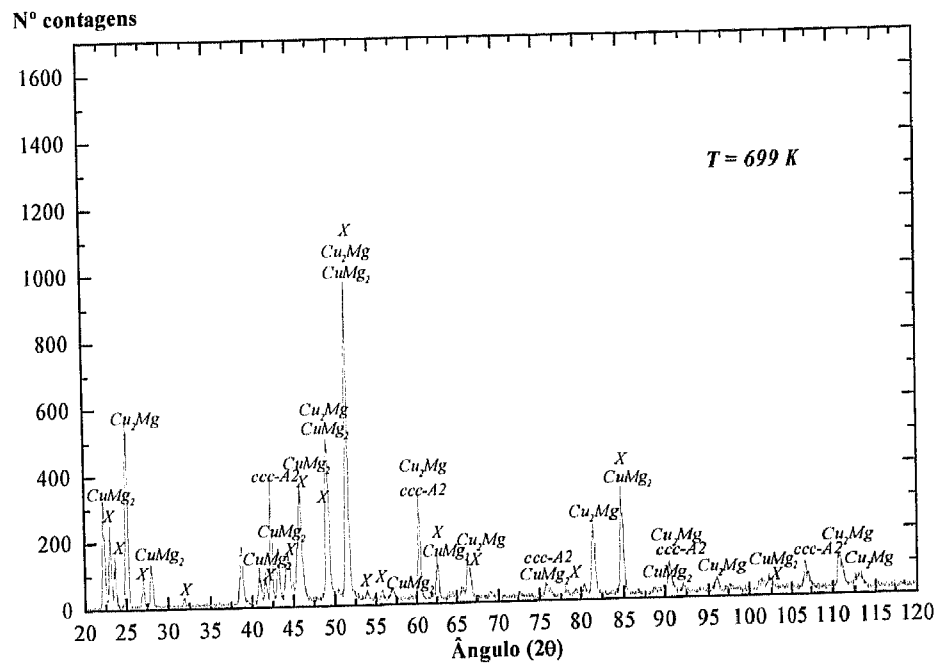


Figura 1.26 Difratograma ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtido à temperatura de 699 K, para a amostra N° 6. Sobre o espectro são identificados os picos correspondentes às fases em equilíbrio àquela temperatura.

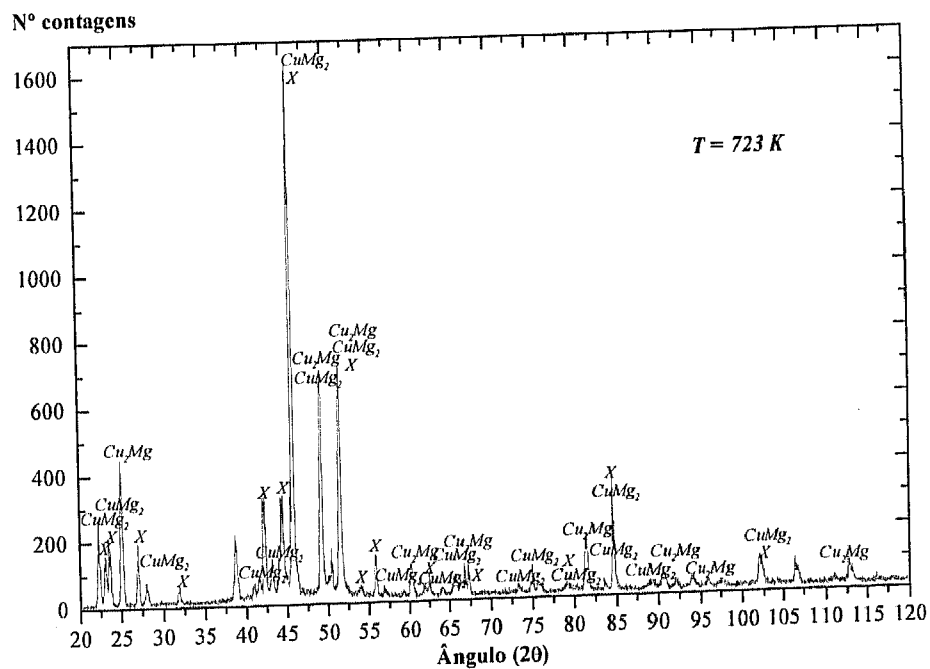


Figura 1.27 Difratograma ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtido à temperatura de 723 K, para a amostra N° 6. Sobre o espectro são identificados os picos correspondentes às fases em equilíbrio àquela temperatura.

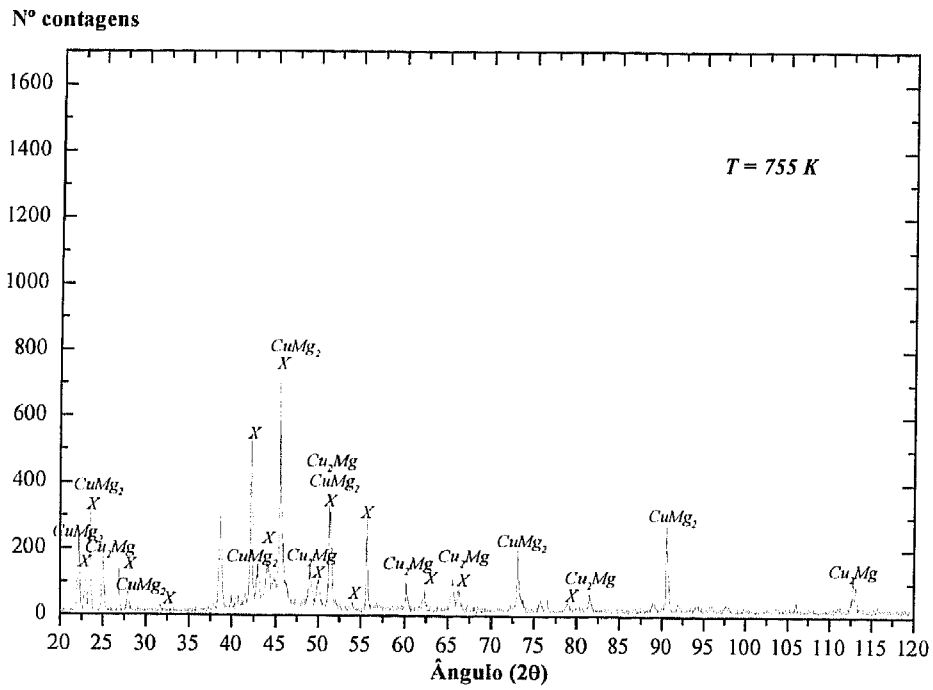


Figura 1.28 Diffractograma ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtido à temperatura de 755 K, para a amostra N° 6. Sobre o espectro são identificados os picos correspondentes às fases em equilíbrio àquela temperatura.

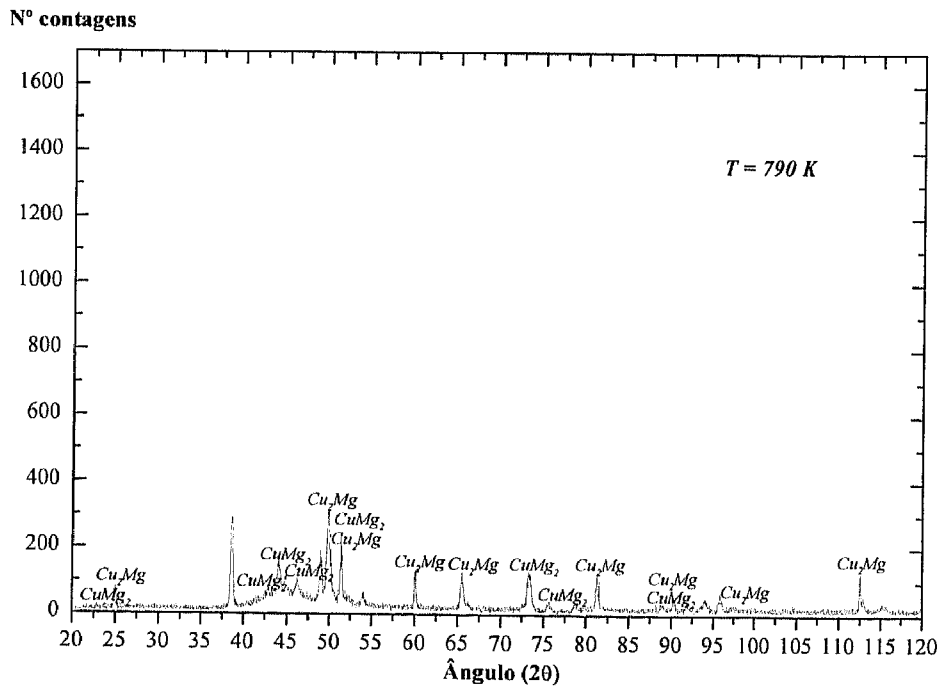


Figura 1.29 Diffractograma ($20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtido à temperatura de 790 K, para a amostra N° 6. Sobre o espectro são identificados os picos correspondentes às fases em equilíbrio àquela temperatura.

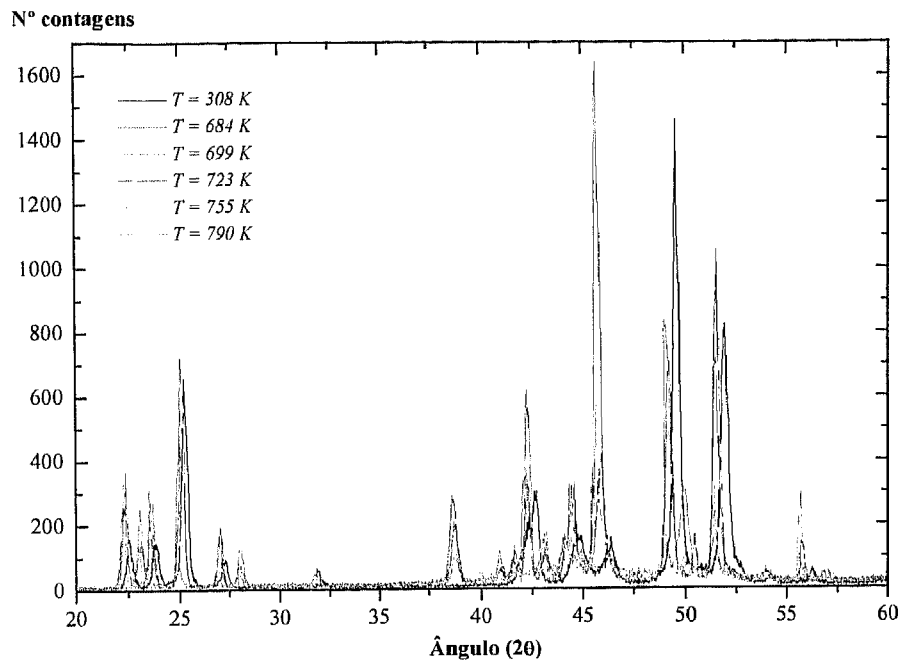


Figura 1.30 Difractogramas ($20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 684 K, 699 K, 723 K, 755 K e 790 K, para a amostra N° 6.

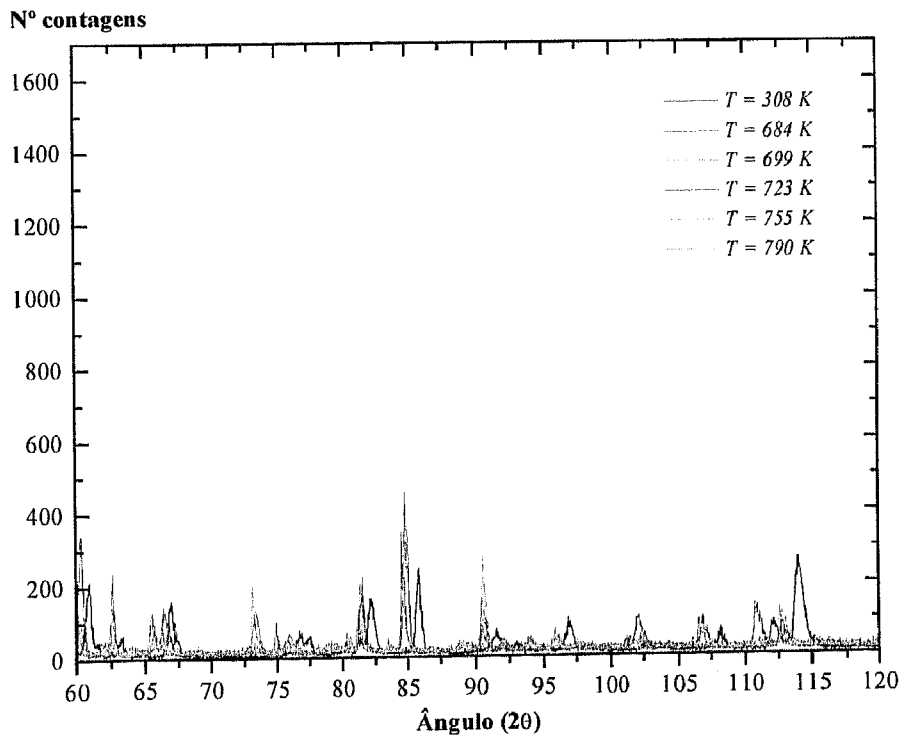


Figura 1.31 Difractogramas ($60^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$), obtidos às temperaturas de 308 K, 684 K, 699 K, 723 K, 755 K e 790 K, para a amostra N° 6.

5.4.3.2 Conclusões

- Corroborando os resultados obtidos nos ensaios de MEV/EDS e de DRX, verifica-se que, para $T = 308$ K (ver Fig. 1.24), a amostra analisada é constituída pelas fases Cu_2Mg (Laves) + X + ccc-A2; estas fases mantêm-se em equilíbrio a 684 K (ver Fig. 1.25), tal seria de prever face à análise da Fig. 1.23.
- Para $T = 699$ K, o difractograma apresenta picos associados a uma nova fase (CuMg_2), para além das três identificadas para temperaturas inferiores. A coexistência destas quatro fases pode ser justificada se tivermos em conta (ver Fig. 1.23) que esta temperatura caracteriza uma transição na amostra N° 6.
- O espectro obtido a 723 K aponta para a existência de um equilíbrio trifásico: Cu_2Mg (Laves) + X + CuMg_2 (ver Fig. 1.27).
- Para $T = 755$ K, voltamos a obter um espectro que confirma a ocorrência de uma transição a essa temperatura. Os resultados obtidos apontam ainda para a presença da fase X (ver Fig. 1.28).
- A $T = 790$ K, já não se detecta a presença da fase X, tudo apontando para a ocorrência de um equilíbrio bifásico: Cu_2Mg (Laves) + CuMg_2 (ver Fig. 1.29). A esta temperatura poderá já existir um pouco da fase líquida que, no entanto, não será detectada.
- A oxidação da amostra começa a verificar-se a partir dos 684 K (ver Fig. 1.25). A esta temperatura, o espectro apresenta um pico para $2\theta = 38.7^\circ$, correspondente a $d = 2.6943$ Å, que não poderá ser indexado a nenhuma das fases conhecidas, nem tão pouco à fase X. Este pico deverá corresponder ao pico mais intenso ($d = 2.664$ Å) do óxido Li_2O (ver Anexos). Este pico vai assumindo uma importância relativa crescente com a subida da temperatura, em conformidade com o que seria de esperar caso se tratasse da presença de um óxido.
- Este estudo é ainda insipiente. Seria interessante comparar estes resultados com os correspondentes a outras amostras, com composições semelhantes, de forma a

comprovar os resultados obtidos. Seria igualmente desejável vir a alargar a análise a amostras com composições diferentes para assim se poder iniciar um estudo de modelização do sistema.

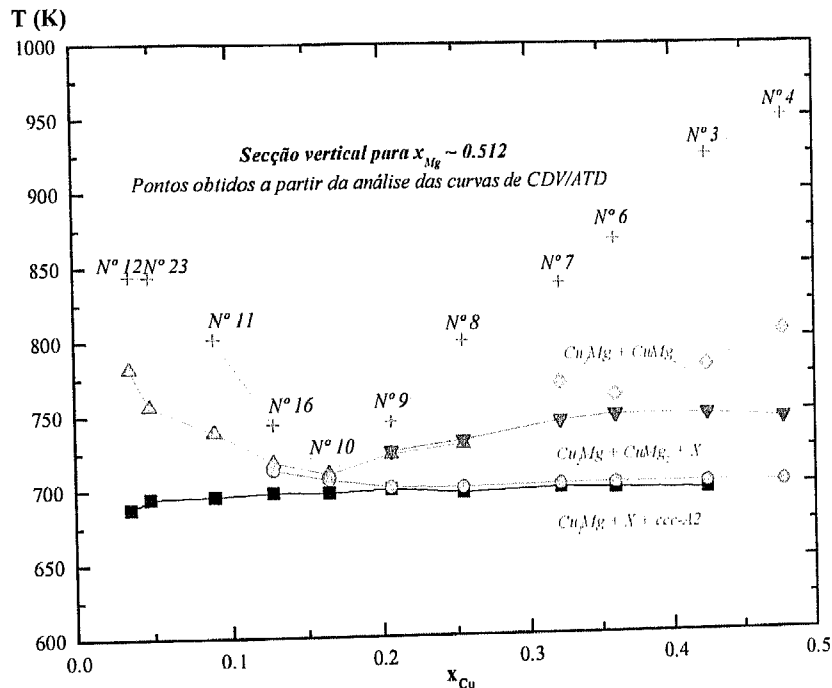


Figura 1.32 Identificação das fases em equilíbrio, a diferentes temperaturas, com base nos espectros obtidos nos ensaios de DRX efectuados sobre a amostra Nº 6. Aparecem igualmente identificados os pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Mg} \approx 0.512$.

5.4.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E O DIAGRAMA DE FASES MODELIZADO

5.4.4.1 Introdução

Tal como já referido (ver secção 5.3.3), a modelização do ternário não poderá ser entendida como definitiva. No entanto, com o intuito de obter “pistas” para o trabalho

desenvolvido no estudo de secções isotérmicas (ver secção 5.5), comparámos os resultados experimentais obtidos em CDV/ATD (ver secção 5.4.2) com as secções verticais modelizadas correspondentes a $x_{Li} = 0.04$ e 0.06 , uma vez que as composições de algumas amostras ensaiadas se centravam nas secções verticais correspondentes àquelas fracções atómicas. As Figs. 1.33 e 1.34 apresentam os resultados da análise comparativa estabelecida.

De referir ainda que tentámos alargar essa análise a outras secções verticais estudadas mas, uma vez que os resultados obtidos não se afiguram muito fiáveis, decidimos não apresentar quaisquer dados sobre esse estudo. Este facto reforça mais uma vez o sentido provisório da modelização desenvolvida.

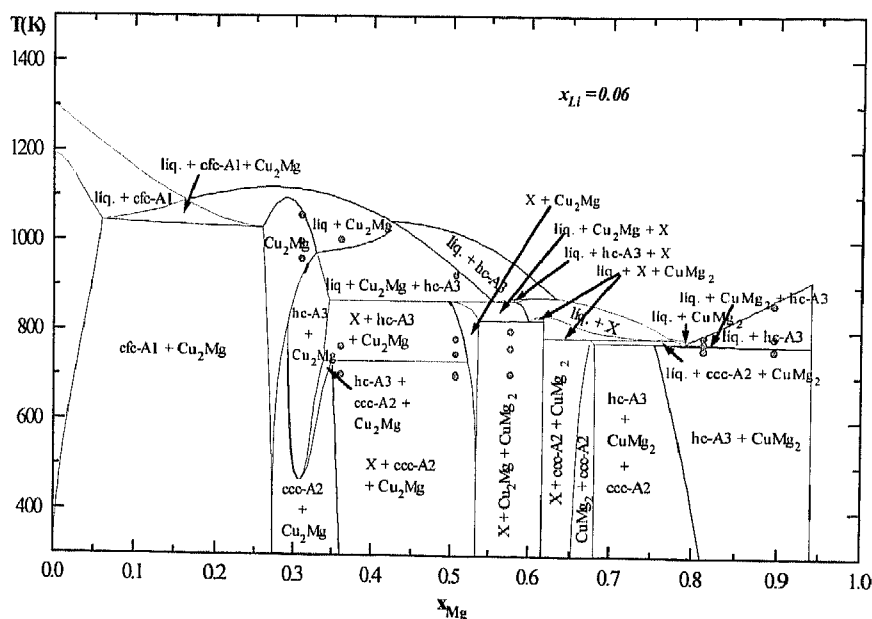


Figura 1.33 Secção vertical, para $x_{Li} = 0.06$, modelizada com os parâmetros obtidos pelos autores (ver secção 5.3.2.2); inserção dos pontos experimentais obtidos nos ensaios de CDV/ATD.

Pretendia-se com este estudo identificar as fases em equilíbrio àquelas temperaturas de modo a obter dados fiáveis sobre as secções isotérmicas correspondentes.

A selecção destas temperaturas teve por base os resultados anteriormente obtidos nos ensaios de CDV/ATD (ver secção 5.4.2). Iniciamos o estudo pela identificação das estruturas obtidas em amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a 773 K, procurando deste modo testar a eficácia do arrefecimento no “congelamento” das fases em equilíbrio àquela temperatura, com vista a alargar a metodologia às análises a 753 K.

5.5.2 PROCEDIMENTOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na secção 5.2.2 já se descreveu, com algum detalhe, a metodologia utilizada no tratamento térmico das amostras; na Tabela 1.1 são apresentadas as velocidades de arrefecimento obtidas para cada amostra após patamar isotérmico a 753 K e 773 K.

Os resultados dos ensaios de MEV/EDS obtidos sobre as amostras em questão são apresentados nas Tabelas 1.5 e 1.6 e nas Figs. 1.38 a 1.62; são estabelecidas comparações entre os resultados obtidos para as amostras no seu estado bruto de vazamento e após arrefecimento rápido posterior a um patamar isotérmico.

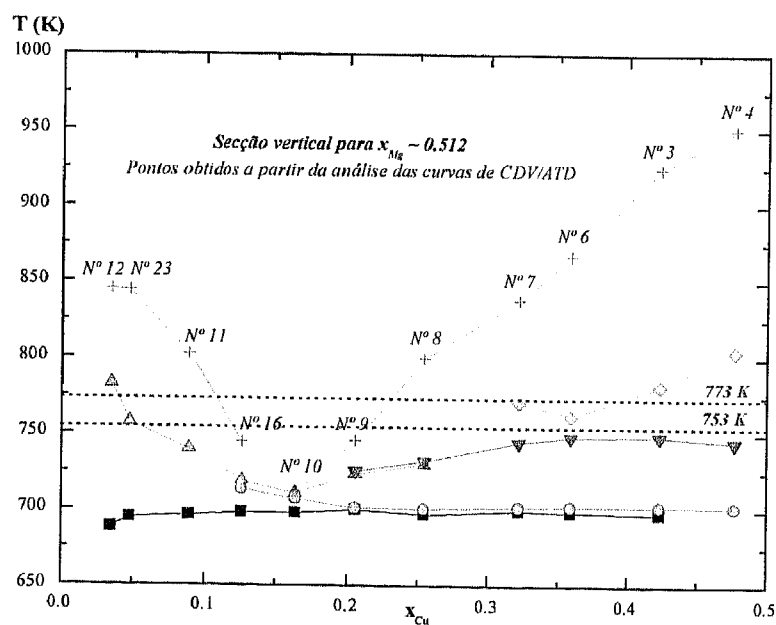


Figura 1.35 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registadas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à secção vertical para $x_{Mg} \approx 0.512$. A tracejado estão representadas as temperaturas correspondentes às secções isotérmicas estudadas.

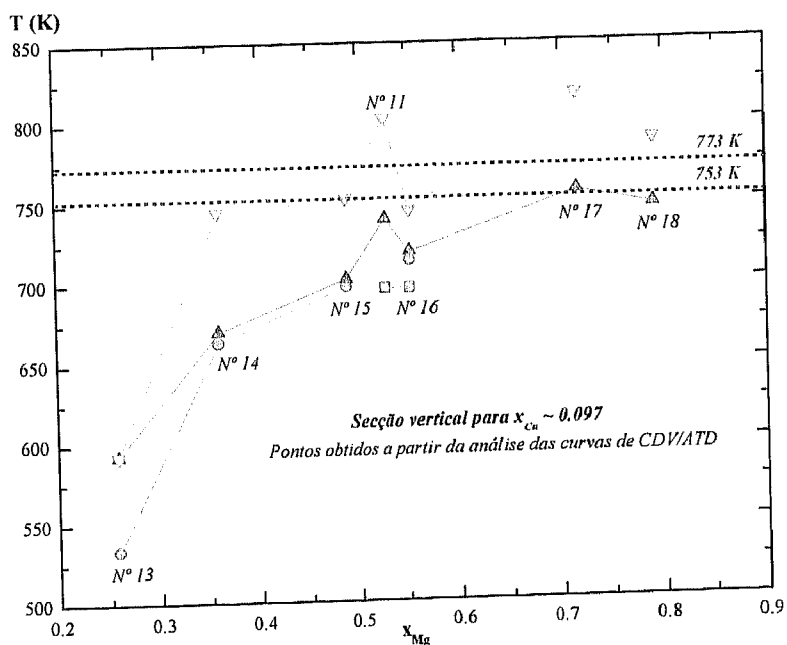


Figura 1.36 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registradas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à seção vertical para $x_{Mg} \cong 0.097$. A tracejado estão representadas as temperaturas correspondentes às seções isotérmicas estudadas.

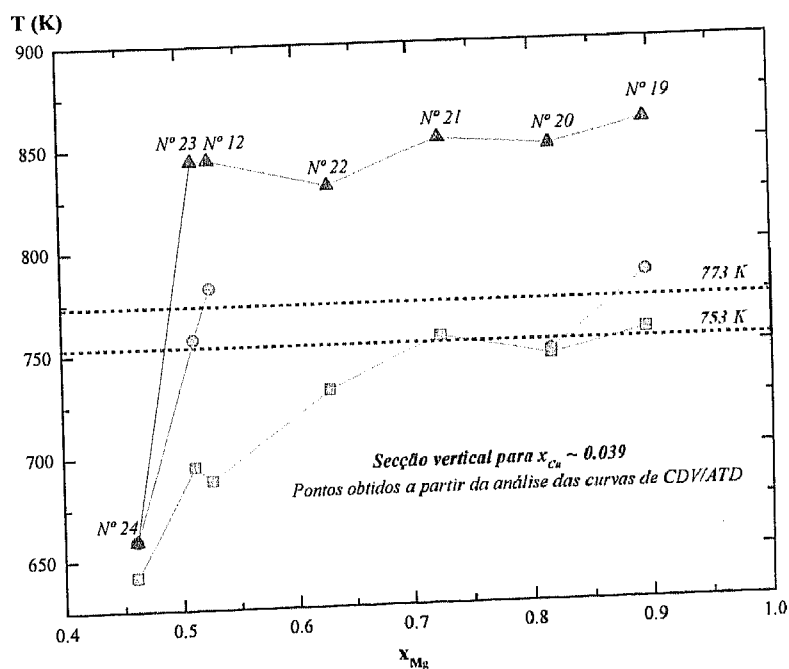


Figura 1.37 Pontos experimentais obtidos a partir das curvas registradas nos ensaios de CDV/ATD com as amostras relativas à seção vertical para $x_{Mg} \cong 0.039$. A tracejado estão representadas as temperaturas correspondentes às seções isotérmicas estudadas.

Tabela 1.5 Análise comparativa entre os resultados das observações feitas em MEV/EDS relativamente às fases em equilíbrio, à temperatura ambiente e a 773 K, em amostras do sistema Cu-Li-Mg

Identificação das amostras	Composição química das amostras			Fases em equilíbrio	Fases em equilíbrio
	x_{Cu}	x_{Li}	x_{Mg}	($T_{ambiente}$)	($T = 773 K$)
Nº 2	0.578	0.061	0.361	ccc-A2, Cu ₂ Mg	Cu ₂ Mg, ?
Nº 3	0.424	0.070	0.506	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 4	0.477	0.030	0.493	Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 5	0.435	0.093	0.472	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 6	0.360	0.134	0.506	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 7	0.321	0.162	0.517	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 8	0.255	0.219	0.526	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 9	0.206	0.290	0.504	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 10	0.164	0.320	0.516	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 11	0.089	0.383	0.528	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg
Nº 12	0.035	0.439	0.526	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, X?
Nº 14	0.110	0.531	0.359	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg
Nº 16	0.126	0.292	0.582	ccc-A2, X	ccc-A2 (ou hc-A3), X?
Nº 17	0.088	0.195	0.717	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	hc-A3, CuMg ₂ (ou X)
Nº 18	0.091	0.118	0.791	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	hc-A3, CuMg ₂ (ou X)
Nº 19	0.050	0.055	0.895	hc-A3, CuMg ₂	hc-A3, CuMg ₂
Nº 20	0.031	0.152	0.817	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2, hc-A3, CuMg ₂ ?
Nº 21	0.036	0.239	0.725	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2, hc-A3, X?
Nº 22	0.027	0.344	0.629	ccc-A2, X	ccc-A2 (ou hc-A3), X, CuMg ₂ ?
Nº 23	0.048	0.440	0.512	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg
Nº 24	0.044	0.495	0.461	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg

Tabela 1.6 Análise comparativa entre os resultados das observações feitas em MEV/EDS relativamente às fases em equilíbrio, à temperatura ambiente e a 753 K, em amostras do sistema Cu-Li-Mg

Identificação das amostras	Composição química das amostras			Fases em equilíbrio	Fases em equilíbrio
	x_{Cu}	x_{Li}	x_{Mg}	($T_{ambiente}$)	($T = 753 K$)
Nº 2	0.578	0.061	0.361	ccc-A2, Cu ₂ Mg	ccc-A2, Cu ₂ Mg
Nº 3	0.424	0.070	0.506	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 4	0.477	0.030	0.493	Cu ₂ Mg, X	ccc-A2, Cu ₂ Mg, X
Nº 16	0.126	0.292	0.582	ccc-A2, X	ccc-A2 (ou hc-A3), X, Cu ₂ Mg?
Nº 17	0.088	0.195	0.717	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	hc-A3, X, CuMg ₂
Nº 18	0.091	0.118	0.791	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂
Nº 19	0.050	0.055	0.895	hc-A3, CuMg ₂	hc-A3, CuMg ₂
Nº 20	0.031	0.152	0.817	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2 (e/ou hc-A3), CuMg ₂
Nº 21	0.036	0.239	0.725	ccc-A2 (ou hc-A3), CuMg ₂	ccc-A2, hc-A3, CuMg ₂
Nº 22	0.027	0.344	0.629	ccc-A2, X	ccc-A2 (ou hc-A3), X, CuMg ₂ ?

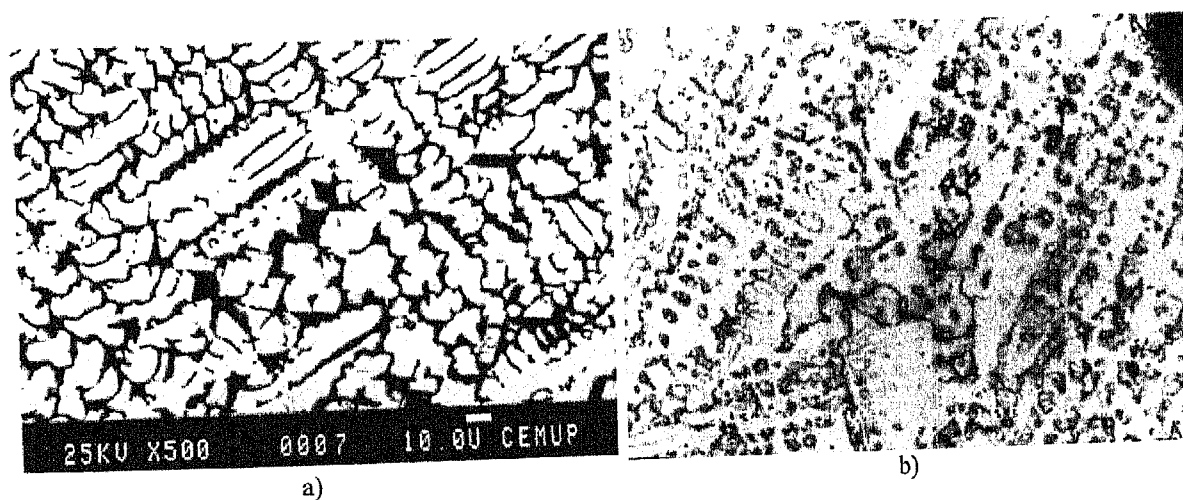


Figura 1.38 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.578$, $x_{Li} = 0.061$ e $x_{Mg} = 0.361$: a) no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753 K$ (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu₂Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2.

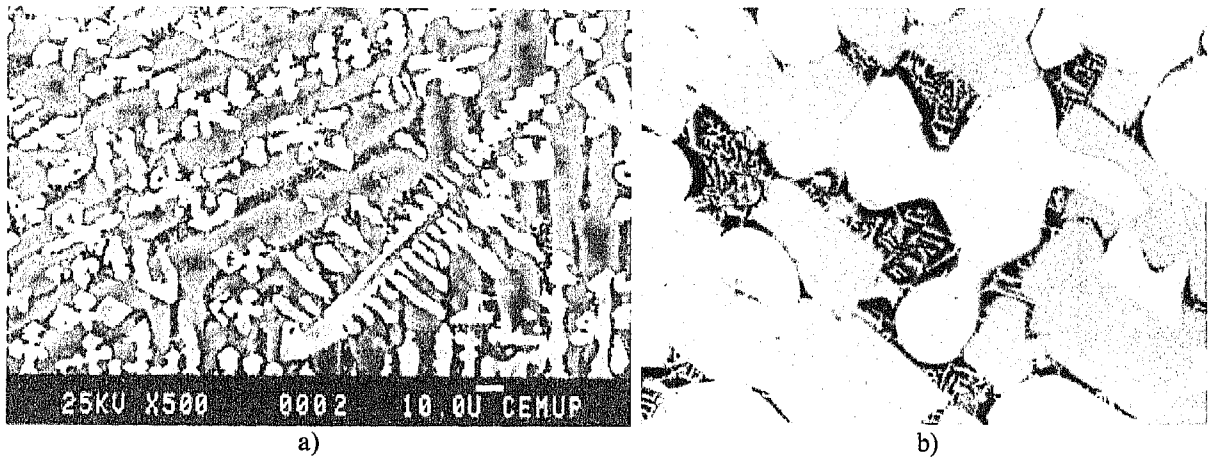


Figura 1.39 Microestruturas da liga com composição $x_{\text{Cu}} = 0.424$, $x_{\text{Li}} = 0.070$ e $x_{\text{Mg}} = 0.506$: a) no estado bruto de vazamento; b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K. (Ampliação 500x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras, inclusivamente a nível do constituinte acicular (ver fotografia b)), são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2.

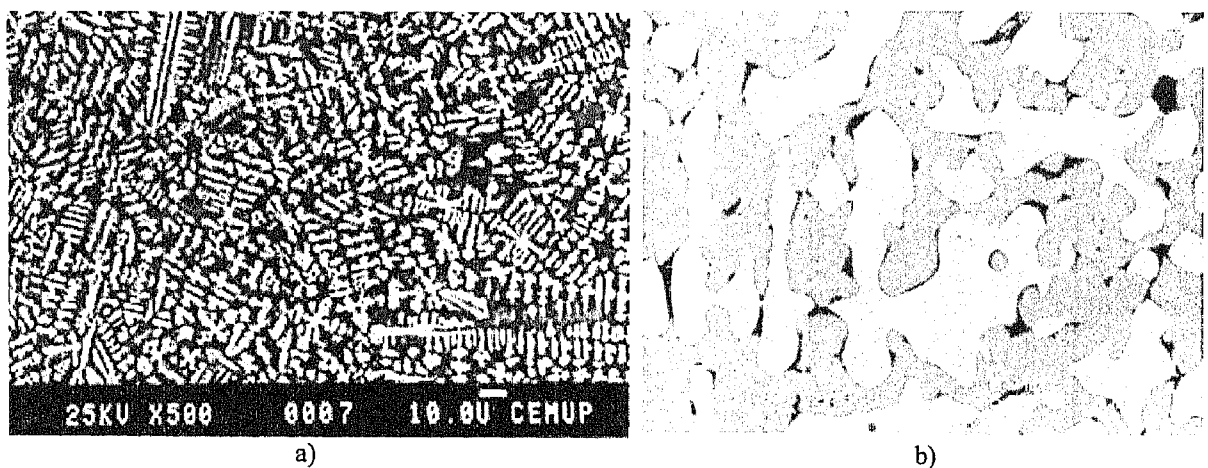


Figura 1.40 Microestruturas da liga com composição $x_{\text{Cu}} = 0.477$, $x_{\text{Li}} = 0.030$ e $x_{\text{Mg}} = 0.493$: a) no estado bruto de vazamento; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase X; b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2. (Ampliação 500x).

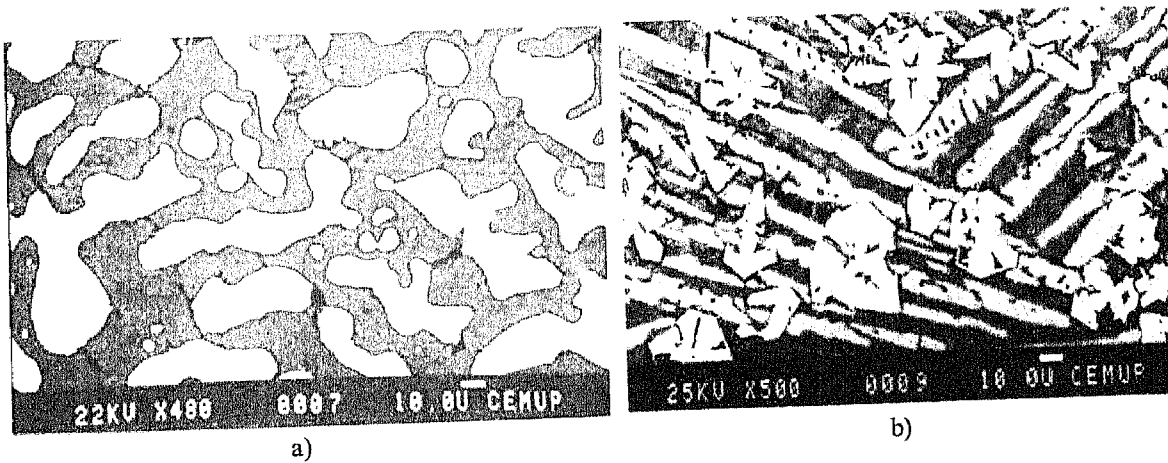


Figura 1.41 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Cu} = 0.477$, $x_{Li} = 0.030$ e $x_{Mg} = 0.493$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 480x);
- b) $x_{Cu} = 0.321$, $x_{Li} = 0.162$ e $x_{Mg} = 0.517$, no estado bruto de vazamento; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 500x).

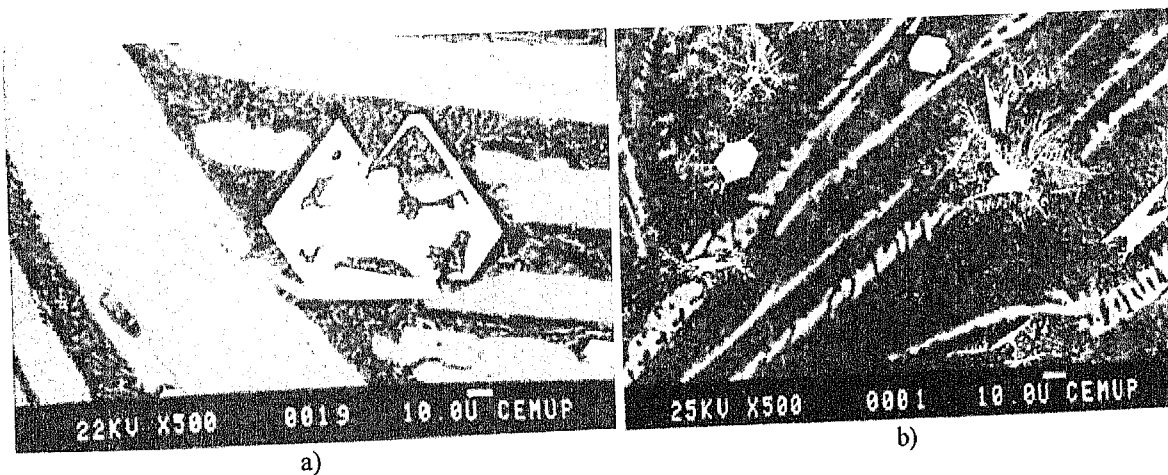


Figura 1.42 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Cu} = 0.321$, $x_{Li} = 0.162$ e $x_{Mg} = 0.517$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K;
- b) $x_{Cu} = 0.206$, $x_{Li} = 0.290$ e $x_{Mg} = 0.504$, no estado bruto de vazamento. Em ambas as fotografias, as zonas mais claras, inclusivamente a nível do constituinte acicular, são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2. (Ampliação 500x).

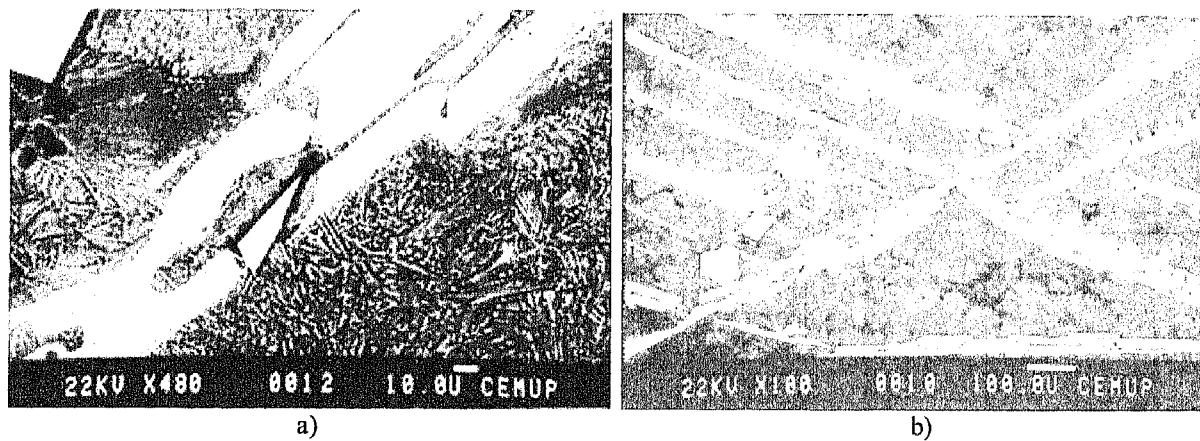


Figura 1.43 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.206$, $x_{Li} = 0.290$ e $x_{Mg} = 0.504$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K: a) (Ampliação 480x); b) (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras, inclusivamente a nível do constituinte acicular (ver fotografia a), são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2.

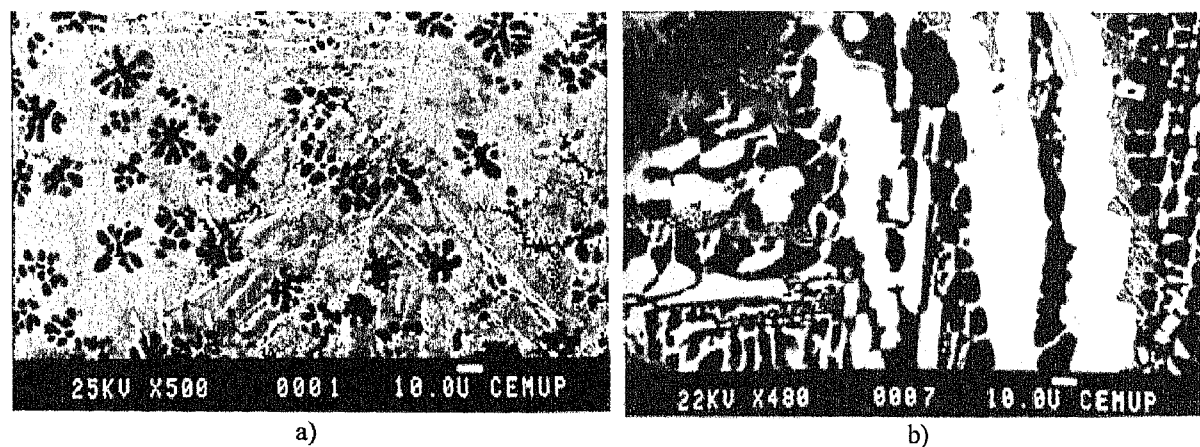


Figura 1.44 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.164$, $x_{Li} = 0.320$ e $x_{Mg} = 0.516$: a) no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K (Ampliação 480x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2.

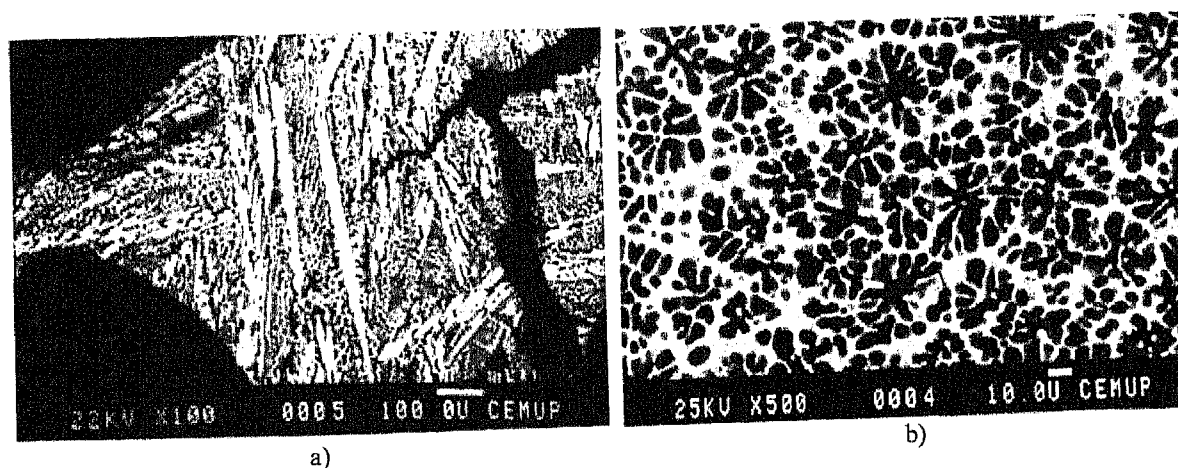


Figura 1.45 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Cu} = 0.164$, $x_{Li} = 0.320$ e $x_{Mg} = 0.516$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves), as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 100x);
- b) $x_{Cu} = 0.089$, $x_{Li} = 0.383$ e $x_{Mg} = 0.528$, no estado bruto de vazamento; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 500x).

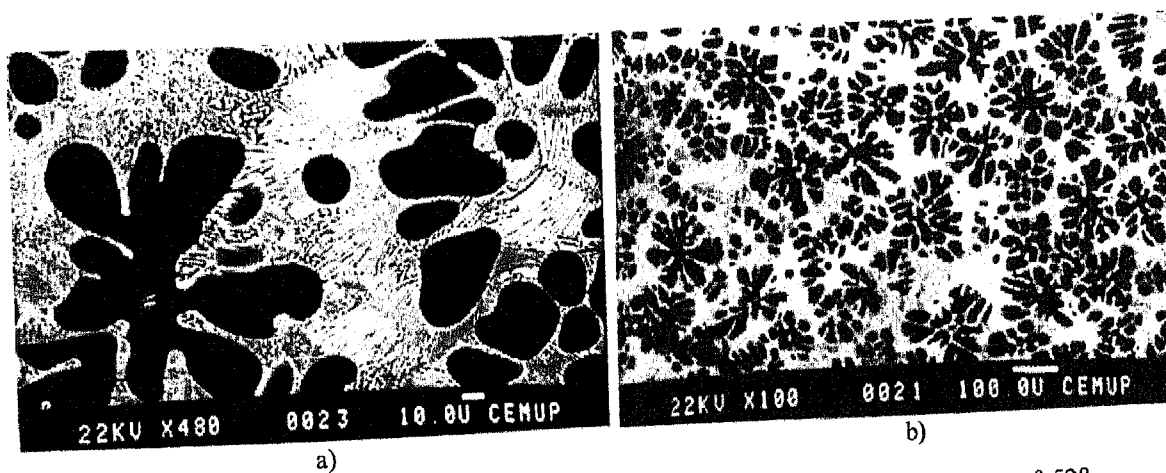


Figura 1.46 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.089$, $x_{Li} = 0.383$ e $x_{Mg} = 0.528$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K: a) (Ampliação 480x); b) (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2.

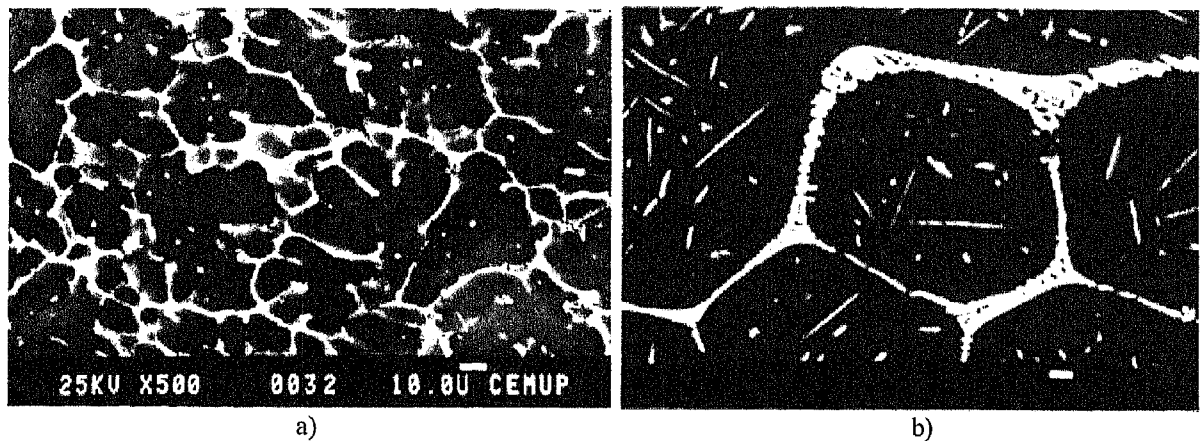


Figura 1.47 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.035$, $x_{Li} = 0.439$ e $x_{Mg} = 0.526$:

- a) a) no estado bruto de vazamento; as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 500x);
- b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; as zonas mais claras são relativas à fase X (ou $CuMg_2$) e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 480x).

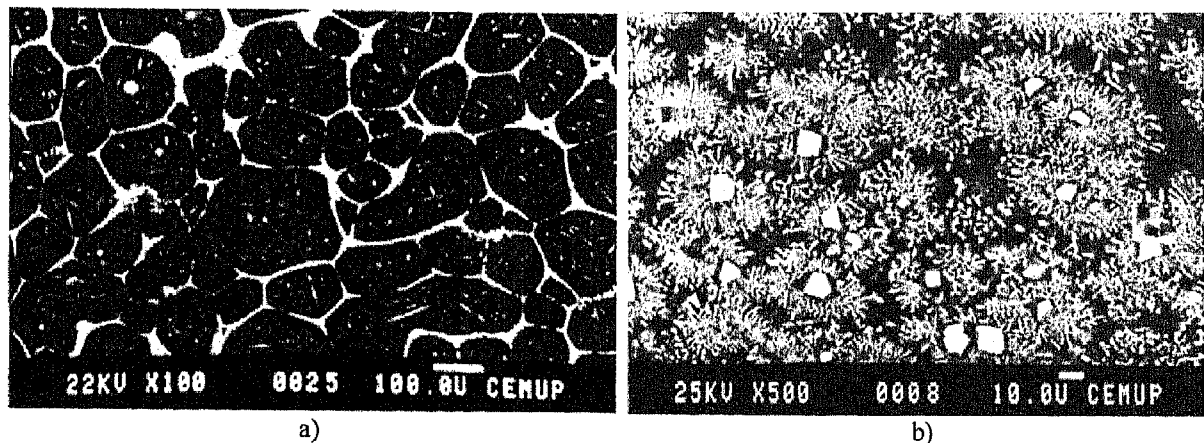


Figura 1.48 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Cu} = 0.035$, $x_{Li} = 0.439$ e $x_{Mg} = 0.526$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; as zonas mais claras são relativas à fase X (ou $CuMg_2$) e as mais escuras à fase ccc-A2 (Ampliação 100x);
- b) $x_{Cu} = 0.110$, $x_{Li} = 0.531$ e $x_{Mg} = 0.359$, no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x).
Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2

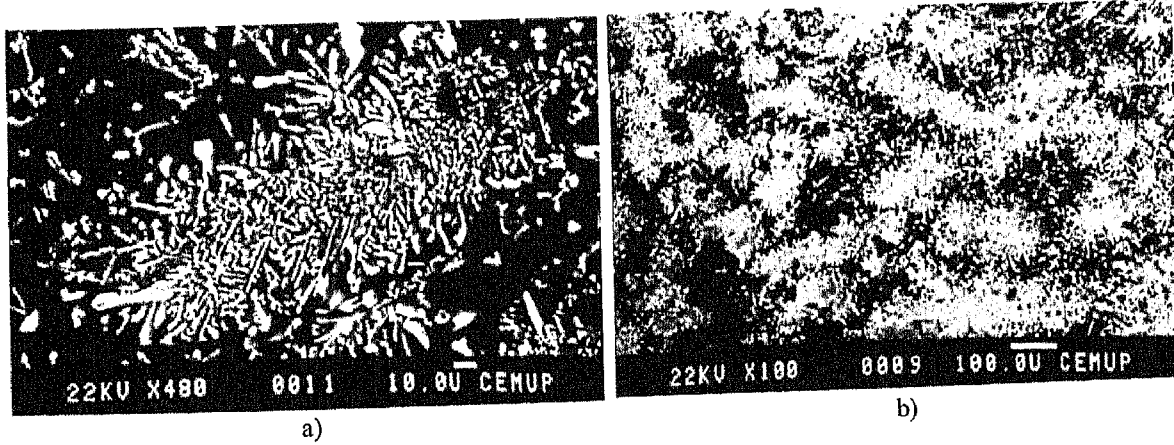


Figura 1.49 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.110$, $x_{Li} = 0.531$ e $x_{Mg} = 0.359$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K: a) (Ampliação 480x); b) (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2.

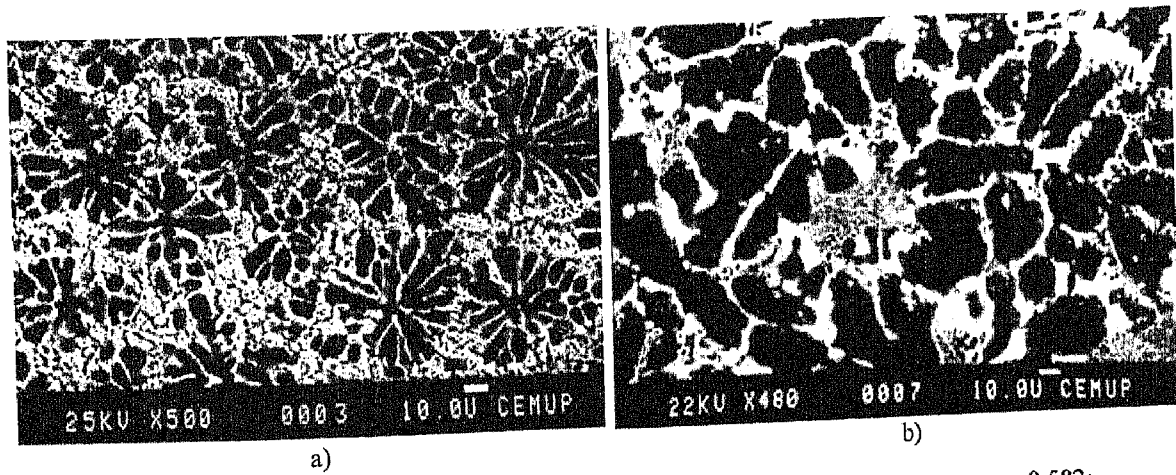


Figura 1.50 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.126$, $x_{Li} = 0.292$ e $x_{Mg} = 0.582$:
 a) no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); as zonas mais claras são relativas à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2;
 b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K, (Ampliação 480x); as zonas mais claras são relativas à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3).

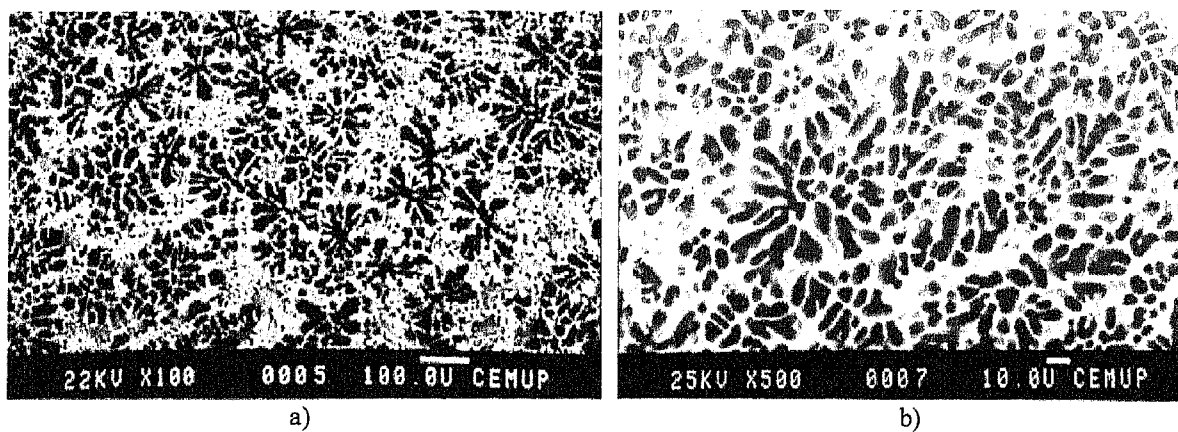


Figura 1.51 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Cu} = 0.126$, $x_{Li} = 0.292$ e $x_{Mg} = 0.582$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K (Ampliação 100x); as zonas mais claras são relativas à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3);
- b) $x_{Cu} = 0.088$, $x_{Li} = 0.195$ e $x_{Mg} = 0.717$, no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); as zonas mais claras são relativas à fase $CuMg_2$ e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3).

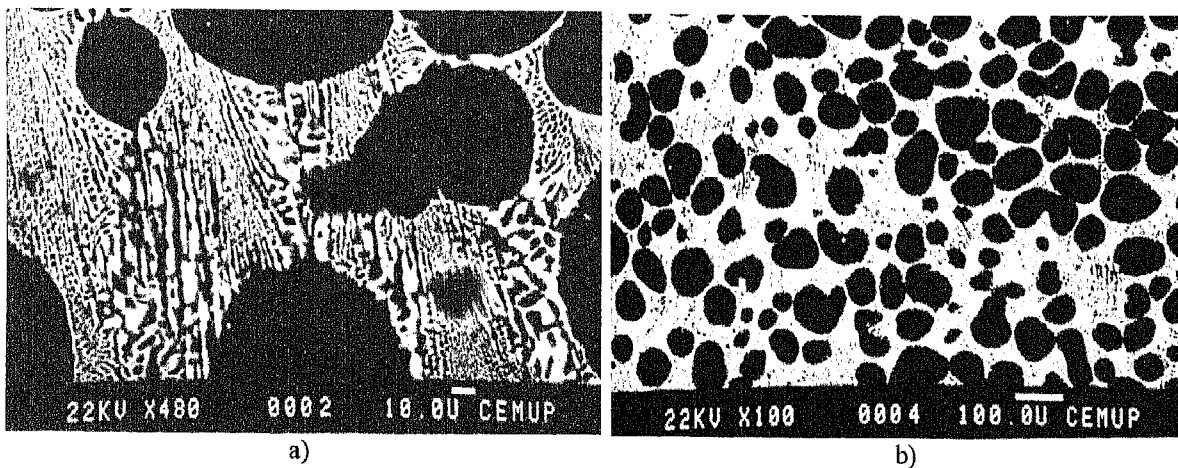


Figura 1.52 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.088$, $x_{Li} = 0.195$ e $x_{Mg} = 0.717$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K: a) (Ampliação 480x); b) (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase $CuMg_2$ e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3).

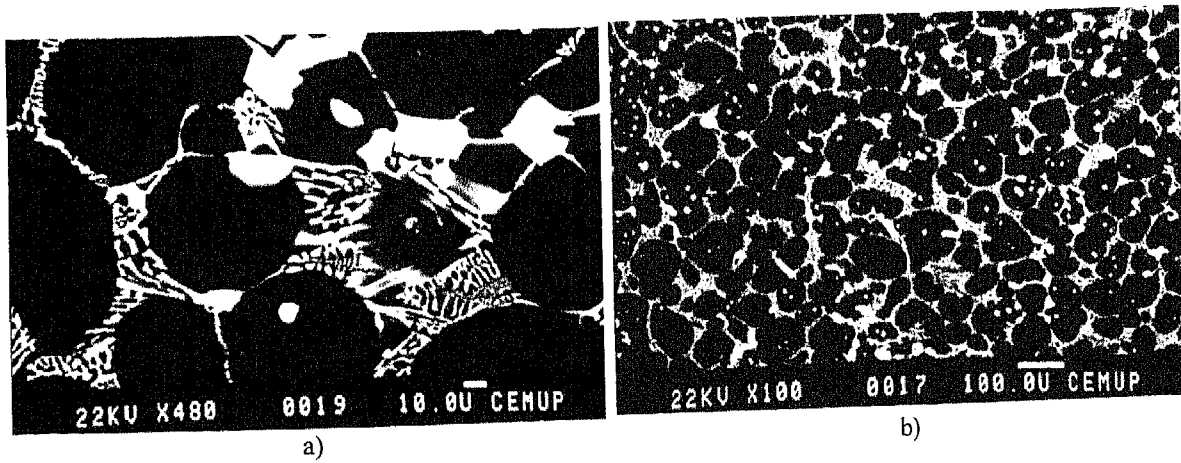


Figura 1.53 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.088$, $x_{Li} = 0.195$ e $x_{Mg} = 0.717$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K: a) (Ampliação 480x); b) (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves)?, as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3).

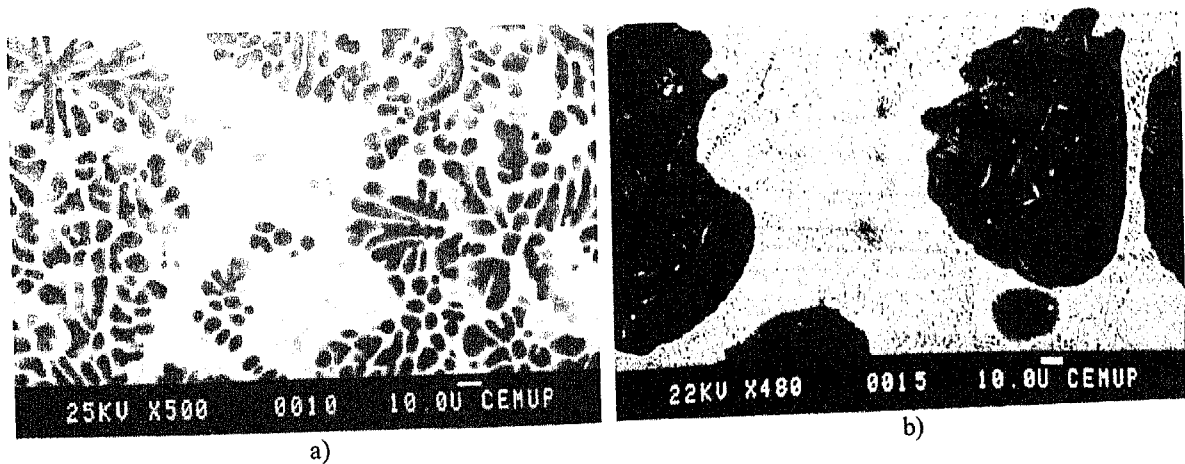
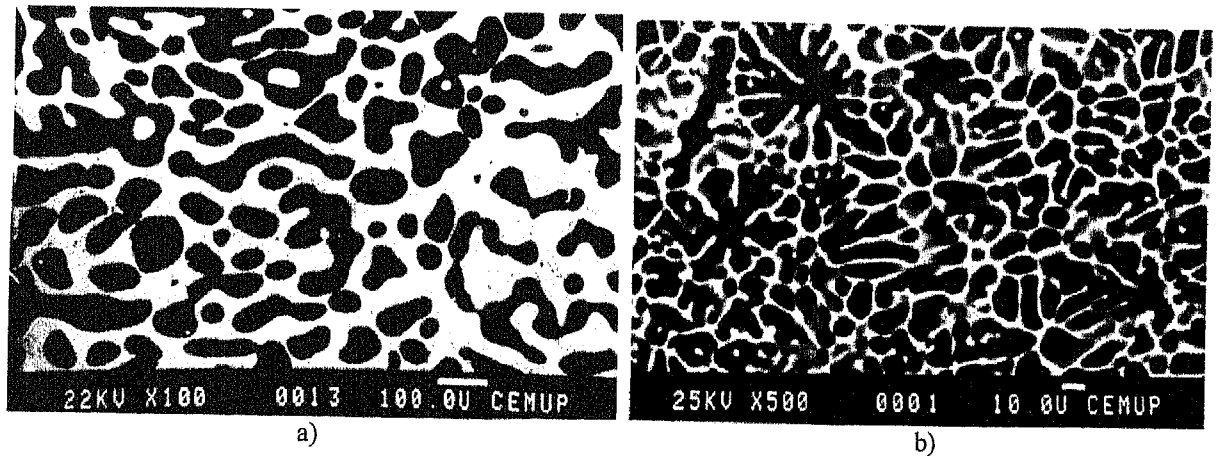
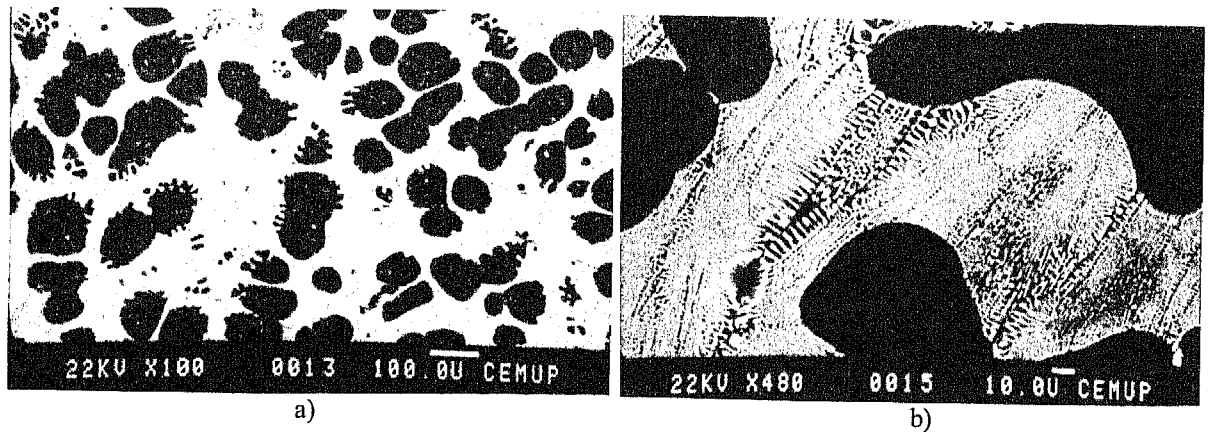


Figura 1.54 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.091$, $x_{Li} = 0.118$ e $x_{Mg} = 0.791$:
 a) no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); as zonas mais claras são relativas à fase $CuMg_2$ e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3);
 b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K (Ampliação 480x); as zonas mais claras são relativas à fase $CuMg_2$ (ou X) e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3).



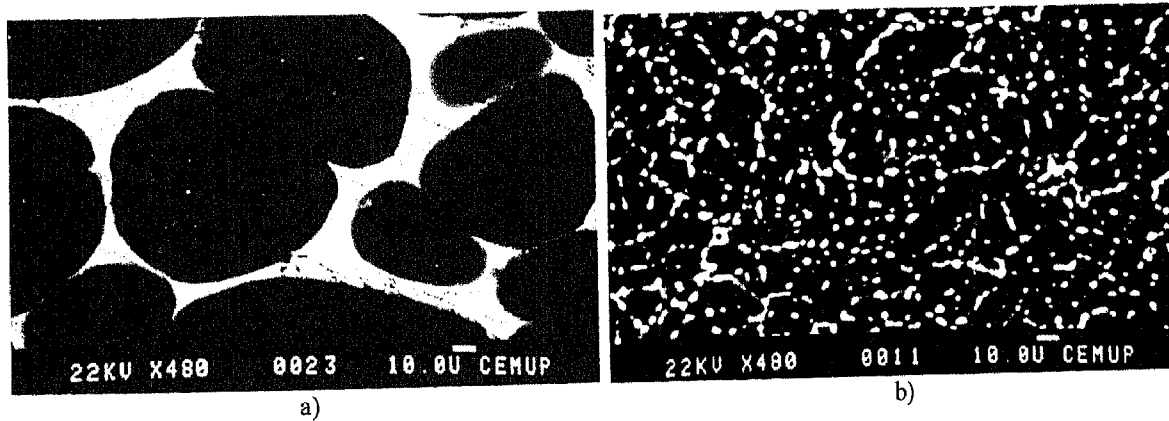


Figura 1.57 Microestruturas da liga com composição $x_{\text{Cu}} = 0.050$, $x_{\text{Li}} = 0.055$ e $x_{\text{Mg}} = 0.895$:
 a) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K. (Ampliação 480x).
 Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase CuMg_2 e as mais escuras à fase hc-A3.

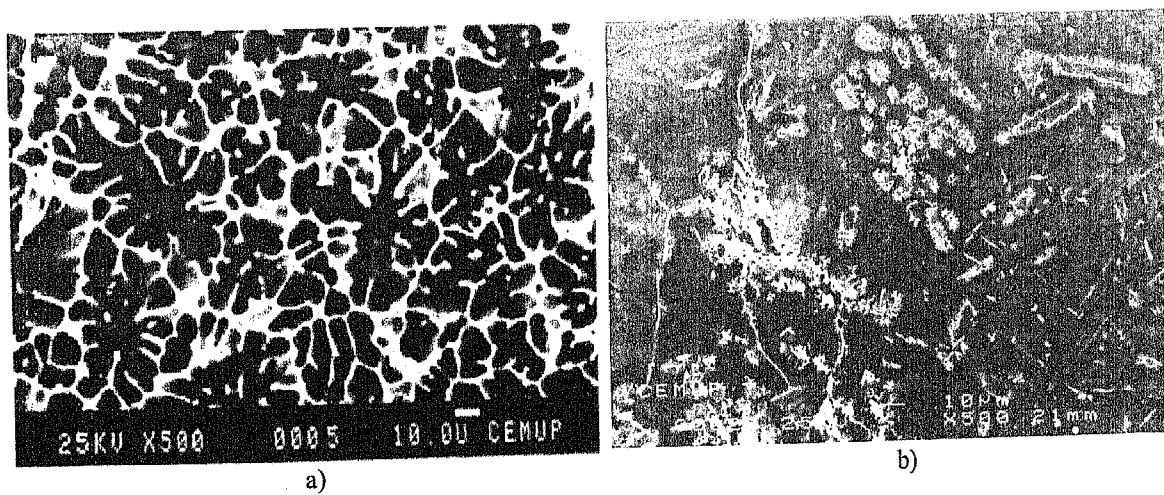


Figura 1.58 Microestruturas da liga com composição $x_{\text{Cu}} = 0.036$, $x_{\text{Li}} = 0.239$ e $x_{\text{Mg}} = 0.725$:
 a) no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); as zonas mais claras são relativas à fase CuMg_2 e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3);
 b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K (Ampliação 500x); as zonas mais claras são relativas à fase CuMg_2 , as de tonalidade intermédia à fase ccc-A2 (ou hc-A3) e as mais escuras à fase hc-A3 (ou ccc-A2).

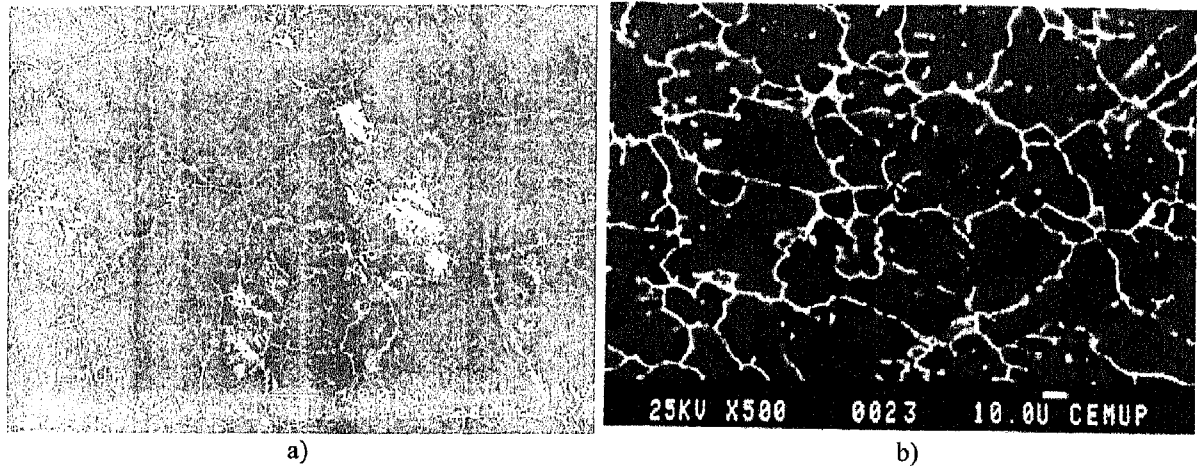


Figura 1.59 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Cu} = 0.036$, $x_{Li} = 0.239$ e $x_{Mg} = 0.725$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K (Ampliação 100x); as zonas mais claras são relativas à fase $CuMg_2$, as de tonalidade intermédia à fase ccc-A2 (ou hc-A3) e as mais escuras à fase hc-A3 (ou ccc-A2);
- b) $x_{Cu} = 0.027$, $x_{Li} = 0.344$, $x_{Mg} = 0.629$, no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); as zonas mais claras são relativas à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2.

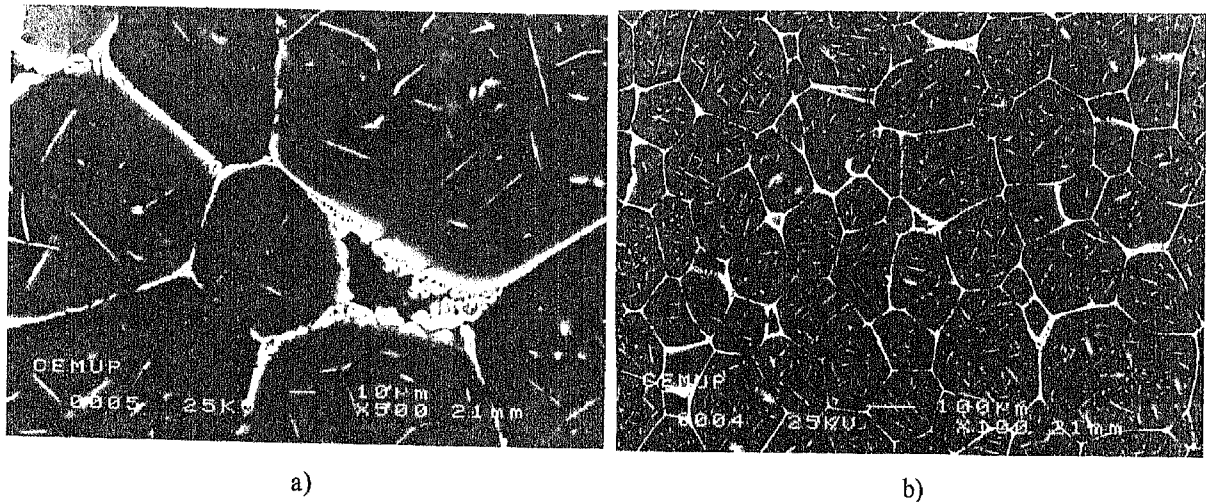


Figura 1.60 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.027$, $x_{Li} = 0.344$ e $x_{Mg} = 0.629$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 753$ K: a) (Ampliação 500x); b) (Ampliação 100x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase $CuMg_2$, as de tonalidade intermédia à fase X e as mais escuras à fase ccc-A2 (ou hc-A3).

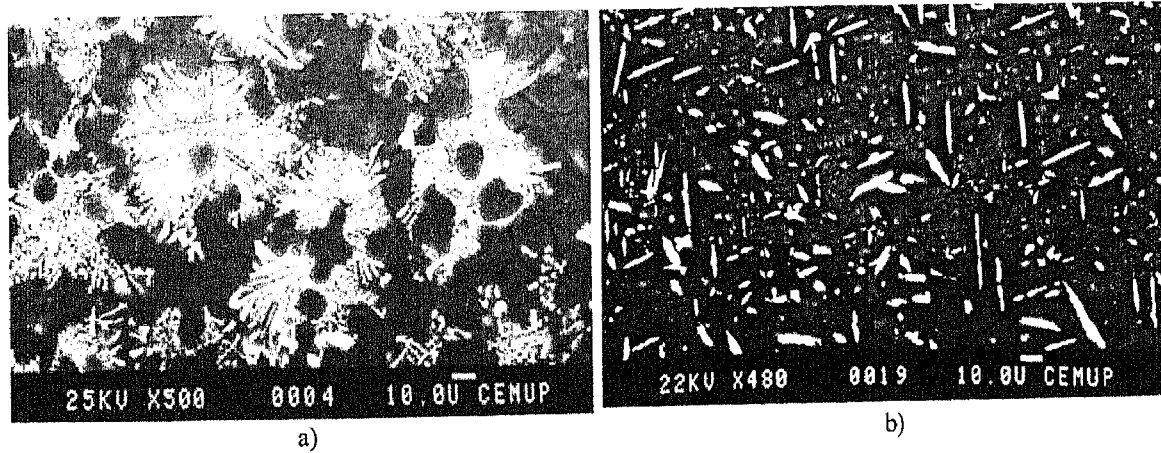


Figura 1.61 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.044$, $x_{Li} = 0.495$ e $x_{Mg} = 0.461$: a) no estado bruto de vazamento (Ampliação 500x); b) arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; (Ampliação 480x). Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2.

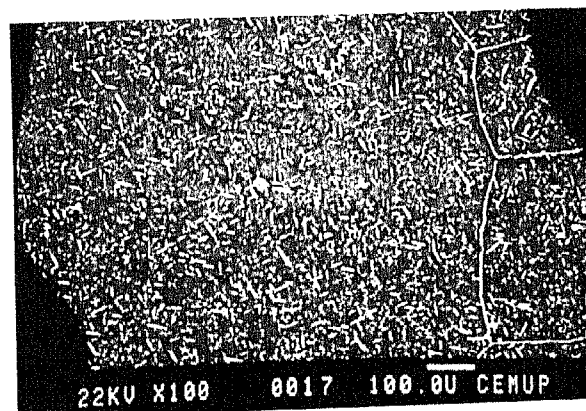


Figura 1.62 Microestruturas da liga com composição $x_{Cu} = 0.044$, $x_{Li} = 0.495$ e $x_{Mg} = 0.461$, arrefecida rapidamente após patamar isotérmico a $T = 773$ K; (Ampliação 100x); as zonas mais claras são relativas à fase Cu_2Mg (Laves) e as mais escuras à fase ccc-A2.

5.5.3 CONCLUSÕES

- A análise dos resultados agrupados nas Tabelas e 1.5 e 1.6 permite constatar que os tratamentos térmicos efectuados só induziram alterações a nível estrutural num número reduzido de amostras, contrariamente ao que seria de esperar face aos valores experimentais previamente obtidos (ver secções 5.4.2 e 5.4.3) e apresentados

nas Figs. 1.35 a 1.37. Efectivamente, à excepção das amostras N° 17 (após “tratamento” a 753 K), N° 21 (após “tratamento” a 773 K), aguardavam-se alterações em termos de composição física das amostras. Assim, somos levados a admitir que os arrefecimentos das amostras, após patamar isotérmico a 753 K e a 773 K, não foram suficientemente rápidos para promover o “congelamento” das fases em equilíbrio àquelas temperaturas.

- Uma vez que os tratamentos térmicos resultaram, pelo menos, num aumento do tamanho dos grãos relativamente aos obtidos no estado bruto de vazamento (ver Figs. 1.38 a 1.62), foi possível colmatar certas dúvidas que se levantaram, face às suas reduzidas dimensões, aquando da identificação de algumas fases das estruturas obtidas à temperatura ambiente.
- Face ao anteriormente exposto, não foram desenvolvidas análises em DRX à temperatura ambiente das amostras utilizadas para este estudo.

5.6 ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DA FASE $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X)

5.6.1 INTRODUÇÃO

A fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) foi referenciada, pela primeira vez, por Kripyakevich e Mel'nik [71Kri] que determinaram a estrutura e os parâmetros da célula unitária correspondentes (ver secção 5.1). A descrição, bastante sucinta, aponta para a determinação dos parâmetros da célula unitária por métodos ópticos a partir de um filme de 35 mm, sendo de levantar algumas dúvidas relativamente à fiabilidade dos resultados.

Assim, impõe-se desenvolver um estudo mais detalhado da estrutura cristalográfica da célula recorrendo, nomeadamente, a “software” de ajuste das distâncias interplanares (d) com vista à determinação dos parâmetros da rede. Obtidas as distâncias interplanares e o grupo espacial, pode-se pensar num estudo mais detalhado que proporcione a obtenção do conjunto das intensidades integradas, mais preciso que o anterior, ajustando todo o perfil do difractograma mediante o designado refinamento do perfil ligado à célula. Neste procedimento, as posições das linhas de difracção estão restringidas pelos parâmetros da

célula, mas não as suas intensidades, que são variáveis e se refinam com os parâmetros da função de resolução ou se calculam por iteração. Desta maneira, obtemos uns parâmetros da célula refinados e umas intensidades integradas por cada linha hkl mais fiáveis que as iniciais (ver secção 2.37).

Neste trabalho, começamos por tentar obter os parâmetros da célula unitária utilizando o programa *DICVOL91* (ver secção 2.3.7.3.4).

5.6.2 PROCEDIMENTOS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para o desenvolvimento deste estudo, teria sido conveniente analisar uma liga monofásica de $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X), o que não foi possível. Assim, a maior parte das amostras observadas continham, no mínimo, para além da fase em questão, uma outra. A Fig. 1.63 apresenta, a título de exemplo, a microestrutura de uma das amostras analisadas (Nº 7), constituída por três fases: $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X), Cu_2Mg (Laves) e ccc-A2.

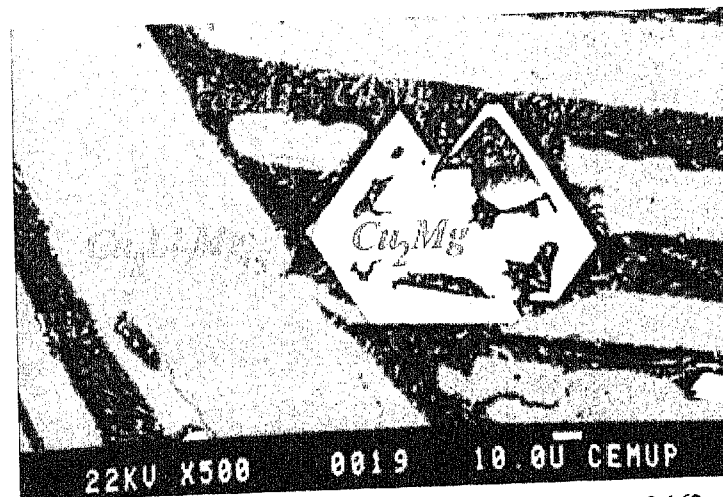


Figura 1.63 Microestrutura da liga com composição $x_{\text{Cu}} = 0.321$, $x_{\text{Li}} = 0.162$ e $x_{\text{Mg}} = 0.517$ (Ampliação 500x); a identificação das fases é apresentada na própria fotografia.

Após uma análise cuidada em MEV/EDS, para identificação das amostras em que a fase X era parte integrante das suas estruturas, procedeu-se ao respectivo estudo em DRX. A partir dos difractogramas obtidos, procedeu-se à identificação dos picos que não podiam ser indexados às outras fases que constituíam as amostras; a Tabela 1.7 apresenta as distâncias interplanares (d) não indexáveis a essas fases.

Por sua vez, a Tabela 1.8 apresenta:

- as distâncias interplanares utilizadas no cálculo;
- as distâncias interplanares observadas;
- os índices de Miller (hkl) correspondentes às reflexões da estrutura;
- o ângulo 2θ observado (para $\lambda = 1.79026 \text{ \AA}$, correspondente à expressão $\lambda = (2K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2})/3$, utilizada se o ânodo for de Co ($\lambda_{\alpha 1} = 1.78896$ e $\lambda_{\alpha 2} = 1.79285$) e se o monocromador não separar as duas riscas);
- os parâmetros, o volume, os desvios padrão obtidos para a célula unitária, por recurso ao programa *DICVOL91*, utilizando os valores médios das distâncias interplanares (d) apresentadas na Tabela 1.7;
- as figuras de mérito M e F (ver secção 2.3.7.3.5).

Tabela 1.7 Distâncias interplanares não atribuíveis às outras fases que constituem as amostras e, conseqüentemente, imputáveis à fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X)

<i>Identificação das amostras (ver Tabela 1.2)</i>									
Nº 8*	Nº 7*	Nº 6*	Nº 5*	Nº 16*	Nº 3**	Nº 25**	Nº 26**	Nº 5**	Nº 7**
4.5910	4.5910	4.5829	4.5709	4.5739	4.5293	4.5372	4.5392	4.5500	4.5244
4.3217	4.3298	4.3486	4.3208	4.3244	4.3075	4.3102	4.3155	4.3182	4.3216
3.8323	3.8101	3.8081	3.8067	3.7829	3.7768	3.7835	3.7883	3.7917	3.7646
3.2319	3.2061	3.2289		3.2153	3.2066	3.2153	3.2177	3.2182	3.2066
2.4836	2.5011	2.5068		2.4853	2.4960	2.4886	2.4545	2.4968	2.4940
2.3722	2.3488	2.3406	2.3433	2.3411	2.3379	2.3399	2.3431	2.3436	2.3379
2.2997	2.2575	2.2733	2.2759	2.2827		2.2923	2.2925	2.2792	2.2748
2.1323	2.1396	2.1323	2.1384	2.1386		2.0825	2.0821	2.0800	2.0792
2.0452	2.0417	2.0454	2.0385	2.0366	2.0337	2.0355	2.0365	2.0321	2.0334
1.9138	1.8971	1.9645		1.8929					
1.6945	1.6925	1.7054	1.7205	1.6682		1.7045	1.7193	1.7222	1.7208
1.5970	1.5973	1.6102	1.5971	1.6060		1.6099	1.6004		1.5969
1.3627	1.3611	1.3738	1.3627	1.3707					
1.3011	1.2908	1.3136	1.3151	1.3139					
1.1332	1.1340	1.1363	1.1387	1.1378					

* amostras observadas, após polimento, no difractómetro do Instituto Pedro Nunes de Coimbra (ver secção 2.3.5.1);

** amostras observadas, após redução a pó, no difractómetro da *Helsinki University of Technology* (ver secção 2.3.5.3).

Tabela 1.8 Índices de Miller, distâncias interplanares (calculadas e observadas), ângulo 2θ (valores calculados e observados), parâmetros e volume da célula unitária da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X). Os valores calculados foram obtidos por recurso ao programa *DICVOL91*, utilizando os valores médios das distâncias interplanares (d) apresentadas na Tabela 1.7

Índices de Miller			d_{obs}	d_{calc}	$d_{obs} - d_{calc}$	2θ	2θ
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	(observado)	(calculado)		(observado)	(calculado)
2	0	0	4.5590	4.5574	0.0016	22.65	22.65
0	0	1	4.3218	4.3409	-0.0191	23.91	23.80
2	1	0	3.7945	3.8041	-0.0096	27.29	27.22
1	2	0	3.2163	3.2299	-0.0136	32.32	32.18
3	0	1	2.4896	2.4892	0.0005	42.15	42.15
3	1	1	2.3448	2.3418	0.0030	44.88	44.95
3	2	0	2.2809	2.2813	-0.0004	46.21	46.21
1	0	2	2.1117	2.1114	0.0003	50.16	50.17
0	3	1	2.0379	2.0342	0.0037	52.11	52.21
2	2	2	1.7053	1.7044	0.0009	63.32	63.36
3	1	2		1.7111	-0.0058		63.09
0	4	1	1.6019	1.6047	-0.0028	67.95	67.81
1	5	0	1.3662	1.3660	0.0002	81.87	81.88
5	1	2		1.3683	-0.0021		81.72
3	0	3	1.3069	1.3064	0.0005	86.46	86.50
3	3	3	1.1360	1.1363	-0.0003	104.00	104.00

$$a = 9.1148 \pm 0.0155 \text{ \AA}, b = 6.9081 \pm 0.0116 \text{ \AA}, c = 4.3409 \pm 0.0068 \text{ \AA}, V = 273.33 \text{ \AA}^3$$

$$M(14) = 6.6, F(14) = 1.8 (0.0552, 140)$$

Os parâmetros obtidos para a célula unitária da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) são: $a = 9.1148 \pm 0.0155 \text{ \AA}$, $b = 6.9081 \pm 0.0116 \text{ \AA}$, $c = 4.3409 \pm 0.0068 \text{ \AA}$, correspondentes ao sistema ortorrômbico e, muito provavelmente, ao grupo espacial $P2_12_2$; no entanto, não se pode excluir a hipótese do grupo espacial ser $P2_12_12$.

Procedeu-se ainda à análise da amostra N° 6, previamente reduzida a pó ($< 300 \mu$), no difractómetro do Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de Coimbra (ver secção 2.3.5.4). Obtiveram-se dois espectros: um, para um tempo de aquisição de 180 min. e outro, mais detalhado, para um tempo de 900 min; a Fig. 1.64 apresenta o

difractograma obtido para este último tempo de aquisição, pondo-se em destaque as distâncias interplanares (d) obtidas para a fase X.

Na Tabela 1.9 apresentam-se:

- as distâncias interplanares utilizadas no cálculo;
- as distâncias interplanares observadas;
- os índices de Miller (hkl) correspondentes às reflexões da estrutura;
- o ângulo 2θ observado (para $\lambda_{\alpha 1} = 1.540598 \text{ \AA}$, se o ânodo for de Cu);
- os parâmetros, o volume, os desvios padrão obtidos para a célula unitária, igualmente por aplicação do programa *DICVOL91*, utilizando os parâmetros recolhidos do difractograma correspondente ao tempo de aquisição de 900 min.;
- as figuras de mérito M e F (ver secção 2.3.7.3.5).

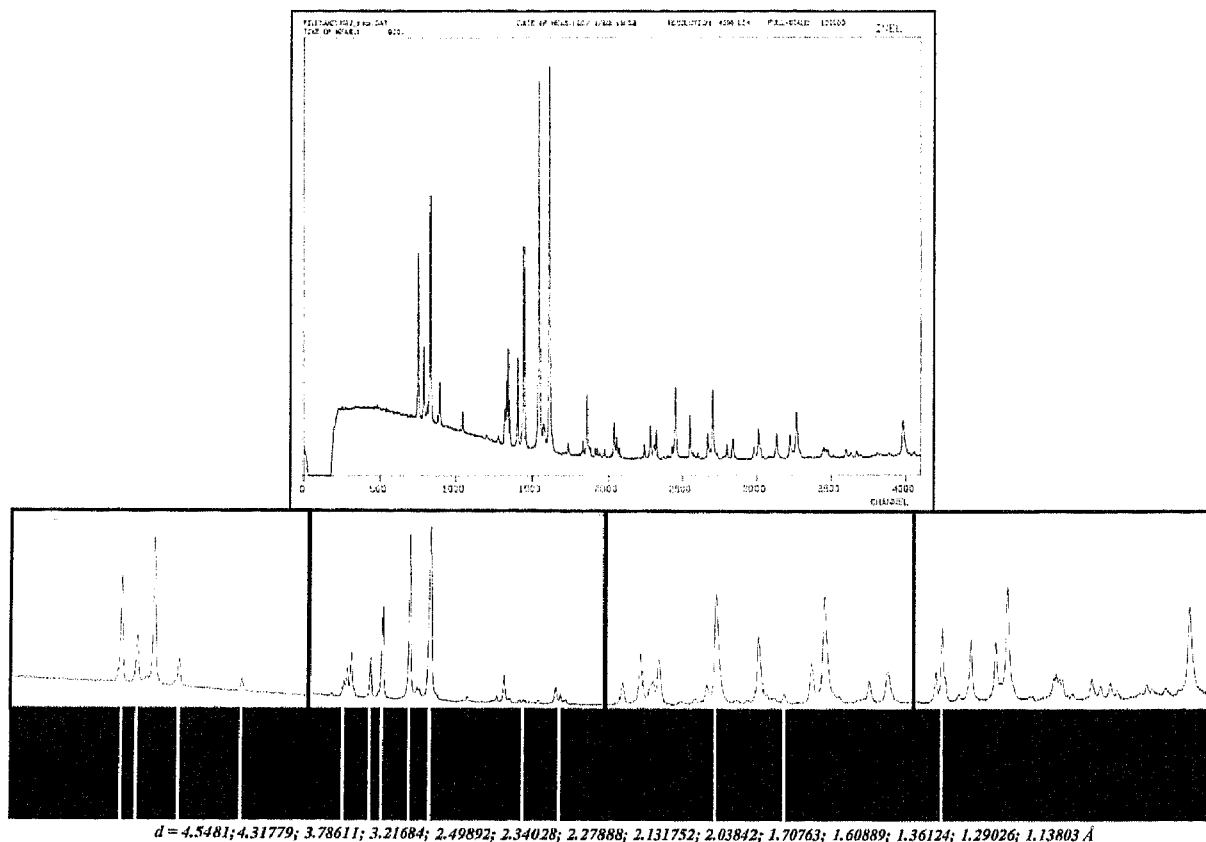


Figura 1.64 Difractograma obtido para a amostra N° 6, com um tempo de aquisição de 900min.: detalhes e distâncias interplanares correspondentes.

Tabela 1.9 Índices de Miller, distâncias interplanares (calculadas e observadas), ângulo 2θ (valores calculados e observados), parâmetros e volume da célula unitária da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X). Os valores calculados foram obtidos por recurso ao programa *DICVOL91*, utilizando os parâmetros recolhidos do difractograma correspondente ao tempo de aquisição de 900 min.

Índices de Miller			d_{obs} (observado)	d_{calc} (calculado)	$d_{obs} - d_{calc}$	2θ (observado)	2θ (calculado)
h	k	l					
2	0	0	4.5481	4.5477	0.0004	19.502	19.504
0	0	1	4.3178	4.3748	-0.0570	20.553	20.283
2	1	0	3.7861	3.7884	-0.0023	23.478	23.464
1	2	0	3.2168	3.2045	0.0123	27.710	27.818
3	0	1	2.4989	2.4919	0.0070	35.908	36.013
3	1	1	2.3403	2.3417	-0.0014	38.434	38.410
0	3	0	2.2789	2.2827	-0.0038	39.512	39.443
4	0	0		2.2738	0.0051		39.603
1	0	2	2.1318	2.1268	0.0050	42.365	42.470
1	1	2	2.0384	2.0311	0.0073	44.407	44.576
2	3	0		2.0401	-0.0017		44.367
0	4	0	1.7076	1.7120	-0.0044	53.629	53.479
2	2	2		1.7084	-0.0008		53.603
4	3	0	1.6089	1.6110	-0.0021	57.211	57.130
2	1	3	1.3612	1.3609	0.0003	68.929	68.945
1	5	1	1.2903	1.2938	-0.0035	73.310	73.081
2	4	2		1.2926	-0.0023		73.159
3	1	3		1.2906	-0.0003		73.290
2	2	3		1.2868	0.0035		73.540
5	2	2		1.2948	-0.0045		73.015
3	3	3	1.1380	1.1390	-0.0009	85.202	85.119
5	0	3		1.1378	0.0002		85.221

$$a = 9.0954 \pm 0.0333 \text{ \AA}, b = 6.8481 \pm 0.0318 \text{ \AA}, c = 4.3748 \pm 0.0139 \text{ \AA}, V = 272.49 \text{ \AA}^3$$

$$M(14) = 5.2, F(14) = 1.6 (0.0641, 139)$$

Os parâmetros obtidos para a célula unitária da fase em questão são: $a = 9.0954 \pm 0.0333 \text{ \AA}$, $b = 6.8481 \pm 0.0318 \text{ \AA}$, $c = 4.3748 \pm 0.0139 \text{ \AA}$, correspondentes ao sistema ortorrômbico e ao grupo espacial $P2_122$.

Por último, a Tabela 1.10 apresenta os resultados obtidos a partir da média das distâncias interplanares (d) apresentadas na Tabela 1.7 e de algumas reflexões relativas à amostra N° 6 apresentadas na mesma tabela, tendo por base a primeira simulação.

Tabela 1.10 Índices de Miller, distâncias interplanares (calculadas e observadas), ângulo 2θ (valores calculados e observados), parâmetros e volume da célula unitária da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X). Os valores foram obtidos, por recurso ao programa *DICVOL91*, a partir da média das distâncias interplanares (d) apresentadas na Tabela 1.7 e de algumas reflexões relativas à amostra N° 6 apresentadas na mesma tabela, tendo por base a primeira simulação

Índices de Miller			d_{obs}	d_{calc}	$d_{obs} - d_{calc}$	2θ	2θ
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	(observado)	(calculado)		(observado)	(calculado)
2	0	0	4.5590	4.5577	0.0013	22.646	22.653
0	0	1	4.3486	4.3419	0.0067	23.758	23.795
2	1	0	3.8081	3.8039	0.0042	27.190	27.221
1	2	0	3.2289	3.2289	0.0000	32.189	32.190
3	0	1	2.4896	2.4894	0.0002	42.145	42.148
3	1	1	2.3406	2.3419	- 0.0013	44.969	44.943
4	0	0	2.2809	2.2788	0.0021	46.214	46.258
3	2	0		2.2810	- 0.0001		46.212
1	0	2	2.1117	2.1119	- 0.0002	50.161	50.156
0	3	1	2.0379	2.0337	0.0042	52.111	52.227
3	1	2	1.7053	1.7113	- 0.0060	63.324	63.076
2	2	2		1.7045	0.0008		63.358
0	4	1	1.6019	1.6042	- 0.0023	67.945	67.834
1	5	0	1.3662	1.3655	0.0007	81.869	81.920
5	1	2		1.3684	- 0.0022		81.708
3	0	3	1.3069	1.3067	0.0003	86.460	86.480
3	3	3	1.1363	1.1363	- 0.0003	103.953	103.949

$a = 9.1154 \pm 0.0048 \text{ \AA}$, $b = 6.9055 \pm 0.0049 \text{ \AA}$, $c = 4.3419 \pm 0.0014 \text{ \AA}$, $V = 273.31 \text{ \AA}^3$

$M(14) = 10.0$, $F(14) = 3.1 (0.0319, 140)$

Os parâmetros obtidos para a célula unitária da fase X são: $a = 9.1154 \pm 0.0048 \text{ \AA}$, $b = 6.9055 \pm 0.0049 \text{ \AA}$, $c = 4.3419 \pm 0.0014 \text{ \AA}$ correspondentes ao sistema ortorrômbico e,

muito provavelmente, ao grupo espacial $P2_122$; contudo, não se pode pôr de parte a hipótese do grupo espacial ser $P2_12_12$.

5.6.3 CONCLUSÕES

- Os resultados obtidos nas três simulações variam nos intervalos $a \in [9.0954, 9.1154]$, $b \in [6.8481, 6.9055]$ e $c \in [4.3409, 4.3748]$, a menos das incertezas absolutas para cada valor. Para a primeira e terceira simulações, obtivemos, como mais provável, o grupo espacial $P2_122$, não podendo desprezar a hipótese de ser $P2_12_12$. Na segunda análise, obtivemos uma única hipótese para o grupo espacial: $P2_122$. Assim, apoiando-nos no facto da última simulação apresentar figuras de mérito M e F mais fiáveis, concluímos que os melhores valores para os parâmetros da célula unitária da fase $Cu_8Li_2Mg_{15}$ (X) são $a = 9.1154 \pm 0.0048 \text{ \AA}$, $b = 6.9055 \pm 0.0049 \text{ \AA}$, $c = 4.3419 \pm 0.0014 \text{ \AA}$, correspondentes ao sistema ortorrômbico. Face aos resultados obtidos nos três estudos, concluímos que o grupo espacial será $P2_122$.
- Os parâmetros agora obtidos são, tal como esperado (ver secção 5.6.1), bastante diferentes dos determinados por Kripyakevich e Mel'nik [71Kri] ($a = 5.24 \text{ \AA}$, $b = 8.99 \text{ \AA}$, $c = 54.33 \text{ \AA}$).

Capítulo 6

6. ESTUDO DO SISTEMA Al-Li-Cu-Mg

6.1 INTRODUÇÃO

Apesar do interesse industrial de algumas ligas do sistema Al-Li-Cu-Mg [90Fri], os dados relativos ao diagrama de fases são ainda escassos [69Sha], [88Dor] e [94Rok].

Shamrai e Fridlyander [69Sha] estudaram três secções verticais do diagrama de fases, para fracções atómicas de Al de 0.50, 0.70 e 0.80, tendo definido as superfícies de *liquidus* relativas ao domínio Al – Al₂CuMg (s) – Al₂CuLi (T₁). O sistema foi considerado do tipo eutético, tendo sido estabelecida a temperatura de 778 K ± 10 K para a ocorrência dessa reacção eutética.

Dorward [88Dor] desenvolveu estudos, em microscopia óptica e DRX, sobre ligas de alumínio com composições 2.0 – 2.7% Li, 0.5 – 2.8% Cu e 1.5% Mg, após tratamentos térmicos na gama de temperaturas 773 – 873 K; em todas as ligas foi identificada uma fase como sendo Al₆CuLi₃ (T₂).

Por sua vez, Rokhlin *et al.* [94Rok] estudaram, a 673 K e por recurso a MEV/EDS e DRX, as secções do tetraedro relativo ao sistema Al-Li-Cu-Mg, correspondentes a teores de Cu de 1.5 % e 2.8 % (ver Fig. 1.1 a) e b)).

De acordo com os dados sobre os diagramas ternários Al-Li-Cu [56Har] e [91Che], Al-Li-Mg [73Dri] e [90Goc], e Al-Cu-Mg [77Pha], as relações entre as fases no sistema Al-Li-Cu-Mg podem ser mais complexas que as apresentadas em [69Sha] e [88Dor]. Estes sistemas ternários e o binário Al-Li [89Che] e [94Sau] já foram estudados com alguma profundidade na zona mais rica em Al. Entretanto, de realçar que o aumento do teor de Li induz grandes dificuldades em termos experimentais pelo que os resultados obtidos não se afiguram muito fiáveis e daí as discrepâncias entre os resultados apresentados por diferentes investigadores. Assim, a fase Al₂LiMg é identificada por diferentes autores como Al₃Li₅Mg₂, Al₉Li₅Mg₂ ou Al₆Li₄Mg₃ [90Goe]; por outro lado, ainda estão a ser desenvolvidos estudos visando a determinação da estrutura da fase T₂ [88Vec] e [91Che].

No presente trabalho, procedeu-se ao estudo em MEV/EDS (ver secção 6.3), para duas temperaturas distintas, de amostras cujas composições correspondem a duas secções do

tetraedro:

- uma para 2.8% Cu ($x_{Cu} \cong 0.011$; ver Tabela 1.1), à temperatura de 773 K;
- a outra para 9.9 % Cu ($x_{Cu} \cong 0.042$), à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos foram comparados com os de Rokhlin *et al.* [94Rok].

Por último, e tendo unicamente por objectivo a obtenção de informações qualitativas sobre o comportamento das amostras com o aumento da temperatura, foram efectuados alguns ensaios de ATD (ver secção 6.4).

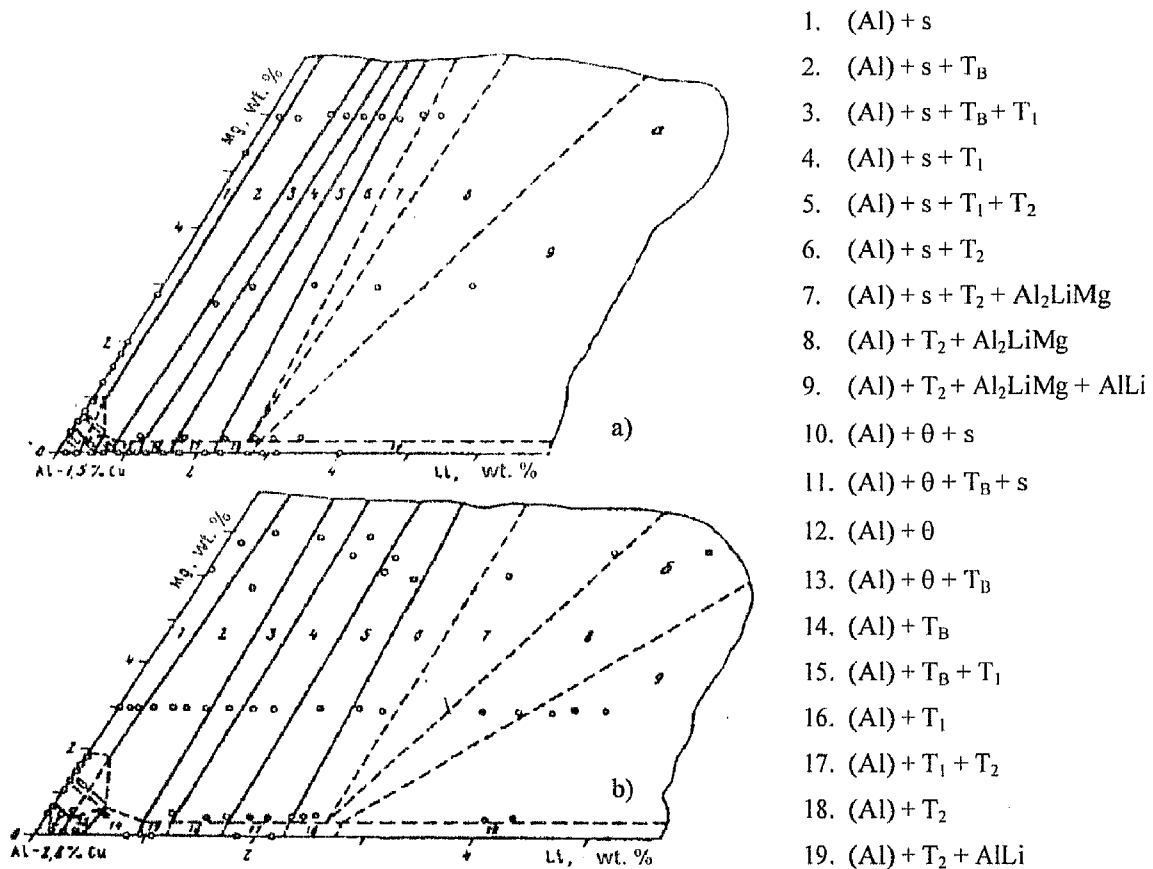


Figura 1.1 Secções isotérmicas, para T = 673 K, do tetraedro relativo ao sistema Al-Li-Cu-Mg [94Rok] para teores de Cu iguais a:

- a) 1.5% Cu;
 b) 2.8% Cu.

6.2 ELABORAÇÃO, ANÁLISE QUANTITATIVA E TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

6.2.1 ELABORAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS

As ligas utilizadas no estudo do sistema Al-Li-Cu-Mg foram igualmente preparadas no *Baikov Institut of Metallurgy de Moscovo*.

A elaboração das ligas (ver Tabela 1.1) processou-se em moldes semelhantes aos utilizados na preparação das ligas do sistema Cu-Li-Mg (ver secção 5.2.1). Começou-se por fundir o Al (com um grau de pureza de 99.99%), seguindo-se a adição do Cu, Mg e Li. O Cu e o Mg foram adicionados sob a forma de uma liga Al-Cu (50% Cu) e de pequenos pedaços de metal quimicamente puro (99.96%), respectivamente. A adição de Li verificou-se sob a forma de uma liga Al-Li (3% Li), nos casos em que o teor de Li das ligas não ultrapassava os 2.5%; para ligas com teores superiores, recorreu-se à adição de metal de elevada pureza (99.80% Li).

Após fusão, as ligas foram igualmente vazadas num molde cilíndrico (ϕ 16 mm), onde arrefeceram. As amostras foram posteriormente prensadas (em prensa hidráulica de 160 ton.) a temperaturas que oscilaram entre os 573 K e os 623 K, tendo-se registado uma redução de espessura da ordem dos 50%.

As ligas foram analisadas por espectrofotometria de absorção atómica no próprio *Baikov Institut e Helsinki Institut of Technology*; os resultados das análises apresentam uma incerteza de ~5 %.

6.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS

Um pouco no seguimento dos trabalhos de Rokhlin *et al.* [94Rok], as amostras Nº 1 a Nº 8 (ver Tabela 1.1) foram submetidas a um recozimento de homogeneização a 773 K durante 100 h, seguindo-se o seu arrefecimento rápido por imersão em água. As amostras estavam contidas em ampolas de sílica em que se tinha estabelecido o vácuo; procedendo-se em seguida ao seu enchimento com argon, a uma pressão da ordem das 0.5 atm. e, finalmente, à selagem das ampolas.

6.3 ENSAIOS DE MEV/EDS

Todas as amostras foram estudadas em MEV/EDS. Tal como no estudo das amostras do sistema Cu-Li-Mg (ver secção 5.3.1), o teor de Li foi calculado por diferença. Entretanto, dever-se-á referir que, em consequência da dificuldade de estabilizar correctamente as condições do feixe de electrões numa ou duas sessões de microscopia, resolvemos não considerar a contribuição do Li e apresentar apenas as relações estequiométricas entre os outros componentes (ver Tabela 1.1).

Nas Figuras 1.2 a 1.16 são apresentadas as microestruturas resultantes da observação das amostras em MEV/EDS.

Tabela 1.1 Resultados das observações em MEV/EDS relativamente às fases em equilíbrio em amostras do sistema Al-Li-Cu-Mg, no estado bruto de vazamento ou arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a 773 K

Identificação das amostras	Composição química das amostras				Fases em equilíbrio
	x_{Al}	x_{Li}	x_{Cu}	x_{Mg}	
Nº 1 *	0.863	0.059	0.011	0.067	(Al), Al ₂ CuMg (s)
Nº 2 *	0.920	0.000	0.013	0.067	(Al), Al ₂ CuMg (s)
Nº 3 *	0.732	0.201	0.011	0.056	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg, ?
Nº 4 *	0.988	0.000	0.012	0.000	(Al)
Nº 5 *	0.881	0.075	0.012	0.032	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg
Nº 6 *	0.982	0.000	0.012	0.006	(Al)
Nº 7 *	0.837	0.148	0.010	0.005	(Al), Al ₆ Cu (Al ₆ CuLi ₃ (T ₂)?), Al ₅₀ Cu ₅ Mg
Nº 8 *	0.894	0.095	0.011	0.000	(Al), Al ₆ Cu (Al ₆ CuLi ₃ (T ₂)?)
Nº 9	0.935	0.000	0.044	0.021	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg, Al ₂ Cu (θ)
Nº 10	0.923	0.010	0.044	0.023	(Al), Al ₅₀ Cu ₅ Mg
Nº 11	0.914	0.028	0.044	0.014	(Al), Al ₂ Cu (θ)
Nº 12	0.900	0.039	0.043	0.018	(Al), Al ₂ Cu (θ)
Nº 13	0.870	0.066	0.043	0.021	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg
Nº 14	0.834	0.107	0.041	0.018	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg, Al ₄₂ Cu ₁₂ Mg
Nº 15	0.756	0.195	0.038	0.011	(Al), Al ₅₀ Cu ₅ Mg, ?
Nº 16	0.744	0.206	0.037	0.013	(Al), Al ₅₀ Cu ₅ Mg, ?
Nº 17	0.907	0.072	0.008	0.013	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg
Nº 18	0.899	0.088	0.005	0.008	(Al), Al ₇ Cu ₂ Mg

* - amostras tratadas termicamente a 773 K (ver secção 6.2.2).

Nota: Tal como já referido, só são apresentadas as relações estequiométricas entre o Al, Cu e Mg.

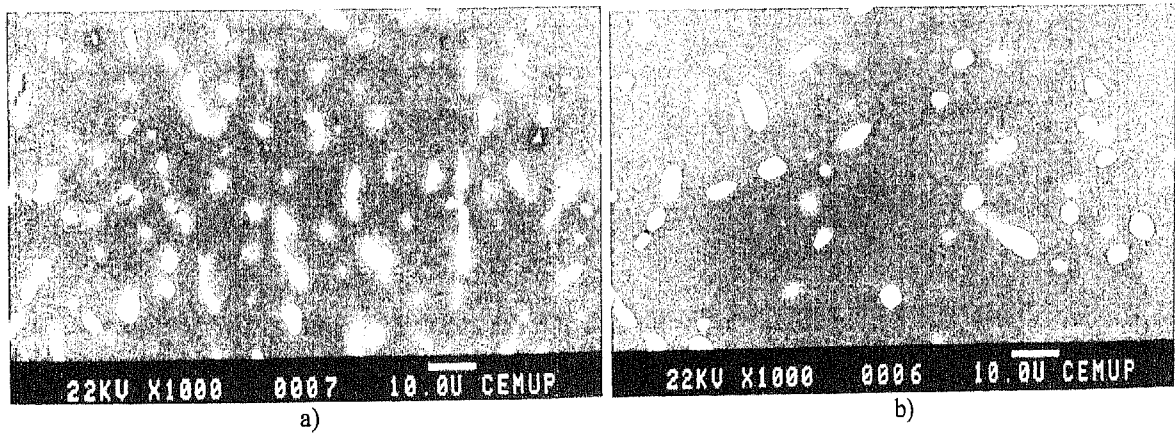


Figura 1.2 Microestruturas das ligas com composições:

a) $x_{Al} = 0.863$, $x_{Li} = 0.059$, $x_{Cu} = 0.011$ e $x_{Mg} = 0.067$;

b) $x_{Al} = 0.920$, $x_{Li} = 0.000$, $x_{Cu} = 0.013$ e $x_{Mg} = 0.067$.

Em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_2CuMg e as mais escuras à fase (Al). (Ampliação 1000x).

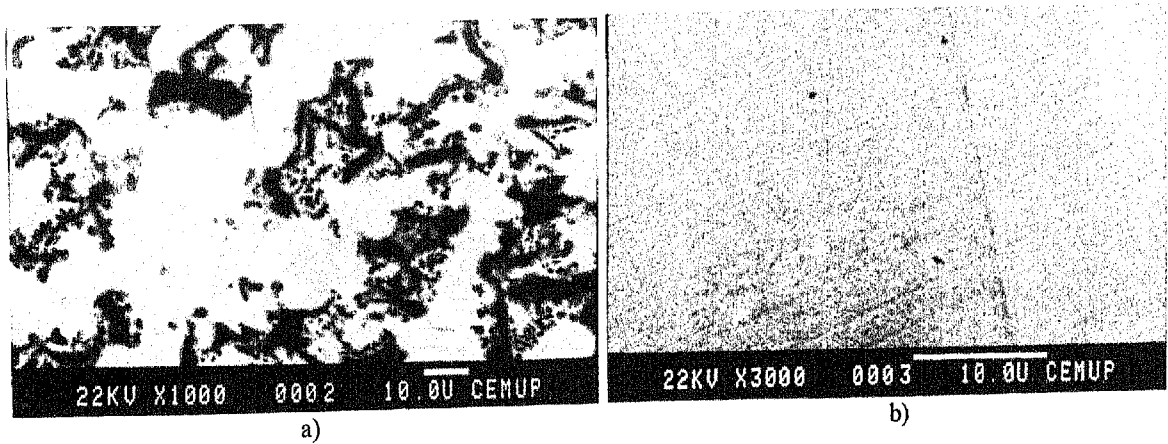


Figura 1.3 Microestruturas das ligas com composições:

a) $x_{Al} = 0.732$, $x_{Li} = 0.201$, $x_{Cu} = 0.011$ e $x_{Mg} = 0.056$ (Ampliação 1000x); as zonas mais claras são relativas à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al). A imagem indicia a existência de uma outra fase que terá sido arrancada durante o polimento;

b) $x_{Al} = 0.988$, $x_{Li} = 0.000$, $x_{Cu} = 0.012$ e $x_{Mg} = 0.000$ (Ampliação 3000x); aparentemente, estrutura monofásica de (Al). Observam-se três pequenos "pontos brancos" que poderão corresponder a uma fase que, pelas suas dimensões, não foi possível analisar.

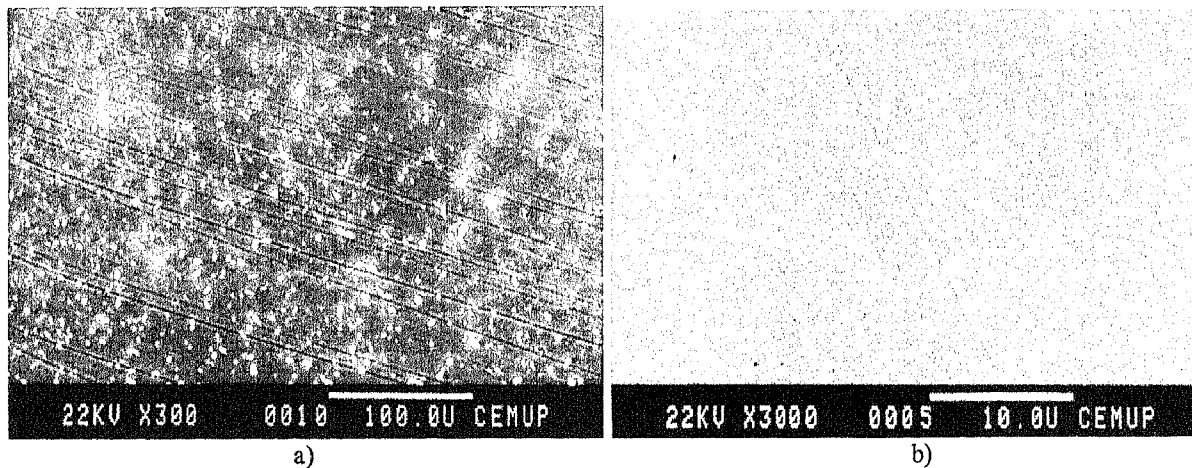


Figura 1.4 Microestruturas das ligas com composições:

- a) $x_{Al} = 0.881$, $x_{Li} = 0.075$, $x_{Cu} = 0.012$ e $x_{Mg} = 0.032$ (Ampliação 300x); as zonas mais claras são relativas à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al);
- b) $x_{Al} = 0.982$, $x_{Li} = 0.000$, $x_{Cu} = 0.012$ e $x_{Mg} = 0.006$ (Ampliação 3000x); estrutura monofásica de (Al).

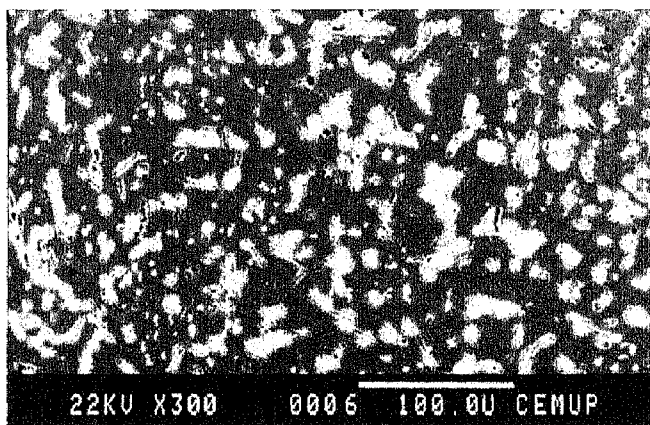


Figura 1.5 Microestrutura da liga com composição: $x_{Al} = 0.837$, $x_{Li} = 0.148$, $x_{Cu} = 0.010$ e $x_{Mg} = 0.005$ (Ampliação 300x); as zonas mais claras são relativas à fase Al_6Cu ($Al_6CuLi_3?$), as de tonalidade intermédia à fase $Al_{50}Cu_5Mg$ e as mais escuras à fase (Al).

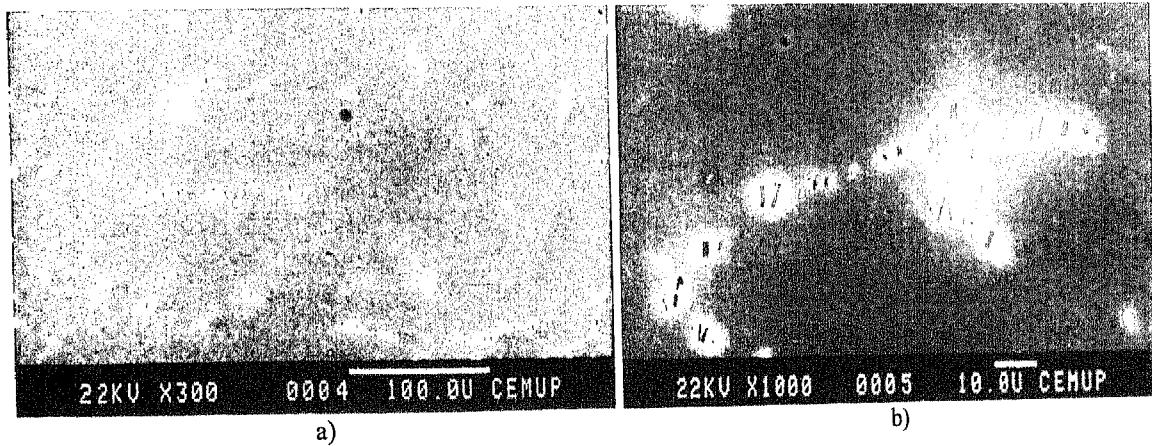


Figura 1.6 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.894$, $x_{Li} = 0.095$, $x_{Cu} = 0.011$ e $x_{Mg} = 0.000$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 1000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_6Cu (Al_6CuLi_3 ?) e as mais escuras à fase (Al).

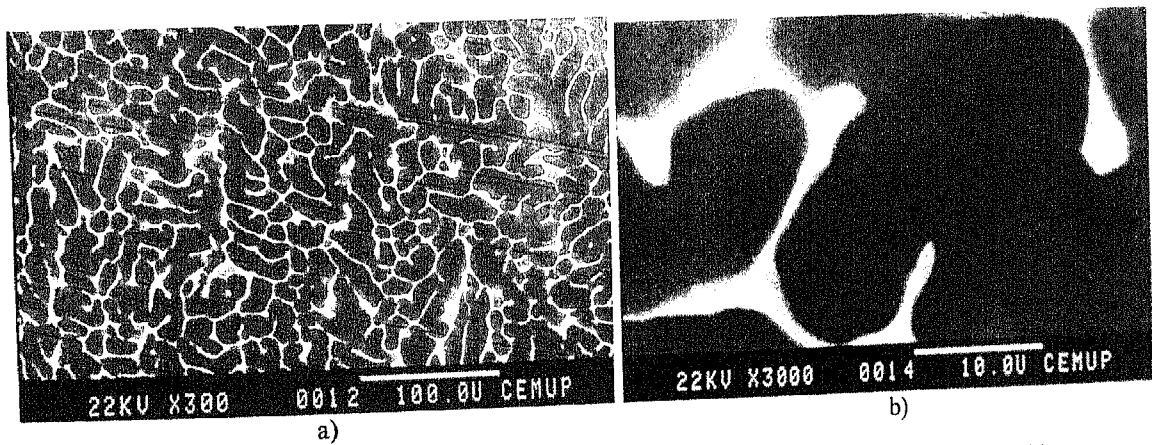


Figura 1.7 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.935$, $x_{Li} = 0.000$, $x_{Cu} = 0.044$ e $x_{Mg} = 0.021$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 3000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_2Cu , as de tonalidade intermédia à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al).

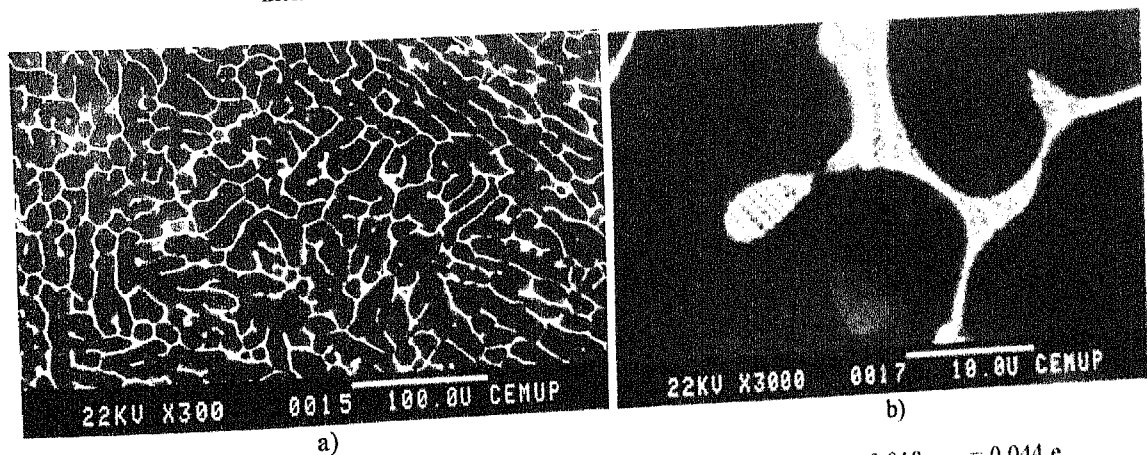


Figura 1.8 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.923$, $x_{Li} = 0.010$, $x_{Cu} = 0.044$ e $x_{Mg} = 0.023$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 3000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase $Al_{30}Cu_5Mg$ e as mais escuras à fase (Al).

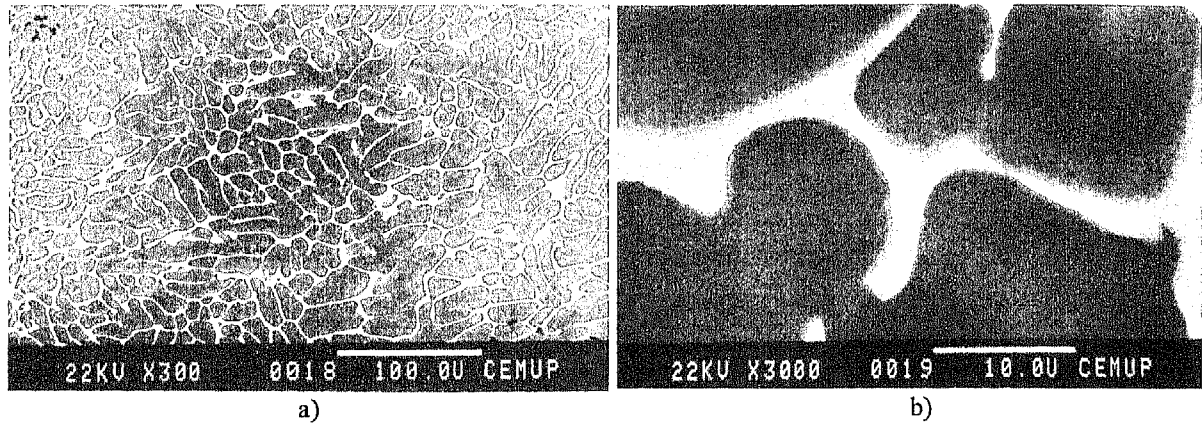


Figura 1.9 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.914$, $x_{Li} = 0.028$, $x_{Cu} = 0.044$ e $x_{Mg} = 0.014$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 3000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_2Cu e as mais escuras à fase (Al).

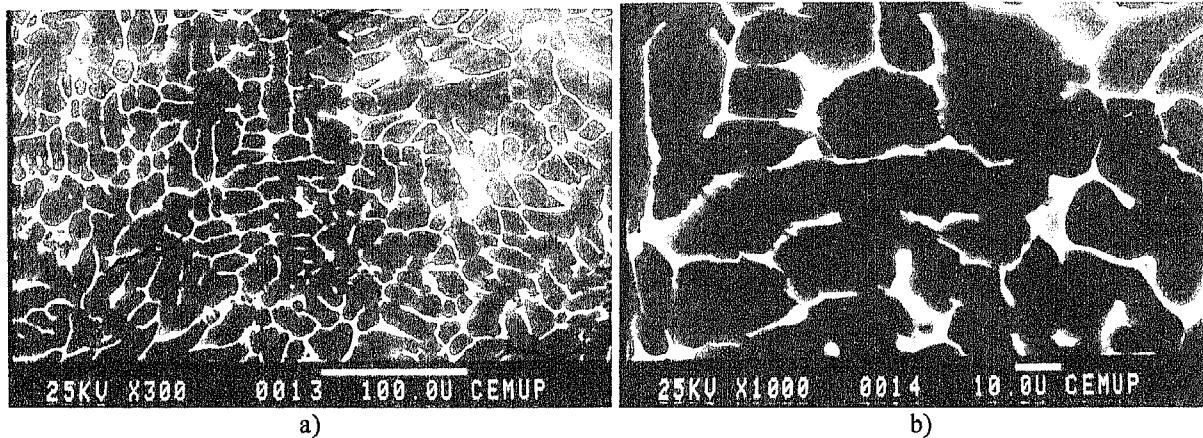


Figura 1.10 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.900$, $x_{Li} = 0.039$, $x_{Cu} = 0.043$ e $x_{Mg} = 0.018$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 1000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_2Cu e as mais escuras à fase (Al).

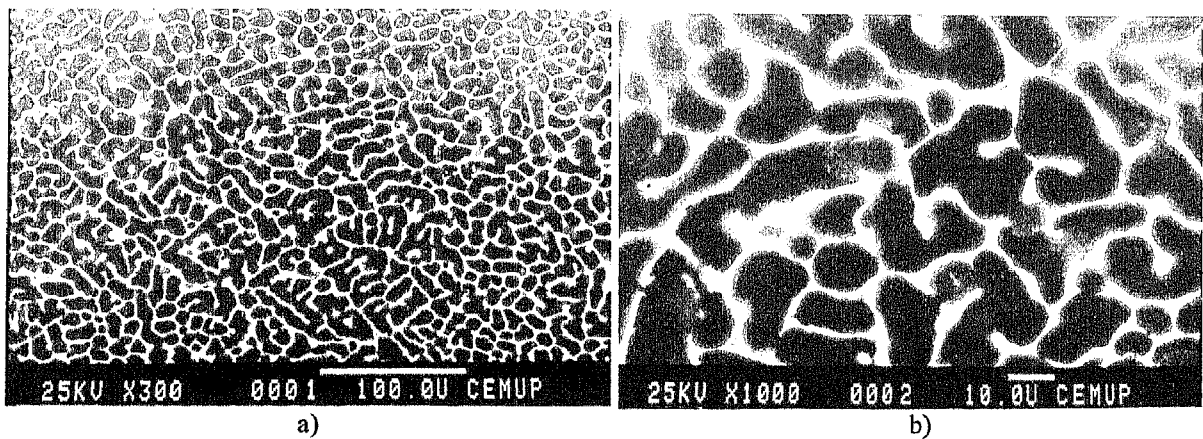


Figura 1.11 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.870$, $x_{Li} = 0.066$, $x_{Cu} = 0.043$ e $x_{Mg} = 0.021$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 1000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al).

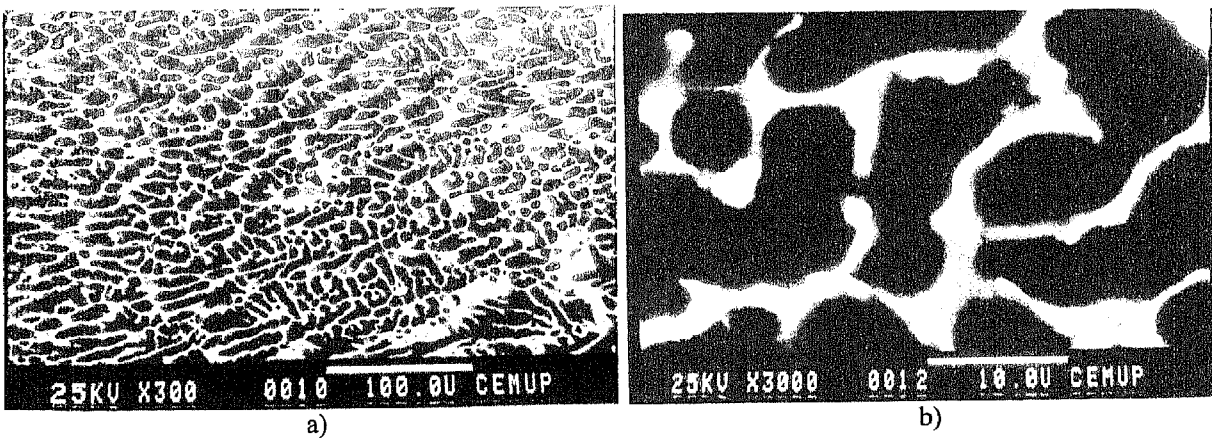


Figura 1.12 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.834$, $x_{Li} = 0.107$, $x_{Cu} = 0.041$ e $x_{Mg} = 0.018$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 3000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase $Al_{42}Cu_{12}Mg$, as de tonalidade intermédia à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al).

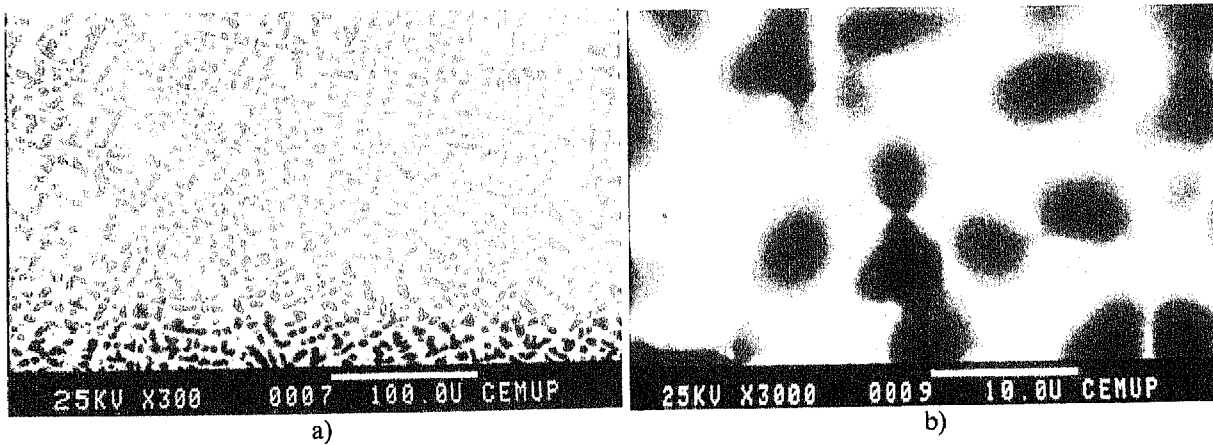


Figura 1.13 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.756$, $x_{Li} = 0.195$, $x_{Cu} = 0.038$ e $x_{Mg} = 0.011$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 3000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase $Al_{50}Cu_5Mg$ e as mais escuras à fase (Al).

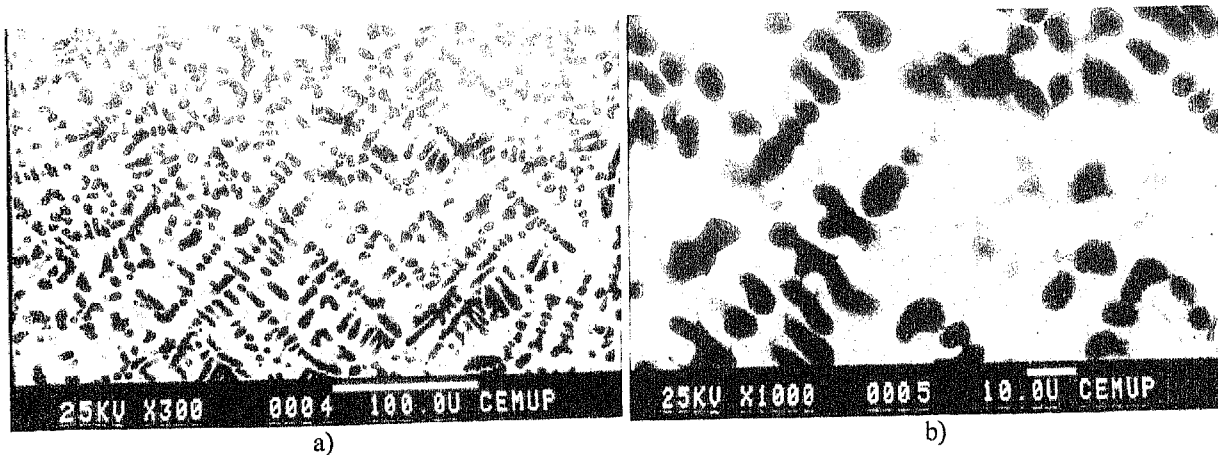


Figura 1.14 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.744$, $x_{Li} = 0.206$, $x_{Cu} = 0.037$ e $x_{Mg} = 0.013$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 1000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase $Al_{50}Cu_5Mg$ e as mais escuras à fase (Al).

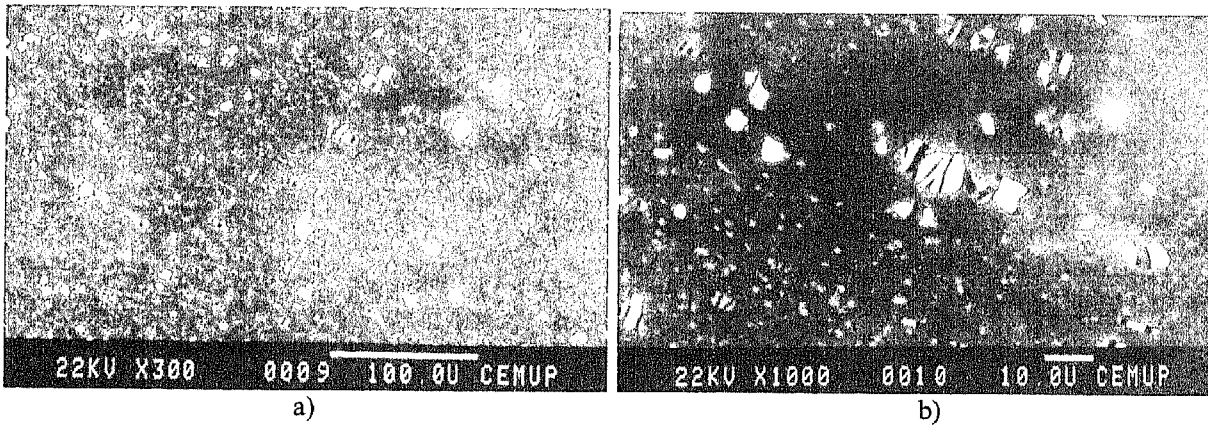


Figura 1.15 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.907$, $x_{Li} = 0.072$, $x_{Cu} = 0.008$ e $x_{Mg} = 0.013$: a) (Ampliação 300x); b) (Ampliação 1000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al).

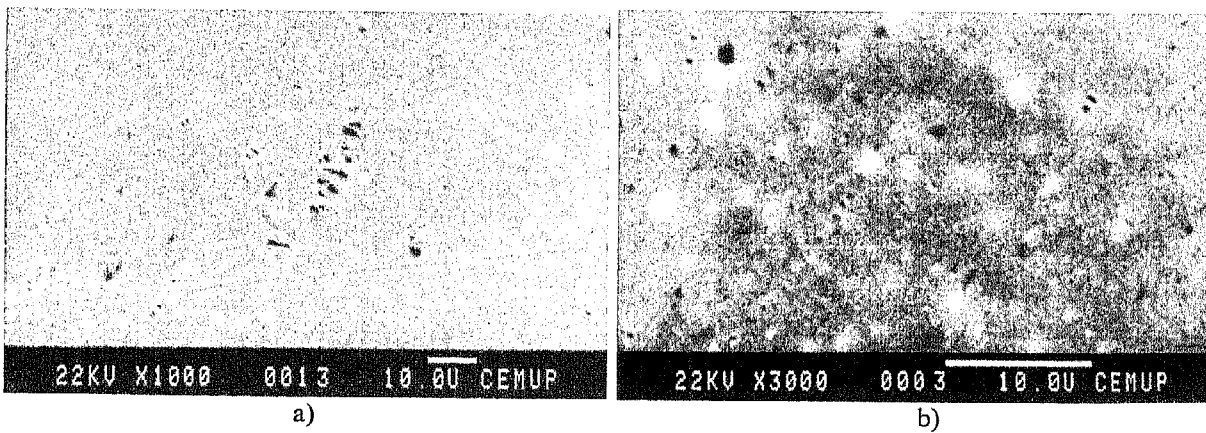


Figura 1.16 Microestrutura da liga com composição $x_{Al} = 0.899$, $x_{Li} = 0.088$, $x_{Cu} = 0.005$ e $x_{Mg} = 0.008$: a) (Ampliação 1000x); b) (Ampliação 3000x); em ambas as fotografias, as zonas mais claras são relativas à fase Al_7Cu_2Mg e as mais escuras à fase (Al).

6.3.1 CONCLUSÕES

- A impossibilidade de determinar, se bem que por diferença, o teor de Li das diferentes fases detectadas, vem condicionar a análise comparativa entre os resultados obtidos e os já publicados, nomeadamente os de Rokhlin *et al.* [94Rok].

No entanto, apesar dos resultados apresentados na Fig. 1.1 serem relativos a 673 K e as amostras agora estudadas terem sido recozidas a 773 K, podemos concluir que:

- a amostra N° 1 pertence à região 4 da Fig. 1.1 b), região essa caracterizada pelo equilíbrio das fases (Al), Al_2CuMg (s) e Al_2CuLi (T_1). Segundo os resultados obtidos para esta amostra (ver Tabela 1.1), as fases em equilíbrio, a 773 K, são (Al) e Al_2CuMg (s). No entanto, da observação da Fig. 1.2 a) levantam-se algumas dúvidas relativamente à presença de uma terceira fase que, devido às suas dimensões, se torna difícil de analisar sem a interferência das outras fases. Por outro lado, atendendo à diferença entre as temperaturas das observações, poder-se-á apontar para a ocorrência de uma reacção entre os 673 K e os 773 K que justifique a diferença registada.
- a amostra N° 2 pertence à região 1 da Fig. 1.1 b), região essa correspondente ao domínio bifásico (Al) – Al_2CuMg (s). Da análise da Tabela 1.1, constata-se que, para esta amostra, as fases em equilíbrio, a 773 K, são (Al) e Al_2CuMg (s), o que está de acordo com os resultados obtidos por Rokhlin *et al.* [94Rok].
- a amostra N° 4 pertence à região 12 da Fig. 1.1 b), região essa caracterizada pelo equilíbrio das fases (Al) e Al_2Cu (θ). Da observação da Fig. 1.2 b) levantam-se algumas dúvidas relativamente à presença de uma terceira fase que, tal como no caso da amostra N° 1, se torna difícil de analisar sem a interferência das outras fases; esse microconstituente poderá ser ainda a fase Al_2Cu (θ).
- a amostra N° 5 pertence à região 5 da Fig. 1.1 b), região essa correspondente ao domínio tetrafásico (Al) – Al_2CuMg (s) – Al_2CuLi (T_1) – Al_6CuLi_3 (T_2). Da análise da Tabela 1.1, verifica-se que, para esta amostra, as fases em equilíbrio, a 773 K, são (Al) e $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Mg}$. Por outro lado, da observação da Fig. 1.4 a), ficamos com a impressão de que não existem mais de duas fases. No entanto, como as temperaturas das observações são diferentes, poder-se-á apontar, tal como para o caso da amostra N° 1, para a ocorrência de uma reacção entre os 673 K e os 773 K que justifique esta diferença.
- a amostra N° 6 pertence, tal como a N° 4, à região 12 da Fig. 1.1 b), região essa caracterizada pelo equilíbrio das fases (Al) e Al_2Cu (θ). Porém, da observação

da Fig. 1.4 a), levantam-se algumas dúvidas relativamente à presença de uma outra fase, para além de (Al).

- a amostra Nº 7 pertence à região 19 da Fig. 1.1 b), região essa correspondente ao domínio trifásico (Al) – Al_6CuLi_3 (T_2) – AlLi . Das observações em MEV/EDS identificaram-se as fases (Al), Al_6Cu (Al_6CuLi_3 (T_2)?) e $\text{Al}_{50}\text{Cu}_5\text{Mg}$. A menos de uma fase, para a qual se levantam algumas dúvidas relativamente à sua composição, os resultados são concordantes com os de Rokhlin *et al.* [94Rok] (ver Fig. 1.1 b)). Entretanto, tal como para outras amostras, não será de excluir a hipótese de ocorrência de uma reacção entre os 673 K e os 773 K que permita justificar as diferenças observadas.
- a amostra Nº 8 pertence à região 18 da Fig. 1.1 b), região essa caracterizada pelo equilíbrio das fases (Al) e Al_6CuLi_3 (T_2). Da análise da Tabela 1.1, verifica-se que, para esta amostra, as fases em equilíbrio, a 773 K, são (Al) e Al_6Cu (Al_6CuLi_3 (T_2)?), o que está de acordo com os resultados da Fig. 1 b).
- As estequiometrias das fases referidas na Tabela 1.1 carecem todas de confirmação, pelo que se impõe um aprofundamento do estudo desenvolvido, complementando-o eventualmente com análises de DRX a altas temperaturas.

6.4 ENSAIOS DE ATD

Tal como já referido (ver secção 6.1), foram levadas a cabo algumas experiências de ATD, com amostras do sistema Al-Li-Cu-Mg, no aparelho *TA Instruments* (ver secção 2.1.4.1). De realçar que se tratam ainda de experiências preliminares que permitem obter unicamente informações qualitativas relativamente ao comportamento de cada amostra com o aumento de temperatura; a Tabela 1.2 e as Figuras 1.17 a 1.21 apresentam os resultados obtidos nas experiências de ATD.

Tabela 1.2 Resultados dos ensaios de ATD com amostras do sistema Al-Li-Cu-Mg, no estado bruto de vazamento ou arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a 773 K

Identificação das amostras	Composição química das amostras				Temperaturas de transformação (K)
	x_{Al}	x_{Li}	x_{Cu}	x_{Mg}	
Nº 1 *	0.863	0.059	0.011	0.067	788, 982
Nº 2 *	0.920	0.000	0.013	0.067	778, 894
Nº 3 *	0.732	0.201	0.011	0.056	584, 991, 1180, 1182, 1213, 1235
Nº 4 *	0.988	0.000	0.012	0.000	926
Nº 5 *	0.881	0.075	0.012	0.032	801, 890, 907
Nº 6 *	0.982	0.000	0.012	0.006	925
Nº 7 *	0.837	0.148	0.010	0.005	838, 845, 908
Nº 8 *	0.894	0.095	0.011	0.000	922
Nº 9	0.935	0.000	0.044	0.021	778, 794, 898
Nº 10	0.923	0.010	0.044	0.023	776, 904
Nº 11	0.914	0.028	0.044	0.014	774, 779, 792, 904
Nº 12	0.900	0.039	0.043	0.018	775, 779, 785, 903
Nº 13	0.870	0.066	0.043	0.021	778, 789, 809, 894
Nº 14	0.834	0.107	0.041	0.018	403, 491, 583, 802, 886
Nº 15	0.756	0.195	0.038	0.011	805, 836, 874
Nº 16	0.744	0.206	0.037	0.013	835, 876
Nº 17	0.907	0.072	0.008	0.013	921
Nº 18	0.899	0.088	0.005	0.008	923

* - amostras tratadas termicamente a 773 K (ver secção 6.2.2).

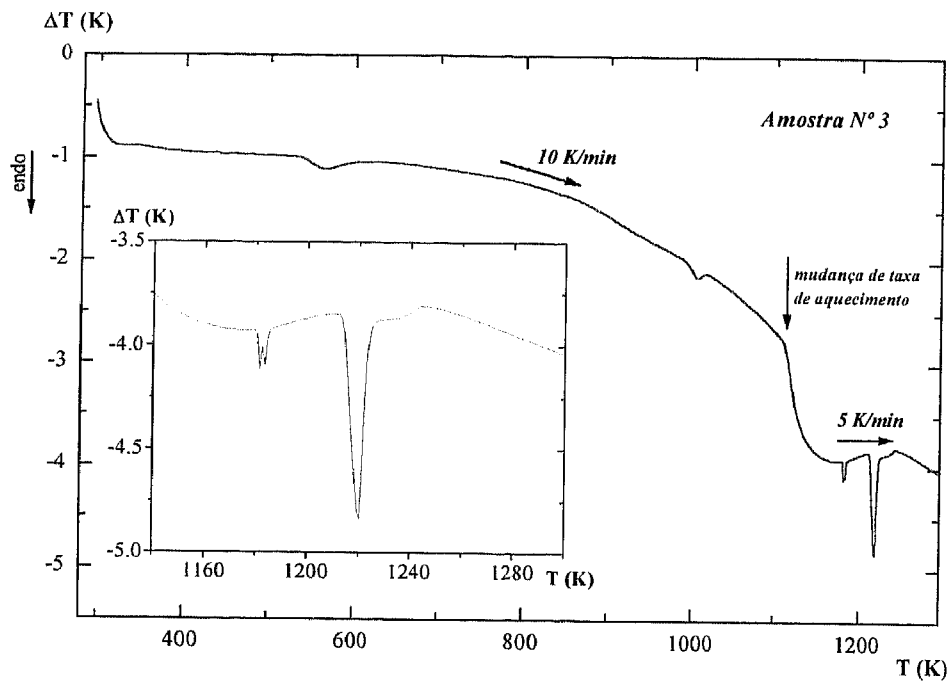


Figura 1.17 Excerto da curva de ATD obtida no ensaio da amostra N° 3, para uma taxa de aquecimento de 10 K /min (até 1100 K) e de 5 K /min (1100 K – 1300 K); inserção de detalhe da curva relativa à gama de temperaturas 1140 – 1300 K.

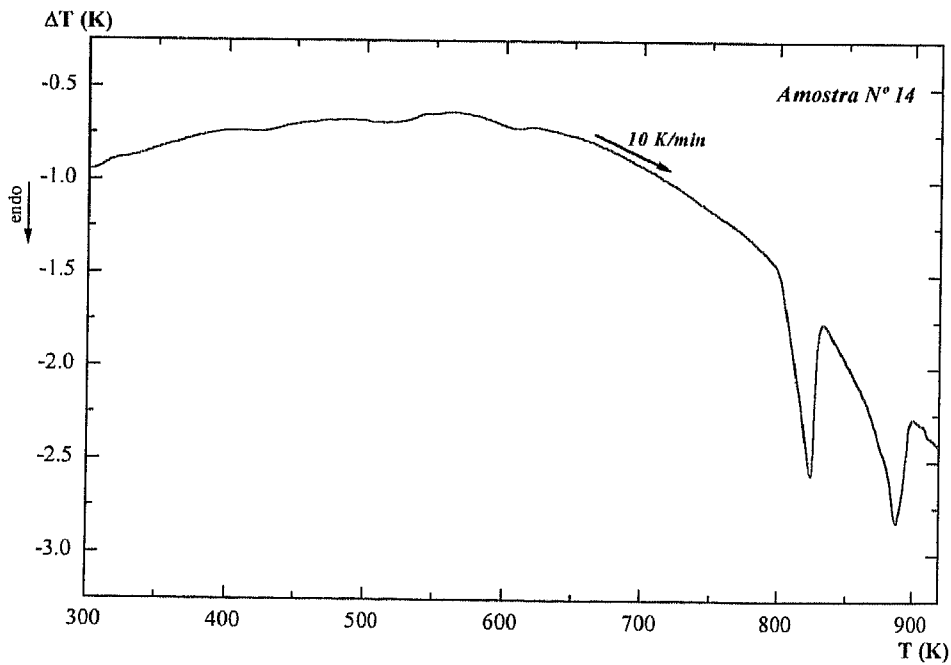


Figura 1.18 Excerto da curva de ATD obtida no ensaio da amostra N°14, para uma taxa de aquecimento de 10 K /min.

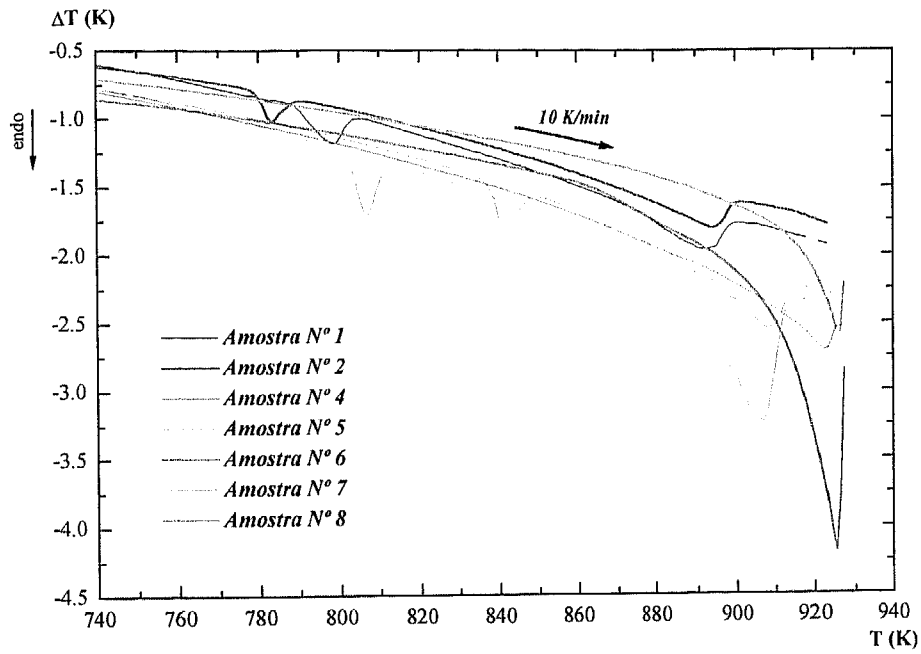


Figura 1.19 Excertos das curvas de ATD obtidas nos ensaios das amostras N°1, N° 2, N° 4, N° 5, N° 6, N° 7 e N° 8, para uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

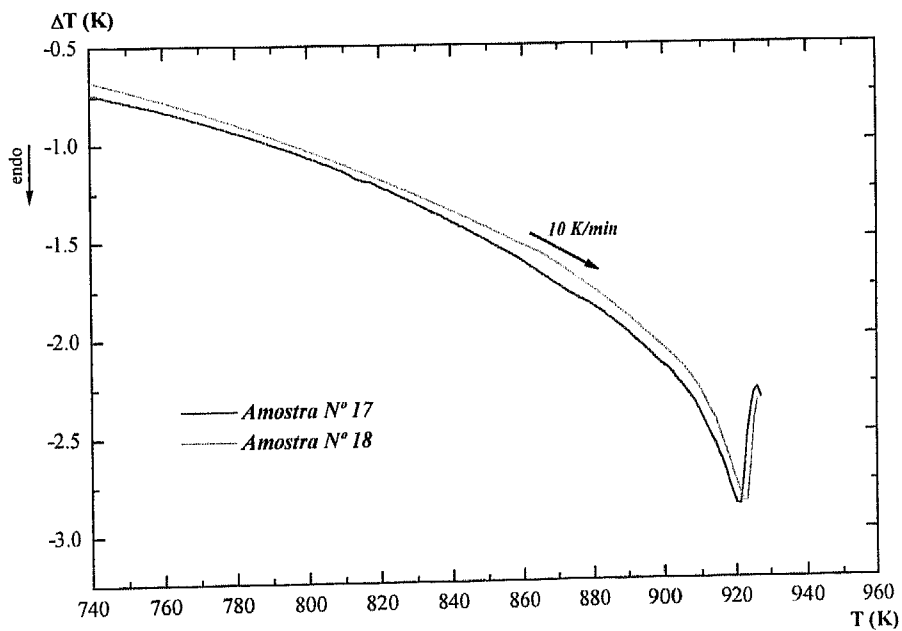


Figura 1.20 Excertos das curvas de ATD obtidas nos ensaios das amostras N°17 e N° 18, para uma taxa de aquecimento de 10 K/min.

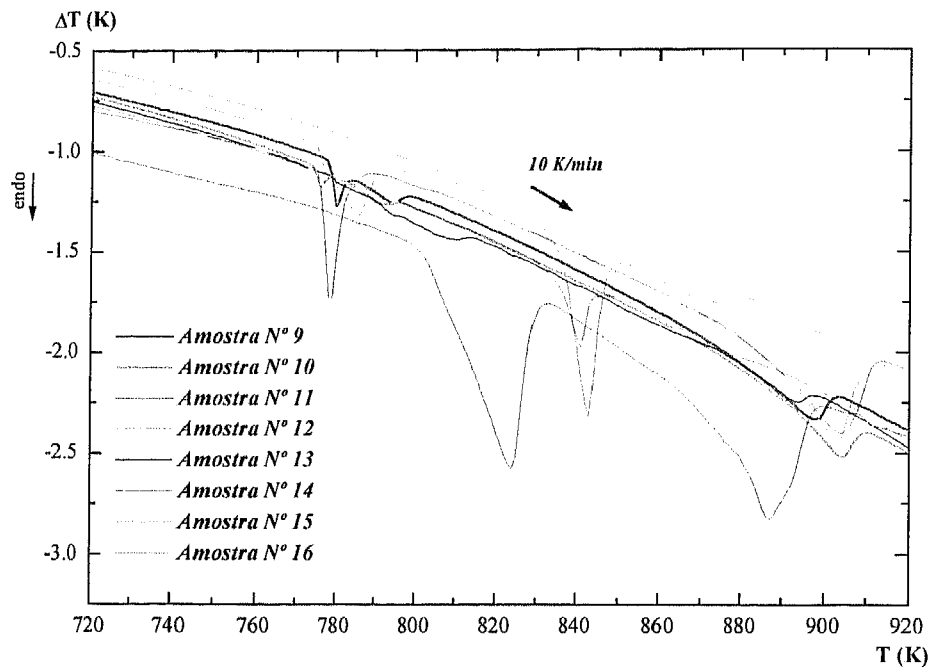


Figura 1.21 Excertos das curvas de ATD obtidas nos ensaios das amostras N°9, N° 10, N° 11, N° 12, N° 13, N° 14, N° 15 e N° 16, para uma taxa de aquecimento de 10 K /min.

6.4.1 CONCLUSÕES

- As experiências de ATD, tal como já referido, ainda só permitem obter informações qualitativas sobre o comportamento das amostras.
- Os resultados relativos às amostras tratadas termicamente indiciam a necessidade de analisar em profundidade a escolha do patamar isotérmico a que se processou o recozimento de homogeneização das amostras (observe-se, a título de exemplo, a curva correspondente ao ensaio com a amostra N° 3; ver Fig. 1.17).
- O estudo permitiu obter valores indicativos para a temperatura de fusão das ligas ensaiadas.
- Um estudo mais aprofundado implica a execução de maior número de experiências, recorrendo a taxas de aquecimento/arrefecimento inferiores às utilizadas, para um número mais elevado de ciclos por cada composição.

Síntese Final

SÍNTESE FINAL

O estudo desenvolvido permitiu, antes de mais, um aprofundamento dos conhecimentos relativamente às técnicas experimentais e de modelização utilizadas, assim como dos cuidados a ter na elaboração e preparação das amostras pertencentes aos subsistemas agora estudados.

Sistema Cu-Zr

O estudo deste sistema veio confirmar a existência de uma superestrutura da fase CuZr_2 , anteriormente proposta por Kneller *et al.* [86Kne]. Os resultados de CDV/ATD revelam a existência de uma transição, a $T \sim 1240$ K, em amostras com fracções atómicas de Zr de 0.785 e 0.800, o que só se poderá explicar pela transformação $\text{CuZr}_2\text{-L} \leftrightarrow \text{CuZr}_2\text{-H}$. Embora os resultados de ATD apontem para uma temperatura de transformação superior à estabelecida em [86Kne] (1200 K), os resultados de MEV/EDS e de DRX para amostras com fracções atómicas de Zr de 0.600 e 0.652, arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a $T = 1205$ K e $T = 1210$ K, respectivamente, confirmaram a presença da fase $\text{CuZr}_2\text{-H}$. Por sua vez, os resultados de DRX a altas temperaturas para amostras com fracções atómicas de Zr de 0.600 e 0.640 revelam a presença da fase $\text{CuZr}_2\text{-H}$ para $T = 1234$ K e $T = 1243$ K, respectivamente. No entanto, a análise dos difractogramas relativos às temperaturas $T = 1204$ K e $T = 1210$ K não permitiu revelar a presença dessa fase nessas amostras. Assim, a transição $\text{CuZr}_2\text{-L} \leftrightarrow \text{CuZr}_2\text{-H}$ deverá ocorrer entre 1200 K e 1240 K.

A fase Cu_5Zr_8 não foi detectada nos estudos de MEV/EDS em amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico. Por isso, e atendendo ao facto de os ensaios de CDV/ATD não revelarem a existência de uma transformação correspondente à reacção eutectoide $\text{Cu}_5\text{Zr}_8 \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2\text{-L}$ (ou seja, as curvas relativas a esses ensaios não revelam a existência de dois picos a uma temperatura próxima dos 1000 K, mas apenas um) leva-nos a concluir que a fase Cu_5Zr_8 não é parte integrante do sistema. A corroborar esta suposição, devemos apontar o facto de não se tornar necessário explicar os difractogramas à custa da existência desta fase que, segundo Kneller *et al.* [86Kne], possuirá uma estrutura

crystalina que apenas revela distâncias interplanares (d) sobreponíveis às das fases $\text{CuZr}_2\text{-L}$ e $\text{CuZr}_2\text{-H}$.

A reacção eutectoide $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2\text{-L}$ assim como a metastabilidade da fase CuZr , anteriormente proposta por Carvalho e Harris [80Car], foram confirmadas. Os ensaios de CDV/ATD apontam para a ocorrência de uma transição a ~ 523 K em amostras com composições na gama $0.439 \leq x_{\text{Zr}} \leq 0.667$, que deverá corresponder à transformação martensítica do CuZr numa fase metastável de estrutura desconhecida. Os ensaios de CDV/ATD revelam também a existência de uma transformação a ~ 1000 K que deverá corresponder à reacção eutectoide $\text{CuZr} \leftrightarrow \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7 + \text{CuZr}_2\text{-L}$, descrita por Carvalho e Harris [80Car] como ocorrendo à temperatura $T = 985$ K. De notar que a temperatura de ~ 1000 K foi obtida a partir de curvas de CDV/ATD para uma taxa de aquecimento de 10 K/min. pelo que a temperatura de equilíbrio deverá ser inferior a 1000 K. Por sua vez, os ensaios de DRX, sobretudo os que foram realizados a altas temperaturas sobre amostras arrefecidas lentamente (1.9 K/min) a partir de $T = 1103$ K após recozimento durante 96 h, não são conclusivos mas apontam para a existência clara da fase CuZr unicamente a partir dos 980 K. Assim, a reacção eutectoide deverá ocorrer a uma temperatura que poderá ser ligeiramente inferior a 980 K mas que não deverá ser superior a 1000 K.

O estudo desenvolvido não permite tirar conclusões definitivas acerca da existência da fase CuZr_{1+z} (cfc-A1). Os difractogramas relativos a amostras com fracções atómicas de Zr de 0.515, 0.600 e 0.640, para temperaturas $T = 1208$ K, $T = 1204$ K e $T = 1210$ K, respectivamente, poderão indiciar a presença desta fase. No entanto, o facto de Kneller *et al.* [86Kne] não fornecerem dados acerca das intensidades relativas dos picos torna esta análise insipiente.

Os resultados de CDV/ATD não apontam para a existência da reacção eutectoide $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ identificada por Kneller *et al.* [86Kne]. No entanto, todos os outros tipos de ensaios efectuados sobre amostras com composições compreendidas na gama $0.22 < x_{\text{Zr}} < 0.42$, no estado bruto de vazamento ou arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a temperaturas iguais ou superiores a 1040 K, revelam a estabilidade da fase Cu_8Zr_3 apenas para temperaturas superiores a 895 K. De realçar o facto de não encontrarmos esta fase em amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico a 895 K, muito provavelmente devido ao facto da velocidade de arrefecimento não ter sido suficientemente elevada para evitar a ocorrência da reacção eutectoide. Assim, a reacção $\text{Cu}_8\text{Zr}_3 \leftrightarrow \text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14} + \text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ deverá ocorrer a uma temperatura compreendida no intervalo [885 K, 1040 K].

O estudo desenvolvido não permite tirar conclusões definitivas acerca da existência das fases $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ e Cu_2Zr . Se, por um lado, os resultados de ATD quase determinam a existência de duas fases que não poderão ter composições muito diferentes das fases em questão, os resultados de MEV/EDS e de DRX, sobre amostras arrefecidas rapidamente após patamar isotérmico, apenas apontam para a existência de uma fase com composição $x_{\text{Zr}} = 0.3346$ numa amostra com $x_{\text{Zr}} = 0.376$, para $T_i = 1220$ K. Tal facto não será de estranhar uma vez que estas fases, a existirem, só serão estáveis numa gama de temperaturas bastante estreita e, nesse caso, uma pequena instabilidade provocada por factores experimentais alterará o equilíbrio, tornando assim difícil o “congelamento” destas fases. Os resultados de DRX a altas temperaturas para a amostra com composição $x_{\text{Zr}} = 0.310$ não excluem a existência da fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ a 1240 K e a 1285 K. No entanto, e mais uma vez, a falta de dados sobre a relação entre as intensidades dos picos relativos à fase $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{13}$ e a não existência de quaisquer dados cristalográficos sobre a fase Cu_2Zr tornam a análise difícil.

Os ensaios de resistividade eléctrica a baixas temperaturas põem em destaque o facto de pequenas adições de Zr não alterarem o espectro de fonões mas introduzirem novos mecanismos de colisão electrão-fonão, associados às transições de electrões da banda de condução s do Cu para estados disponíveis vazios na banda 3d do Zr, com elevada massa efectiva. Os ensaios a altas temperaturas permitem confirmar a configuração da curva de solubilidade do Zr no Cu proposta por diversos autores [60Saa], [62Zwi], [64Don] etc., sendo de descartar os resultados de Pogodin *et al.* [40Pog] utilizados na modelização do sistema.

Sistemas Li-Mg e Cu-Li-Mg

O estudo do ternário Cu-Li-Mg vem acrescentar ao conhecimento deficiente deste sistema algumas informações sobre as fases em equilíbrio à temperatura ambiente. Os ensaios de MEV/EDS e de DRX revelam a presença, à temperatura ambiente, da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X), em conformidade com os resultados obtidos por Kripyakevich *et al.* [71Kri] e Mel'nik *et al.* [76Mel].

Tendo como base os resultados obtidos para a temperatura ambiente nos diferentes ensaios bem como os dados para $T = 643$ K relativos ao estudo desenvolvido por Mel'nik *et al.* [76Mel], tentámos modelizar o sistema, muito embora sem carácter definitivo mas unicamente como orientação para trabalhos futuros. Deparamos de imediato com uma

dificuldade pois não era possível modelizar, com os parâmetros do binário Li-Mg da base COST 507 [94COS] ou mesmo com os obtidos por Nayeb-Hashemi e Clark [88Nay], o ternário de modo a que as amostras com composições $x_{\text{Cu}} = 0.110$ e $x_{\text{Mg}} = 0.359$, $x_{\text{Cu}} = 0.044$ e $x_{\text{Mg}} = 0.461$, $x_{\text{Cu}} = 0.090$ e $x_{\text{Mg}} = 0.488$, $x_{\text{Cu}} = 0.048$ e $x_{\text{Mg}} = 0.512$, e $x_{\text{Cu}} = 0.035$ e $x_{\text{Mg}} = 0.526$ pertencessem ao domínio bifásico ccc-A2 – Cu₂Mg (Laves-C15) e que as amostras com composições $x_{\text{Cu}} = 0.089$ e $x_{\text{Mg}} = 0.528$, $x_{\text{Cu}} = 0.126$ e $x_{\text{Mg}} = 0.582$, $x_{\text{Cu}} = 0.164$ e $x_{\text{Mg}} = 0.516$, e $x_{\text{Cu}} = 0.206$ e $x_{\text{Mg}} = 0.504$ integrassem o domínio trifásico ccc-A2 – Cu₂Mg (Laves-C15) – Cu₈Li₂Mg₁₅ (X), em conformidade com os resultados experimentais. Assim, procedeu-se à modelização do binário Li-Mg antes de modelizar novamente o sistema Cu-Li-Mg. A modelização do sistema Li-Mg está em consonância com os dados experimentais já publicados no que diz respeito à curva de *liquidus* e à solubilidade do Mg no Li mas é dissonante em relação à curva de solubilidade do Li no Mg.

A modelização do sistema Cu-Li-Mg com os novos parâmetros para o binário Li-Mg ajusta-se relativamente bem aos dados experimentais obtidos para a temperatura ambiente e $T = 643$ K mas falha, como seria de esperar, quando tentámos compará-la com os dados experimentais relativos às secções verticais estudadas. No entanto, de referir que os resultados obtidos, sobretudo os correspondentes à secção vertical para $x_{\text{Li}} \cong 0.05$, apontam pistas a seguir em trabalhos futuros.

Os estudos por CDV/ATD de amostras com composições sensivelmente pertencentes a quatro secções verticais (relativas às fracções atómicas $x_{\text{Mg}} = 0.512$, $x_{\text{Cu}} = 0.097$, $x_{\text{Li}} = 0.039$ e $x_{\text{Li}} = 0.050$) forneceram dados sobre as temperaturas de transformação, nomeadamente no que respeita a superfície de *liquidus*. O estudo de DRX a altas temperaturas, agora iniciado, irá complementar este estudo, indicando as fases presentes em equilíbrio em cada amostra às diferentes temperaturas.

O estudo desenvolvido sobre as secções isotérmicas para $T = 753$ K e 773 K apenas veio confirmar os resultados obtidos relativamente aos constituintes do sistema à temperatura ambiente.

Finalmente, o estudo cristalográfico da fase Cu₈Li₂Mg₁₅ (X) confirma a estrutura ortorrômbica para esse composto, em conformidade com os resultados obtidos por Kripyakevich *et al.* [71Kri] e Mel'nik *et al.* [76Mel]. No entanto, os parâmetros da célula unitária agora obtidos são bastante diferentes dos registados pelos investigadores russos.

Da análise desenvolvida, concluímos que:

- os melhores valores para os parâmetros da célula unitária são $a = 9.1154 \pm 0.0048$ Å, $b = 6.9055 \pm 0.0049$ Å, $c = 4.3419 \pm 0.0014$ Å;
- o grupo espacial será o $P2_122$.

Sistema Al-Li-Cu-Mg

O estudo do sistema Al-Li-Cu-Mg a 753 K, levado a cabo através de análises em MEV/EDS, vem, na sua quase totalidade, confirmar os resultados obtidos por Rokhlin *et al.* [94Rok]. O mesmo tipo de estudo, levado a cabo à temperatura ambiente, aponta para a existência de fases que não foram referidas até ao momento na literatura. No entanto, uma vez que não foi possível atender aos valores relativos ao teor de Li das diferentes fases, são ainda precipitadas as ilações que queiramos retirar sobre os resultados obtidos.

O estudo do sistema também se baseou em ensaios de ATD que apenas forneceram indicações sobre as temperaturas de transformação para cada composição. Estes resultados tornam--se, assim, o ponto de partida de um estudo futuro por DRX e MEV/EDS.

PERSPECTIVAS PARA A PROSSECUÇÃO DO TRABALHO

O estudo desenvolvido teve o seu início com a aprendizagem das técnicas de optimização e de modelização de sistemas multifásicos com vista à elaboração de uma base de dados termodinâmicos. Importará prosseguir este estudo não só porque estes dados são, tal como já referido, de extremo interesse tanto a nível de investigação como industrial, como também porque há ainda novos caminhos a seguir, nomeadamente, em termos de cálculos que se desenvolvem muito mais ao nível atómico, tendo sempre presente um conceito de ordem, e que reflectem uma maior variedade de interacções atómicas.

As técnicas experimentais utilizadas foram objecto de uma análise relativamente aprofundada que forneceu uma certa sensibilidade que se tornou um auxiliar imprescindível na interpretação final dos resultados. Assim, em termos de futuro não será apenas de encarar o aprofundamento dos conhecimentos sobre as técnicas já mencionadas como também o alargamento a novas técnicas tais como: TEM (microscopia de transmissão), microsonda, dilatométrica, calorimetria de dissolução, espectroscopia Raman, difracção de raios X com radiação monocromática de “*Synchrotron*”, etc.

Sistema Cu-Zr

Em relação a este sistema, o trabalho num futuro próximo assentará no estudo por DRX a altas temperaturas de amostras na gama de composições $0.22 < x_{Zr} < 0.42$ e $0.45 < x_{Zr} < 0.6$, visando a confirmação da existência das fases Cu_2Zr , $Cu_{24}Zr_{13}$ e $CuZr_{1+z}$.

Surgiram perspectivas de estudo deste sistema em DRX com radiação monocromática de “*Synchrotron*”, em colaboração com o LTPCM e o CERN, que, a concretizarem-se, irão concerteza permitir a dissipação de dúvidas ainda remanescentes acerca do sistema.

No que diz respeito à colaboração com a FCUP, cremos que seria de grande interesse a sua continuidade, nomeadamente, a nível da utilização da espectroscopia Raman. Seria também interessante desenvolver um estudo conjunto dos amorfos que constituem o sistema

uma vez que este grupo possui já alguma experiência neste campo e os amorfos do sistema Cu-Zr estão na base de alguns estudos interessantes [86Kne2].

Seria também extremamente útil, com vista a uma remodelização do sistema, a determinação das entalpias de formação dos compostos que constituem o sistema por calorimetria de dissolução em alumínio líquido; neste domínio, prevê-se a colaboração do LTPCM.

Finalmente, uma vez dissipadas as dúvidas acerca da existência das fases anteriormente referidas e da sua estequiometria, o passo seguinte será a remodelização do sistema.

Sistema Cu-Li-Mg

Neste sistema há ainda um longo caminho a percorrer, recorrendo aos métodos agora utilizados.

A difracção de raios X a altas temperaturas terá um papel fundamental na determinação das fases que constituem o sistema a altas temperaturas.

O estudo das secções isotérmicas também se reveste de todo o interesse depois de uma experiência que permitiu desbravar caminhos muito importantes em termos de futuro. Assim, ter-se-á que pensar em métodos que permitam aumentar a velocidade de arrefecimento das amostras, o que poderá passar pelo recurso a azoto líquido.

A análise da fase $\text{Cu}_8\text{Li}_2\text{Mg}_{15}$ (X) impõe ainda um estudo mais detalhado que proporcione a obtenção das intensidades integradas, ajustando todo o perfil do difractograma mediante o que se denomina de refinamento do perfil ligado à célula. Para tal, poder-se-á utilizar um programa de refinamento utilizando o método de Rietveld. Finalmente, teríamos acesso ao modelo da estrutura cristalina. Este trabalho, já iniciado, irá prosseguir em estreita colaboração com a FCTUC.

Será também de grande interesse a continuação da troca de informações e de meios com a HUT, colaboradora activa em todo este estudo.

Sistema Al-Li-Cu-Mg

Em relação a este sistema, apenas demos início a um estudo que se pode estender por muitos ramos tendo em vista a aplicação industrial das suas ligas. O estudo irá decorrer em moldes semelhantes ao adoptado no caso do sistema Cu-Li-Mg.

Há no entanto a realçar, por exemplo, que o estudo da fase T2 (Al_6Li_3Cu) se reveste de todo o interesse [88Vec] e que, num futuro próximo, se deverá confirmar a existência das fases que não foram anteriormente descritas na literatura.

Anexos

4 -836

5

Cu
 Copper
 Copper, syn
 Hanawalt 2.09/X 1.81/5 1.23/2 1.09/2 0.81/1 0.81/1 1.04/1 0.90/1 0.00/1 0.00/1

Lambda 1.5405				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic													
SG Fm3m		PS CF 4.00		2.038	100	1	1	1					
a 3.6150	b	c		1.808	46	2	0	0					
alpha		beta		1.278	20	2	2	0					
A 3.6150	C		E 4	1.090	17	3	1	1					
Dm 3.950	Dx 3.936	V 47.24		1.043	5	2	2	2					
F(N) 89.2	M(20) 770.4		I/Ic	.9018	3	4	0	0					
d-sp Not given													
Int Diffractometer													
Total d's 8													
Color Red													
Temp Pattern taken at 26 C.													

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 2.556															
b 2.556															
c 2.556															
alpha 60.00															
beta 60.00															
gamma 60.00															
Crystal data															
a 3.615															
b 3.615															
c 3.615															
alpha 90.00															
beta 90.00															
gamma 90.00															

Optical:
 Comments: Impurities from 0.001-0.01%, Ag, Al, Bi, Fe, Si, Zn. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality, RIR=60.65, Disp.-Std., VHN100=96-104, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Measured density and color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 199. Sample from metallurgical laboratory of NBS, Gaithersburg, Maryland, USA. It had been heated in an H2 atmosphere at 300 C. 1083 Degrees

PRR: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539; 1 15: 1953; Swanson, Tatge.

JCR:

QPR:

40-1322

C

Cu5 Zr
Copper Zirconium

Hanawalt 2.07/G 2.43/G 1.98/G 1.32/G 0.89/G 1.21/G 1.40/G 1.04/X 1.05/9 0.81/!

Lambda 1.5418				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Cubic												
SG F-43m PS CF 24.00												
a	6.87	b	C	3.966	22	1	1	1	1.214	183	4	4
α		B	τ	3.435	12	2	0	0	1.151	5	5	3
				2.428	349	2	2	0	1.145	5	6	0
A	6.8700	C	Z 4	2.071	999	3	1	1	1.086	67	6	2
Dm		Dx	V 324.24	1.983	344	2	2	2	1.047	90	5	3
F(N)	297.3	M(20)	999.9 I/Ic	1.717	18	4	0	0	1.035	100	6	2
d-sp Calculated spacings				1.576	3	3	1	1	.9527	5	6	4
Int Not given				1.536	5	4	2	0	.9180	63	6	4
Total d's 22				1.402	120	4	2	2	.8944	215	5	5
Color				1.322	222	5	1	1	.8588	40	8	0
Temp												

Reduced cell		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
a	4.858														
b	4.858	.8331	47	8	2	0									
c	4.858	.8096	39	8	2	2									
α	60.00														
B	60.00														
τ	60.00														
Crystal data															
a	6.870														
b	6.870														
c	6.870														
α	90.00														
B	90.00														
τ	90.00														

Optical:

Comments: Reflections calculated using cell parameter given in reference. Alloy prepared by fusion of the constituent elements in high frequency levitation furnace under protective argon atmosphere. Soaked in copper ingot mold at ambient temperatures. The sample was heated in vacuum to 1050 C and subsequently rapidly cooled to 1020 C followed by slow cooling at 1 C per hour to 970 C.

PRR: C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C; 291 177; 1980; Foray, P., Glimois, J.-L., Feron, J.-L., Develey, G., Becla, C.

UCR:

OPR:

42-1135

I

Cu51 Zr14
Copper Zirconium

Hanawalt 2.12/X 2.21/7 2.06/4 2.26/3 1.96/2 2.10/2 2.23/2 2.16/2 1.28/1 2.70/1

Lambda 1.54060			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Hexagonal												
SG P6/m PS hP 65.00			3.671	2	2	1	0	2.431	10	4	0	0
a 11.2348	b	c 8.2708	3.520	1				2.325	6	2	2	2
α	β	γ	3.361	4	2	1	1	2.259	34	3	1	3
			3.151	2	2	0	2	2.234	18	3	2	0
A 0.7362	C	Z 1	2.746	3	2	1	2	2.205	65	2	1	3
Dm	Dx	V 904.08	2.695	12	3	1	0	2.155	17	3	2	1
F(N) 14.5	M(20) 16.2	I/Ic	2.658	4	2	2	1	2.122	100	4	1	0
d-sp Diffractometer			2.658	4	1	0	3	2.101	22	3	0	3
Int Diffractometer			2.549	2	3	0	2	2.057	42	4	1	1
Total d's 47			2.476	2	1	1	3	2.022	5	1	0	4

Color

Temp

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 8.271															
b 11.235	1.964	23	2	2	3	1.600	5	4	3	0					
c 11.235	1.964	23	3	2	2	1.559	1	5	2	0					
α 120.00	1.945	11	5	0	0	1.529	7	5	2	1					
β 90.00	1.927	8	3	1	3	1.529	7	4	2	1					
γ 90.00	1.903	7	2	0	4	1.492	3	4	3	2					
	1.887	8	4	1	2	1.477	3	5	1	3					
Crystal data															
a 11.235	1.825	2	3	3	1	1.383	7	4	4	1					
b 11.235	1.325	2	4	0	3	1.383	7	4	3	3					
c 8.271	1.748	5	5	1	0	1.305	6	6	1	3					
α 90.00	1.733	4	3	2	3	1.305	6	4	1	5					
β 90.00	1.708	3	5	1	1	1.234	13	6	2	2					
γ 90.00	1.708	3	3	3	2	1.252	6	4	4	3					
γ 120.00	1.680	3	4	1	3	1.227	8	3	1	6					
	1.680	3	4	2	2										

Optical:

Comments: Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals and rapid cooling on a water cooled copper plate under 0.1 atmospheres argon, eutectic decomposition product of high temperature \Cu5 Zr3\ phase. [PD: J. Mater. Sci.; 25 1392: 1990; Rawers, J., Wilson, R.]

PRR: Private Communication; ; 1991; Rawers, J., McCune R., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA.

UCR:

OPR:

Cus Zr3
Copper Zirconium

Hanawalt 2.28/8 2.13/8 2.15/8 2.04/6 2.23/5 2.06/5 2.21/5 2.43/4 2.46/2 1.98/

Lambda 1.54060			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Orthorhombic			3.404	6	1	2	1	2.283	100	1	1
SG Pnma PS oP 44.00			3.354	5	2	1	1	2.234	51	2	1
a 7.8686	b 8.1467	c 9.9770	3.161	2	0	2	2	2.234	51	3	1
α	β	γ	3.063	7	1	0	3	2.207	47		
A 0.8165	C 0.7887	Z 4	2.930	2	1	2	2	2.181	19	2	3
Dm	Dx	V 639.56	2.494	12	0	0	4	2.154	82	2	2
F(N) 4.4	M(20) 6.6	I/Ic	2.460	20	2	2	2	2.154	82	3	2
d-sp Diffractometer			2.421	41	2	1	3	2.126	84	0	2
Int Diffractometer			2.421	41	3	1	1	2.056	50	3	0
Total d's 52			2.283	100	1	3	2	2.056	50	1	2
Color											
Temp											

Reduced cell		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
a	7.869														
b	8.147	2.038	60	2	3	2	1.531	8	3	4	2	1.246	14	1	5
c	9.977	2.038	60	2	1	4	1.446	4	3	4	3	1.237	10	3	1
α	90.00	1.878	20	1	1	5	1.434	7	4	3	3	1.229	11	4	4
β	90.00	1.878	20	4	1	1	1.434	7	2	2	6	1.212	3	4	2
γ	90.00	1.852	5	2	3	1	1.372	11	2	3	3				
Crystal data		1.852	5	3	3	1	1.372	11	3	5	1				
a	8.147	1.834	9	1	4	2	1.358	4	0	6	0				
b	9.977	1.781	4	2	4	1	1.343	9	1	5	4				
c	7.869	1.781	4	2	0	3	1.343	9	5	2	1				
α	90.00	1.739	4	2	1	5	1.328	9	3	2	6				
β	90.00	1.695	4	1	4	3	1.287	10	2	5	4				
γ	90.00	1.695	4	4	0	3	1.260	12	0	5	5				
		1.592	8	4	1	0	1.260	12	5	3	3				
		1.531	8	2	0	6	1.246	14	3	3	6				

Optical:

Comments: High temperature phase. Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals in 0.1 atmospheres argon and rapid cooling on a water cooled copper plate followed by heat treatment of melt-spun ribbon. [PD: J. Mater. Sci.: 25 1392; 1990; Rawers, J., Wilson, R.]

PRR: Private Communication; ; 1991; Rawers, J., McCune, R., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA.

UCR:

OPR:

42-1187

1

Cu10 Zr7
Copper Zirconium

Hanawalt 2.29/X 2.42/9 2.33/4 2.17/4 3.30/3 1.27/3 1.26/3 2.40/2 2.19/2 2.37/

Lambda 1.54060			d				Int				h k l			
Sys. Orthorhombic			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l		
SG Aba2	PS	αC 68.00	3.965	1	2	1	1	2.419	38	3	1	1		
a 9.3473	b 9.3220	c 12.6796	3.773	1	2	0	2	2.419	88	1	3	2		
α	β	γ	3.565	2	1	1	3	2.396	24	3	2	2		
			3.298	28	2	2	0	2.365	20	1	1	1		
A 0.7372	C 0.7352	Z 4	3.173	5	0	0	4	2.332	41	4	0	0		
Dm	Dx	V 1104.84	2.880	2	3	1	1	2.332	41	0	4	0		
F(N) 9.8	M(20) 10.1	I/Ic	2.380	2	1	3	1	2.286	100	2	2	2		
d-sp Diffractometer			2.621	11	2	0	4	2.233	15	4	1	2		
Int Diffractometer			2.621	11	0	2	4	2.207	17	2	3	2		
Total d's 56			2.531	7	2	3	1	2.189	21	4	0	0		
Color														
Temp														

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 7.869															
b 7.869	2.189	21	0	4	2	1.745	6	1	1	7	1.437	7	2	6	2
c 9.347	2.165	40	2	1	5	1.745	6	4	2	4	1.415	3	4	1	2
α 90.00	2.165	40	3	3	1	1.649	16	4	4	0	1.398	8	3	4	1
β 90.00	2.113	18	0	0	6	1.597	7	4	4	2	1.398	8	3	3	2
γ 107.35	2.040	3				1.585	8	3	5	1	1.377	6	1	1	1
	2.006	14	3	2	4	1.585	8	0	0	8	1.377	6	4	5	1
Crystal data	1.982	7	4	2	2	1.543	7	1	4	6	1.350	4	3	2	2
a 9.347	1.982	7	2	4	2	1.543	7	1	3	7	1.338	7	6	2	4
b 12.680	1.950	16	3	3	3	1.528	2	6	1	1	1.338	7	2	6	4
c 9.322	1.923	18	3	1	3	1.499	20	0	2	8	1.287	17	5	1	2
α 90.00	1.923	18	1	3	5	1.499	20	5	3	3	1.287	17	1	5	2
β 90.00	1.310	12	2	3	5	1.486	15	4	2	6	1.271	26	3	1	1
γ 90.00	1.810	12	1	5	1	1.486	15	5	1	5	1.271	26	1	3	1
	1.779	2	2	2	6	1.437	7	6	2	2	1.261	26	2	4	1

Optical:

Comments: Prepared by arc-melting of 99.9% pure metals in inert atmosphere and rapid cooling on a water cooled copper plate, followed by heat treatment of melt-spun ribbon. [PD: J. Mater. Sci.; 25 1392; 1990; Rawers, J., Wilson, R.]

PRR: Private Communication; ; 1991; Rawers, J., United States Dept. of Interior, Bureau of Mines, Albany, Oregon, USA.

UCR:

OPR:

35-1092

0

Cu Zr
Copper Zirconium

Manawalt 2.28/X 1.33/8 1.62/4 1.03/8 1.15/6 0.94/4 1.45/2 1.09/2 0.98/2 0.90/2

Lambda 1.79021													
Sys. Cubic													
SG Pm3m	PS cP 2.00												
a 3.2620	b	c											
α	β	τ											
A 3.2620	C	Z 1											
Dm	Dx	V 34.71											
F(N) 2.8	M(20) 16.3	I/Ic											
d-sp Debye-Scherrer													
Int Visual estimation from film													
Total d's 11													
Color													
Temp													

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 3.262															
b 3.262															
c 3.262															
α 90.00															
β 90.00															
τ 90.00															
Crystal data															
a 3.262															
b 3.262															
c 3.262															
α 90.00															
β 90.00															
τ 90.00															

Optical:

Comments: Zr and Cu with purity 99.9 atomic % and 99.999 atomic % were arc melted in purified Ar atmosphere. After homogenization, and grinding, the powder was vacuum annealed for 2 hours at 973 K then slowly cooled to room temperature. O assigned because of poor fit of cell to pattern.

PRR: J. Mater. Sci.; 15 1224; 1980; Carvalho, E., Harris.

UCR:

OPR:

18-466

B

Cu Zr2
Copper Zirconium

Hanawalt 2.43/X 2.27/7 1.44/5 1.34/5 0.94/5 1.86/4 1.16/4 0.97/4 1.61/2 1.22/2

Lambda 1.7902				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Tetragonal													
SG I4/mmm PS tI 6.00													
a	3.2204	b		1.077	5	1	0	1	1.342	50	2	1	2
c		B	11.183	2.782	10	0	0	4	1.219	20	2	0	6
		r		2.429	100	1	0	3	1.191	5	1	1	6
A	1.4725	C		2.269	70	1	1	0	1.158	40	1	0	6
Dm		Dx	7.040	1.860	40	0	0	6	1.117	5	0	0	10
V		V	115.98	1.761	10	1	1	4	1.069	20	3	0	1
F(N)	4.3	M(20)	11.4	1.607	20	2	0	0	1.053	5	2	2	4
I/Ic				1.441	50	1	1	6	1.037	10			
d-sp Debye-Scherrer				1.429	10	2	1	1	1.030	20	3	0	3
Int Other				1.393	5	2	0	4	1.017	20	3	1	0
Total d's 27													
Color													
Temp													

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 3.220															
b 3.220	1.003	20	1	1	10										
c 6.037	.9710	40	2	2	6										
a 105.47	.9670	5	3	0	5										
B 105.47	.9560	5	3	1	4										
r 90.00	.9406	50	2	1	9										
	.9316	5	0	0	12										
Crystal data	.9184	20	2	0	10										
a 3.220															
b 3.220															
c 11.183															
a 90.00															
B 90.00															
r 90.00															

Optical:
Comments: To replace 6-551.

PRR: Private Communication; ; 1966; Nevitt, M., Downey, J.
UCR: Trans. Met. Soc. AIME; 224 195; 1962; Nevitt, M., Downey, J.
OPR:

Informação obtida a partir do artigo de Kneller et al. [86Kne] para as seguintes fases do sistema Cu-Zr: $Cu_{24}Zr_{13}$, $CuZr_2-L$, $CuZr_2-H$, Cu_5Zr_8 e *cfc-Al* ($CuZr_{1+z}$)

$Cu_{24}Zr_{13}$	
$sen^2\theta$	d (Å)
0.077	3.225716
0.0831	3.105067
0.0955	2.896476
0.1025	2.795823
0.1087	2.714918
0.1147	2.642955
0.1343	2.442494
0.1403	2.389696
0.1479	2.327488
0.1533	2.286128
0.1598	2.23915
0.1726	2.154523
0.1984	2.009559
0.2395	1.829021

$CuZr_2-L$	
$sen^2\theta$	d (Å)
0.0376	4.616126
0.0822	3.12202
0.0999	2.831971
0.1011	2.815114
0.1264	2.517665
0.1324	2.459957
0.1419	2.376186
0.1514	2.300428
0.1674	2.187731
0.1833	2.090693
0.1878	2.065493
0.2275	1.87664
0.2307	1.863579
0.2525	1.781316
0.2674	1.730975
0.2935	1.652219
0.2983	1.638872
0.3038	1.623969

$CuZr_2-H$	
$sen^2\theta$	d (Å)
0.0332	4.912499
0.0381	4.585736
0.0828	3.110688
0.0996	2.836233
0.1007	2.8207
0.1174	2.612387
0.1255	2.526677
0.129	2.492164
0.133	2.454402
0.1412	2.382068
0.1527	2.290615
0.168	2.18382
0.1833	2.090693
0.1887	2.060562
0.217	1.921506
0.2275	1.87664
0.2306	1.863983
0.253	1.779555
0.267	1.732271
0.2925	1.65504
0.299	1.636952
0.3046	1.621835

Cu_5Zr_8	
$sen^2\theta$	d (Å)
0.0378	4.603898
0.0996	2.836233
0.125	2.531725
0.1412	2.382068
0.1666	2.192977
0.1835	2.089554
0.2321	1.85795
0.2662	1.734872

<i>cfc-Al</i>			
h	k	l	d (Å)
1	1	1	2.430645
2	0	0	2.105
2	2	0	1.48846
3	1	1	1.269363
2	2	2	1.215322
4	0	0	1.0525
3	3	1	0.96584
4	2	0	0.941385

5 -665

I

Zr
Zirconium

Hanawalt 2.46/X 2.80/3 2.57/3 1.46/2 1.37/2 1.89/2 1.62/2 1.35/1 1.04/1 0.90/

Lambda 1.5405				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Hexagonal												
SG P63/mmc PS hP 2.00												
a	3.232	b		2.798	33	1	0	0	1.229	4	2	0
c	5.147	r		2.573	32	0	0	2	1.168	3	1	0
				2.459	100	1	0	1	1.084	4	2	0
A	1.5925	C		1.894	17	1	0	2	1.058	2	2	1
Dm		Dx	6.505	1.616	17	1	1	0	1.036	6	2	1
F(N)	37.8	M(20)	81.3	1.463	18	1	0	3	1.006	3	1	1
		I/Ic		1.399	3	2	0	0	.9783	2	2	1
d-sp Not given				1.368	18	1	1	2	.9660	4	1	0
Int Diffractometer				1.350	12	2	0	1	.9474	2	2	0
Total d's 25				1.287	4	0	0	4	.9327	3	3	0
Color Bluish black												
Temp X-ray pattern at 25 C.												

Reduced cell		d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
a	3.232														
b	3.232	.9003	3	2	1	3									
c	5.147	.8771	3	3	0	2									
α	90.00	.8577	1	0	0	6									
β	90.00	.8292	2	2	0	5									
γ	120.00	.8201	2	1	0	6									
Crystal data															
a	3.232														
b	3.232														
c	5.147														
α	90.00														
β	90.00														
γ	120.00														

Optical:

Comments: Zr becomes BCC at 850 C. Merck Index, 8th Ed., p. 1131. Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. Spectroscopic analysis: <0.1% HF; <0.01% Ti, Fe; <0.001% Mg, Cu, Si, Al, Ag, Ca.

PRR: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539; 2 11; 1951; Swanson, Fuyat.

UCR:

QPR:

35-821

S

Mg
Magnesium

Hanawalt 2.45/X, 2.61/4 2.78/3 1.47/2 1.90/2 1.37/1 1.60/1 1.34/1 1.03/1 1.09/1

Lambda 1.5405987													
Sys. Hexagonal				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
SG P63/mmc PS hP 2.00				2.778	25	1	0	0	1.226	2	2	0	2
a 3.20936	b	c 5.2112		2.605	36	0	0	2	1.179	2	1	0	4
α				2.451	100	1	0	1	1.085	3	2	0	3
A 1.6238 C				1.900	15	1	0	2	1.050	1	2	1	0
Dm				1.604	12	1	1	0	1.029	4	2	1	1
Dx				1.473	16	1	0	3	1.011	3	1	1	4
F(N) 75.6 M(20) 195.2 I/Ic				1.389	2	2	0	0	.9759	2	1	0	5
d-sp Diffractometer				1.366	13	1	1	2	.9742	2	2	1	2
Int Diffractometer				1.343	8	2	0	1	.9505	1	2	0	4
Total d's 27				1.302	2	0	0	4	.9265	1	1	0	6
Color Dark gray													

Temp The temperature of data collection was approximately 25.0 C.

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 3.209															
b 3.209	.8988	2	2	1	3										
c 5.211	.8728	1	3	0	2										
α 90.00	.8338	1	2	0	5										
B 90.00	.8289	1	1	0	6										
r 120.00	.8173	1	2	1	4										
	.8174	1	3	0	3										
Crystal data	.8023	1	2	2	0										
a 3.209															
b 3.209															
c 5.211															
α 90.00															
B 90.00															
r 120.00															

Optical:

Comments: The sample was obtained from Fisher Scientific Company, Fair Lawn, New Jersey, USA. It contained a small amount of Mg(OH)₂. To replace 4-770. [ST.; Z. Phys. Chem. (B): 40 347; 1938; Javins, A. et al.]

PRR: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25; 21 82; 1984;

UCR:

OPR:

15-401

I

Li

Lithium

Hanawalt 2.48/X 1.43/4 1.76/3 1.24/2 1.11/2 0.94/2 1.01/1 0.00/1 0.00/1 0.00/1

Lambda 1-7902				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic													
SG	ImJm	PS	cI 2.00	2.480	100	1	1	0					
a	3.5100	b		1.758	30	2	0	0					
α		β		1.434	40	2	1	1					
		γ		1.242	20	2	2	0					
A	3.5100	C	Z 2	1.110	20	1	1	0					
Dm		Dx 0.533	V 43.24	1.013	3	2	2	2					
F(N)	17.1	M(20)	145.9 I/Ic	.9380	20	1	2	1					
d-sp Debye-Scherrer													
Int Visual estimation from film													
Total d's 7													
Color													
Temp													

Reduced cell				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a	3.040												
b	3.040												
c	3.040												
α	109.47												
β	109.47												
γ	109.47												
Crystal data													
a	3.510												
b	3.510												
c	3.510												
α	90.00												
β	90.00												
γ	90.00												

Optical:
Comments:

PRR: Anal. Chem.: 31 2109; 1959; Nadler, Kemper.

UCR:

OPR:

35-1091

B

Cu₂O
Copper Oxide

Hanawalt 2.42/X 2.22/S 2.12/S 2.02/5 1.46/5 1.92/3 1.70/3 1.62/3 0.00/1 0.00/1

Lambda 0.710688

Sys. Crystal system not assigned *

SG PS
a b c
α β γ
A C Z
Dm Dx V
F(N) M(20) I/Ic
d-sp Not given
Int Visual estimation from film
Total d's 8
Color
Temp

d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
2.421	100								
2.218	75								
2.121	75								
2.020	50								
1.922	25								
1.700	25								
1.617	25								
1.455	50								

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a															
b															
c															
α															
β															
γ															
Crystal data															
a															
b															
c															
α															
β															
γ															

Optical:
Comments: This material is designated as phase III and is assumed by the reference to be attributable to a distortion on the cubic cell. X-ray samples of \Cu₂O\ were prepared from small crystals of optical quality and studied in a diamond anvil cell under hydrostatic or quasi-hydrostatic pressure, the pressures were calibrated against a NaCl scale. Pattern at high pressure 13 GPA.

PRR: Phys. Status Solidi; 56 K127; 1979; Kalliomaki, M. et al.

UCR:

OPR:

43-1022

C

Mg O
 Magnesium Oxide
 Periclase, syn
 Hanawalt 2.11/X 1.49/5 1.22/2 0.94/2 3.43/1 1.27/1 1.05/1 0.97/1 0.00/1 0.00/1

Lambda 1.54056													
Sys. Cubic													
SG Fm3m	PS cF 8.00												
a 4.213	b	c											
c	B	r											
A 4.2130	C	Z 4											
Dm	Dx 3.585	V 74.78											
F(N) 206.8	M(20) 999.9	I/Ic 3.03											
d-sp Calculated spacings													
Int Calculated intensities													
Total d's a													
Color													
Temp													

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 2.979															
b 2.979															
c 2.979															
α 60.00															
β 60.00															
γ 60.00															
Crystal data															
a 4.213															
b 4.213															
c 4.213															
α 90.00															
β 90.00															
γ 90.00															

Optical:
 Comments: Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from Sasaki, S. et al., Proc. Jpn. Acad., 55 43-48 (1979). Atomic positions from same source: Mg in 2a, O in 1b. Isotropic thermal parameters also from same source: Mg, B=.312; O, B=.362.

PRR: ICDD Grant-in-Aid; ; 1991: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA.

UCR:

OPR:

12-254

I

Li₂O
Lithium Oxide
[lithia]
Hanawalt 2.66/X 1.63/4 1.39/2 2.31/1 0.94/1 0.78/1 1.15/1 1.06/1 0.89/1 0.82/1

Lambda 1.5405				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Cubic													
SG Fm3m	PS cF	12.00		2.664	100	1	1	1					
a 4.6114	b		c	2.306	8	2	0	0					
α	β		γ	1.630	40	2	2	0					
A 4.6114	C		Z 4	1.390	16	3	1	1					
Dm	Dx 2.023		V 98.06	1.153	4	4	0	0					
F(N) 43.9	M(20) 404.7		I/Ic	1.058	4	3	3	1					
d-sp Not given				.9413	8	4	2	2					
Int Diffractometer				.8875	4	3	1	1					
Total d's 10				.8151	4	4	4	0					
Color White				.7794	6	5	3	1					

Temp Pattern was made at 25 C.

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 3.261															
b 3.261															
c 3.261															
α 60.00															
β 60.00															
γ 60.00															
Crystal data															
a 4.611															
b 4.611															
c 4.611															
α 90.00															
β 90.00															
γ 90.00															

Optical:

Comments: Sample was prepared at National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating in a vacuum furnace overnight at 650 C a sample of lithium hydroxide from Fischer Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA. To prevent decomposition it was necessary to protect the lithium oxide from atmospheric moisture and carbon dioxide. A silver boat was used. Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Ca; 0.01-0.1% Na; 0.001-0.01% Al, Si, and V.

PRR: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25; 1 25; 1962;

UCR:

OPR:

Copyright (C) 1992 Philips Export B.V

37-1484

JCPDS-[CDD] Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database

Quality: *

ZrO ₂	d Å	Int.	h k l
Zirconium Oxide	5.087	3	0 0 1
Baddeleyite, syn	5.998	14	1 1 0
	3.639	10	0 1 1
	3.165	100	-1 1 1
	2.341	68	1 1 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.			
Cutoff: 17.7 Int: Diffractometer I/ICor: 2.5			
Ref: McMurdie, H. et al., Powder Diffraction, 1 275 (1986)	2.623	21	2 0 0
	2.606	11	0 2 0
	2.540	13	0 0 2
	2.4994	2	-2 0 1
	(2.3425)	1	(-2 1 0)
Sys: Monoclinic S.G.: P21/a (14)	2.3340	4	1 2 0
a: 5.3129(4) b: 5.2125(4) c: 5.1471(5) A: 1.0193 C: 0.9875	2.2845	<1	0 1 2
A: B: 99.218(8) C: Z: 4 MO:	2.2527	<1	-2 1 1
Ref: [bid.]	2.2138	12	-1 1 2
Ox: 5.82 Dn: SS/POH: F30=111(.007,37)	2.1919	5	2 0 1
ea: nwb: ey: Sign: 2V:			
Ref:	2.1805	5	-1 2 1
	2.0203	7	2 1 1
	1.9910	6	-2 0 2
	1.8593	2	-2 1 2
	1.8481	18	2 2 0
Color: Colorless	1.8187	22	0 2 2
Peak height intensities: The mean temperature of the data collection was 25.5 deg. Sample was obtained from Titanium Alloy Manufacturing Co. (1990) and was heated to 1300 deg. for 48 hours. CAS no.: 1314-23-4. Spectrographic analysis showed that this sample contained less than 0.01% each of Al, Kf and Mg and between 0.1 and 0.01% each of Fe, Si and Ti. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA, [CDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. sigma(obs)=+/-1. There are a number of polymorphic forms of ZrO2 stable at different temperatures and pressures. The structure of ZrO2 (baddeleyite) was determined by McCullough and Frueblood (1) and confirmed by Smith and Newkirk (2). O2Zr type. Also called: zirconium dioxide. Also called: zirkite. Also called: zirconia. Ag, FP used as internal standards. PSC: aP12. To replace 13-307 and 36-420 and validated by calculated pattern 24-1165. Structure references: (1) McCullough, J.D., Frueblood, K.H., Acta Crystallogr., 12 507 (1959); (2) Smith, O.K., Newkirk, H.W., Acta Crystallogr., 18 983 (1965). Mwt: 123.22. Volume[CDD]: 140.70.	1.8038	13	-2 2 1
	1.7830	5	-1 2 2
	1.6937	11	0 0 3
	1.6772	<1	2 2 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
[1.6607]	11	[1 2 2]	1.4262	2	-2 3 1	1.2455	1	-1 1 4
1.6571	11	3 1 0	1.4201	6	0 2 3	1.2321	<1	3 3 0
1.6524	9	-3 1 1	1.4165	4	-1 3 2	1.2230	<1	4 0 1
1.6439	6	0 3 1	1.3615	1	2 3 1	1.2127	1	0 3 3
1.6100	7	-1 1 3	1.3494	<1	3 2 1			
1.5924	4	-1 3 1	1.3398	<1	-3 2 2			
1.5822	3	-2 2 2	1.3253	2	-2 2 3			
1.5459	8	1 3 1	1.3217	4	-4 0 1			
1.5393	7	-2 0 3	1.3113	1	4 0 0			
1.5095	5	3 1 1	1.3089	1	-2 3 2			
1.4960	5	-3 1 2	1.3035	<1	0 4 0			
1.4777	8	1 1 3	1.3005	<1	3 1 2			
1.4520	1	3 2 0	1.2862	<1	-3 1 3			
1.4486	2	2 3 0	1.2700	2	0 0 4			
1.4343	<1	0 3 2	1.2647	4	1 4 0			

Strong lines: 5.16/X 2.84/7 1.82/2 2.62/2 1.85/2 3.70/1 2.54/1 1.30/1

1 -1226

8

Cu2 Mg
Copper Magnesium

Hanawalt 2.12/X 2.03/7 4.07/5 1.35/5 1.25/5 1.06/3 1.76/3 0.92/2 1.61/2 1.19/

Lambda α 70930				d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
Sys. Cubic												
SG Fd3m PS cF 24.00												
a	7.047	b		4.070	50	1	1	1	1.020	4	4	4
α		β		2.120	100	3	1	1	.9900	4	5	5
		τ		2.030	70	2	2	2	.9200	24	7	3
A	7.0470	C		1.760	28	4	0	0				
Dm	5.720	Dx		1.610	20	3	3	1				
F(N)	8.5	M(20)	9.7	1.350	50	5	1	1				
d-sp	Not given			1.250	50	4	4	0				
Int	Other			1.190	20	5	3	1				
Total d's	13			1.070	12	5	3	3				
Color				1.060	32	6	2	2				
Temp												

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k
a	4.983													
b	4.983													
c	4.983													
α	60.00													
β	60.00													
τ	60.00													
Crystal data														
a	7.047													
b	7.047													
c	7.047													
α	90.00													
β	90.00													
τ	90.00													

Optical:

Comments: beta phase, 33 atomic % Mg. Filter is \Zr O2\.

PRR: Anal. Chem.; 10 457; 1938; Hanawalt, J., Rinn, H., Fravel, L.

UCR:

OPR:

13-504

B

Cu Mg2
Copper Magnesium

Hanawalt 2.28/X 2.03/X 4.60/5 4.43/5 2.41/4 3.67/3 1.31/2 2.53/2 1.44/2 1.14/2

Lambda 0.7107			d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
Sys. Orthorhombic												
SG Fddd PS of 48.00												
a 9.07	b 18.24	c 5.283	4.600	50	0	4	0	1.660	5	1	3	3
alpha			4.430	50	1	1	1	1.610	8	4	4	2
A 0.4973 C 0.2896 Z 16			3.670	25	1	3	1	1.560	5	1	11	1
Dm 3.180 Dx 3.406 V 874.00			2.530	15	2	6	0	1.480	5	3	3	3
F(N) 7.2 M(20) 5.6 I/Ic			2.410	38	3	3	1	1.440	15	1	7	3
d-sp Not given			2.280	100	0	8	0	1.410	10	3	5	3
Int Not given			2.130	3	3	5	1	1.310	20	5	9	1
Total d's 19			2.030	100	4	4	0	1.270	10	0	4	4
Color			1.860	10	1	9	1	1.140	15	0	16	0
Temp			1.720	5	1	1	3					

Reduced cell	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l	d	Int	h	k	l
a 5.248															
b 5.248															
c 9.495															
alpha 98.05															
beta 98.05															
gamma 119.56															
Crystal data															
a 9.070															
b 18.240															
c 5.283															
alpha 90.00															
beta 90.00															
gamma 90.00															

Optical:
Comments: Filter \Zr O2\.

PRR: Anal. Chem.; 10 475; 1938; Hanawalt et al.

UCR: Ark. Kemi, Mineral. Geol.; 14 : 1940; Ekwall, Westgren.

OPR:

File: D:\RX_LED\FPT01040.DI

21-jul-1998 17:38

Philips Analytical

PC-APD, Diffraction software

D I F F R A C T I O N :

Sample identification: Filamento Pt 1200K

DI file name: FPT01040.
Input file name: fpt01040Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 10.013
End angle [$^{\circ}2\theta$]: 139.987
Start d-value [Å]: 10.25023
End d-value [Å]: 0.98700
Maximum number of counts: 812Anode material: Co
 $\alpha 1$ Wavelength [Å]: 1.78896
 $\alpha 2$ Wavelength [Å]: 1.79285

Intensities for FIXED slit

Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative of peak
Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Maximum peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 25

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value $\alpha 1$ [Å]	d-value $\alpha 2$ [Å]	T.width [$^{\circ}2\theta$]	Height [counts]	Backgr. [counts]	Rel.int. [%]	Signific
10.345	9.92163	9.94320	0.600	8	21	1.0	1.03
25.105	3.96061	3.96923	0.135	8	9	1.0	0.80
32.610	3.18603	3.19296	0.300	13	9	1.9	1.66
34.995	2.97501	2.98148	0.300	8	9	1.0	1.38
38.380	2.86537	2.87160	0.300	11	10	1.1	1.54
37.550	2.77916	2.78520	0.400	7	10	0.9	0.93
41.220	2.54110	2.54663	0.250	38	14	4.7	2.08
44.670	2.35376	2.35888	0.075	64	20	7.9	0.93
45.940	2.29207	2.29706	0.135	471	21	58.0	1.39
46.100	2.28455	2.28952	0.100	812	21	100.0	0.81
46.560	2.26322	2.26814	0.150	666	22	82.0	1.27
51.825	2.04687	2.05133	0.600	7	18	0.8	0.94
53.775	1.97789	1.98219	0.300	502	16	61.8	7.09
54.105	1.96003	1.96429	0.350	462	16	56.9	7.40
62.740	1.71829	1.72203	0.600	7	9	0.8	1.39
77.770	1.42488	1.42798	0.500	7	12	0.9	1.16
79.405	1.40025	1.40329	0.075	188	13	23.1	1.23
79.790	1.39461	1.39764	0.125	182	13	22.4	0.77
80.590	1.38310	1.38610	0.250	59	14	8.5	0.89
96.950	1.19476	1.19736	0.075	289	24	35.6	2.20
97.245	1.19205	1.19464	0.075	420	24	51.7	5.43
97.530	1.18945	1.19203	0.075	207	24	25.5	0.98
98.305	1.18247	1.18504	0.250	146	24	18.0	1.11
103.030	1.14271	1.14519	0.300	66	18	8.1	2.04
104.430	1.13180	1.13426	0.600	30	18	3.7	3.00

File: D:\RX_LED\PLA01170.DI

21-jul-1998 17:29

Philips Analytical

PC-APD, Diffraction software

D I F F R A C T I O N

Sample identification: platina 1193K

DI file name: PLA01170.

Input file name: PLA01170

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 5.000
 End angle [$^{\circ}2\theta$]: 89.988
 Start d-value [Å]: 20.50548
 End d-value [Å]: 1.26512

Maximum number of counts: 4032

Anode material: Co

 α 1 Wavelength [Å]: 1.78896 α 2 Wavelength [Å]: 1.79285

Intensities for FIXED slit

Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative of peak

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Maximum peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 8

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value α 1 [Å]	d-value α 2 [Å]	T.width [$^{\circ}2\theta$]	Height [counts]	Backgr. [counts]	Rel.int. [%]	Signific
9.320	11.00997	11.03391	0.200	7	16	0.2	0.78
27.195	3.80468	3.81296	0.500	4	6	0.1	0.92
45.895	2.29420	2.29919	0.075	331	19	8.2	0.79
46.040	2.28737	2.29234	0.100	369	19	9.1	1.04
53.520	1.98661	1.99091	0.075	2323	40	57.6	2.35
53.680	1.98113	1.98543	0.075	4032	40	100.0	3.24
53.840	1.97568	1.97997	0.050	1764	40	43.7	7.74
79.410	1.40017	1.40322	0.100	135	14	3.3	0.98



File: D:\RX_LED\AG01040.DI

21-Jul-1998 17:29

Philips Analytical

PC-APD, Diffraction software

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Sample identification: cola de Prata 1200X

DI file name: AG01040.D

Input file name: Ag01040

Start angle [$^{\circ}2\theta$]: 10.011End angle [$^{\circ}2\theta$]: 129.987

Start d-value (Å): 10.25023

End d-value (Å): 0.98700

Maximum number of counts: 562

Anode material: Co

 $\alpha 1$ Wavelength (Å): 1.78896 $\alpha 2$ Wavelength (Å): 1.79285

Intensities for FIXED slit

Peak positions defined by: Minimum of 2nd derivative of peak

Minimum peak tip width: 0.00

Maximum peak tip width: 1.00

Maximum peak base width: 2.00

Minimum significance: 0.75

Number of peaks: 21

D I F F R A C T I O N L I N E S :

Angle [$^{\circ}2\theta$]	d-value $\alpha 1$ (Å)	d-value $\alpha 2$ (Å)	T.width [$^{\circ}2\theta$]	Height [counts]	Backgr. [counts]	Rel.int. [%]	Signific
36.290	2.87224	2.87848	0.600	3	8	0.6	0.78
43.525	2.41256	2.41780	0.150	462	18	82.3	2.04
43.690	2.40389	2.40912	0.125	562	18	100.0	1.00
44.600	2.34728	2.35239	0.350	42	18	7.5	2.87
45.835	2.29467	2.29966	0.250	125	18	22.3	1.72
46.370	2.27198	2.27692	0.200	222	19	39.5	0.97
50.710	2.08881	2.09335	0.075	243	16	43.3	1.62
50.870	2.08267	2.08720	0.075	272	16	48.5	1.62
52.220	2.03247	2.03689	0.350	18	14	3.3	1.81
54.150	1.96521	1.96949	0.200	100	14	17.8	0.94
54.960	1.93846	1.94267	0.200	53	13	9.5	0.79
63.105	1.70937	1.71309	0.600	2	9	0.3	0.81
74.590	1.47624	1.47945	0.100	237	21	42.2	0.79
74.785	1.47295	1.47615	0.075	376	21	67.0	2.33
79.750	1.39519	1.39823	0.150	92	24	16.4	1.09
90.700	1.25731	1.26006	0.350	100	18	17.8	3.49
93.325	1.22780	1.23047	0.800	10	18	1.7	0.97
96.860	1.19560	1.19820	0.350	159	23	28.3	3.97
97.980	1.18538	1.18795	0.300	41	26	7.3	1.03
102.953	1.14330	1.14579	0.150	28	18	5.0	0.95
113.040	1.04331	1.04558	0.600	5	14	1.1	1.24

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [862Mat] Matthiessen, A., *Rep. Brit. Ass.*, 32, 144 (1862)
- [21Nor] Norbury, A. L., *Trans. Farad. Soc.*, 16, 570 (1921)
- [22Fis] Fisher, R. A., *Phil. Trans. A*, A222, 309 (1922)
- [28All] Allibone, T. E., Sykes, C., *J. Inst. Met.*, 39, 173-189 (1928)
- [29Ish] Ishida, S., *J. Mining Inst. Japan*, 529, 256-268, 532, 611-621, 536, 786-790 (1929)
- [31Lin] Linde, J. O., *Ann. Phys.*, 10 (5), 52 (1931)
- [31Nor] Nordheim, L., *Ann. Phys.*, 9 (5), 607 (1931)
- [32Lin] Linde, J. O., *Ann. Phys.*, 15 (5), 219 (1932)
- [33Bas] Bastien, P., *Rev. Met.*, 30, 478-501 (1933)
- [34Gru] Grube, G., Zeppelin, H. V., Bumm, H., *Z. Electrochem.*, 40 (3), 160-164 (1934)
- [34Por] Portvin, A., Bastien, P., *Chim. et Ind.*, Special Nr. (April), 490-519 (1934)
- [35Sal] Saldau, P., Schamray, F., *Z. Anorg. Chem.*, 224, 388-398 (1935)
- [36Mot] Mott, N. F., Jones, H., *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Oxford Univ. Press (1936)
- [40Pog] Pogodin, S. A., Shumova, I. S., Kugucheva, F. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 27 (7), 670-672 (1940)
- [45Hum] Hume-Rothery, W., Raynor, G. V., Butcher, E., *J. Inst. Met.*, 71, 589-601 (1945); *J. Inst. Met.*, 72, 538-542 (1946)
- [45Tem] Temkin, M., *Acta Phys. Chim.*, 20, 411-420 (1945)
- [48Rau] Raub, E., Engel, M., *Z. Metallkd.*, 39, 172-177 (1948)
- [48Red] Redlich, O., Kister, A., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345-348 (1948)

- [48Sha1] Shamray, F. I., Kurnakov, N. S., *Bull. Acad. Sci. URSS, Classe Sci. Chim.*, (1), 83-94 (1948)
- [48Sha2] Shamray, F. I., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (3), 290-301 (1948)
- [50Aug] Augustson, R. N., *U. S. Atomic Energy Commission Publ.*, AECD-3456, (1950)
- [52Cat] Catterall, J. A., *Nature*, 162, 336 (1952)
- [52Gui] Guinier, A., *X-Ray Crystallographic Technology*, Ed. Lonsdale, K., Hilger and Watts Ltd., (1952)
- [52Jon] Jones, A., Lennon, J. H., Nash, R. R., Chang, W. H., Macpeek, E. G., *U. S. Atomic Energy Commission Publ.*, (AF-TR-52-169), 1-130 (1952)
- [52Ura] Urazov, G. G., Mirgalovskaya, M. S., *Dolk. Akad. Nauk SSSR*, 83, 247-250 (1952)
- [53Fre] Freeth, W. E., Raynor, G. V., *J. Inst. Met.*, 82, 575-580 (1953-54)
- [53Lun] Lundin, C. E., McPherson, D. J., Hansen, M., *Trans. AIME*, 197, 273-278 (1953)
- [55Row] Rowland, J. A. Jr., Armantrout, C. E., Walsh, D. F., *Trans. AIME, J. of Metals*, 203, 355-359 (1955)
- [56Fri] Friedel, J., *Can. J. Phys.*, 34, 1190 (1956)
- [56Har] Hardy, H. K., Silcock, J. M., *J. Inst. Met.*, 84, 423-428 (1956)
- [59Dou] Douglass, D. L., Morgan, R. E., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 215, 869-870 (1959)
- [60Koh] Kohler, F., *Monatsh. Chem.*, 91, 783 (1960)
- [60Mik] Mikheeva, V. I., Sterlyadkina, Z. K., Kryukova, O. N., *Russ. J. Inorg. Chem.*, 5, 867-871 (1960)
- [60Saa] Saarivirta, M. J., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 218, 431-437 (1960)
- [62Sho] Showak, W., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 224, 1297-1298 (1962)
- [62Zwi] Zwicker, U., *Metal.*, 16 (5), 409-412 (1962)
- [63Hul] Hultgren, R., Orr, R., Anderson, P., Kelley, K., *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Ed. by John Willey and Sons, Inc., (1963)

- [63Sha] Shamrai, V. F., Fridlayander, I. N., Soholov, A. N., *Issled. Splavov Tsvet. Metallov*, (4), 100-107 (1963)
- [64Don] Donachie, M. J., *J. Inst. Met.*, 92, 180 (1964)
- [65Boc] Bochvar, O. S., Pokhodaev, K. S., *Publ. "Nauka"*, Moscow, 70-77 (1965)
- [65Hil] Hillmann, G. von, Hofmann, W., *Z. Metallkd.*, 56 (5), 279-286 (1965)
- [65Paw] Pawell, M. J. D., *Comput. J.*, 7, 303 (1965)
- [65Too] Toop, G. W., *Trans. Metall. Soc. AIME*, 233, 855 (1965)
- [66Bar] Barret, C. S., Massalski, T. B., *Structure of Metals*, MacGraw-Hill, (1996)
- [67Col] Colinet, C., *D. E. S.*, Fac. Sci., Universidade de Grenoble, França (1967)
- [67Kaw] Kawakatsu, I., Suzuki, H., Kitano, H., *J. Japan. Inst. Met.*, 31 (11), 1253—1257 (1967)
- [67Men] Meny, L., Champigny, M., Beltrando, R., Salaun, P., *J. Microscopie*, 6, 111—112 (1967)
- [67Rie] Rietveld, H. M., *Acta Cryst.*, 22, 151- (1967)
- [67Zim] Ziman, J. M., *Electrons and Phonons*, Oxf. Univ. Press (1967)
- [68Bla] Blatt, F., *Physics of Electronic Conduction in Solids*, McGraw-Hill, New York (1968)
- [68Wol] De Wolff, P. M., *J. Appl. Cryst.*, 5, 108-113 (1968)
- [69Rie] Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, 2, 65- (1969)
- [69Sha] Shamrai, V. F., Fridlayander, I. N., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, (5), 174-179 (1969)
- [70Hil] Hillert, M., Staffanson, *Acta Chem. Scand.*, 24, 3618-3626 (1970)
- [70Kau] Kaufman, L., Bernstein, H., *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York (1970)
- [71Kor] Korol'kov, A. M., Lysova, E. L., *Struktura i Svoistva Legk. Splavov*, Nauka, Moscow, 17-20 (1971)
- [71Kri] Kripyakevich, P. I., Mel'nik, E. V., *All-Union Conf. Chem. Intermetallic Compounds*, Lvov 19-21 Out., 28 (1971)
- [72Lou] Louer, D., Louer, M., *J. Appl. Cryst.*, 5, 271-275 (1972)

- [72Per] Perry, A. J., Hugi, W., *J. Inst. Met.*, 100, 378-380 (1972)
- [73Dri] Dritz, M. E., Kadaner, E. S., Turkina, N. I., Kuzmina, V. I., *Izv. Akad. Nauk SSSR. Met.*, (2), 225-229 (1973)
- [74Phi] Phillips, V. A., *Metallography*, 7, 137-155 (1974)
- [75Bse] Bsenko, L., *J. Less-Common Met.*, 40, 365-366 (1975)
- [75Gab] Gabathuler, J. P., White, P., Parthe, E., *Acta Cryst.*, B 31, 608-610 (1975)
- [75Mug] Muggianu, Y. M., Gambino, M., Bross, J. P., *J. Chim. Phys.*, 22, 83 (1975)
- [76Ash] Ashcroft, N. W., Mermin N. D., *Solid State Physics*, Philadelphia, Holt—Saunders (1976)
- [76Bse] Bsenko, L., *Acta Cryst.*, B 32, 2220-2224 (1976)
- [76Mel] Mel'nik, E. V., Mitrofanova, M. F., Kripyakevich, P. I., Teslyuk M. Yu (decd.), Malinkovick (L'vov), A. N., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.*, 3, 200-204 (1976)
- [77Dri] Dritz, M. E., Padezhnova, E. M., Guzei, L. S., *Izv. Akad. Nauk USSR, Met.*, (2), 205-209 (1977)
- [77Luk] Lukas, H. L., Hening, E. Th., Zimmerman, B., *CALPHAD*, 1, 225 (1977)
- [77Pha] *The Phase Diagrams of Aluminium and Magnesium – base systems*, edited by N. Ch. Abrikosov. Nauka, Moscow, 73-74, (1977)
- [77Sab] Saboungi, M.-L., Hsu, C. C., *CALPHAD*, 1 (3), 237-251 (1977)
- [77Vil] Villars, P., Prince, A., Okamoto, H., *Handbook of Ternary Alloys Phase Diagrams*, Materials Park ASM, 4 (1977)
- [78Ech] Echlin, P., *Scan. Elect. Micros.*, I, 116-139 (1978)
- [78Kuz] Kuznetsov, G. M., Fedorov, V. N., Rodnyanskaya, A. L., Nikonova, A. V., *Sov. Non-Ferrous Met. Res.*, 6, 267-268 (1978)
- [78Zem] Zemansky, M. W., *Calor e Termodinâmica*, McGraw-Hill, traduzido por Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1978)
- [79Fon] de Fontaine, D., *Solid State Physics*, 34, 73 (1979)
- [79Sar] Sarin, V. K., Grant, N. J., *Powd. Metall. Inter.*, 11 (4), 153-157 (1979)
- [79Smi] Smith, G. S., Snyder, R. L., *J. Appl. Cryst.*, 12, 60-65 (1979)

- [79Vos] Voss, H.-J., *Tese de Doutorado*, T. U. Clausthal (1979)
- [79Woo] Woolfson, M. M., *An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Press, (1979)
- [80Car] Carvalho, E. M., Harris, I. R., *J. Mater. Sci.*, 15, 1224-1230 (1980)
- [80For] Forey, P., Glimois, J. L., Feron, J. L., Devely, G., Becle, C., *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, 291, 177-178 (1980)
- [80Hil] Hillert, M., *CALPHAD*, 4 (1), 1-12 (1980)
- [80Sch] Schuermann, E., Geissler, I. K., *Giessereiforschung*, 32 (2), 167-170 (1980)
- [81Man] Mance, A., Mihajlovic, A., *J. Appl. Electrochem.*, 11, 299 (1981)
- [81Mel] Mel'nik, E. V., Kinzhibalo, V. V., *Russ. Metall.*, 3, 154-158 (1981)
- [81NMAB] Rapidly Solidified (RS) Aluminium Alloys. Status y prospects, *National Materials Advisory Board Publication NMAB*, National Academic Press, Washington (1981)
- [81Sch] Schuermann, E., Voss, H.-J., *Giessereiforschung*, 33 (2), 47-53 (1981)
- [81Sun] Sundman, B., Ågren, J., *J. Phys. Chem. Solids*, 42, 297-301 (1981)
- [82Ans] Ansara, I., Pasturel, A., Buschow, K. H., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 69, 447-453 (1982)
- [82Kle] Kleppa, O. J., Watanabe, S., *Metall. Trans. B*, 13B, 391-401 (1982)
- [83Ama] Amado, M. M., Sousa, J. B., Braga, M. E., *Portgal. Phys.*, 14 (1-2), 49-57 (1983)
- [83Mil] Millan, P. P., *J. Met.*, 76 (1983)
- [83Sud] Sudavtsova, S. V., Batalin, G. I., Kalnykov, A. V., Kuznetsov, F., *Sov. Non-Ferrous Met. Res.*, 11, 492-493 (1983)
- [84Dor] Dörre, E., Hübner, H., *Alumina Processing, Properties and Applications*, Spring-Verlag (1984)
- [84Fro] Froes, F. H., Pickens, J. R., *J. Met.*, 14-28 (1984)
- [84Jan] Jansson, B., *TRITA-MAC-0234*, Division of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia (1984)
- [84Lou] Lou, M. Y.-W., Grant, N. J., *Metall. Trans. A*, 15A, 1491-1493 (1984)

- [84Rob] Robinson, V. N. E., Cutmore, N. G., Burdon, R. G., *Scan. Elect. Micros.*, II, 483-492 (1984)
- [85Arn] Arnberg, L., Backmark, U., Bäckström, N., Lange, J., *Mater. Sci. Eng.*, 83, 115-121 (1985)
- [85Gli] Glimois, J. L., Forey, P., Feron, J. L., *J. Less-Common Met.*, 113, 213-224 (1985)
- [85Mor] Moreira, J. M. M., *Tese de Doutorado*, FCUP, Univ. Porto (1985)
- [85Sun] Sundman, B., Jasson, B., Andersson, J. O., *CALPHAD*, 9, 153-190 (1985)
- [86Cha] Chakrabarti, D. J., Ed: Bennett, L. H., *Proc. Symp. Met. Soc. AIME*, 399-416 (1986)
- [86For] Forey, P., Glimois, J. L., Feron, J. L., *J. Less-Common Met.*, 124, 21-27 (1986)
- [86Kne] Kneller, E., Khan, Y., Gorres, U., *Z. Metallkd.*, 77 (1), 43-48 (1986)
- [86Kne2] Kneller, E., Khan, Y., Gorres, U., *Z. Metallkd.*, 77 (3), 152-163 (1986)
- [87Che] Chen, H. S., Kortan, A. R., Parsey, J. M., Jr., *Phys. Rev. B*, 36, 7681-7684 (1987)
- [87Che2] Cheetham, A. K., Thomas, D. M., *J. Solid State Chem.*, 71, 61- (1987)
- [87Har] Harris, S. J., Noble, B., Dinsdale, K., *Journal de Physique*, 48, 415-423 (1987)
- [87Pal] Palmer, I. G., Thomas, M. P., *Metallwissenschaft Technik.*, 41 (6), 600-605 (1987)
- [88Bro] Brown, M. E., *Introduction to Thermal Analysis*, Chapman and Hall (1988)
- [88Dor] Dorward, R. C., *Met. Trans.*, 19A, 1931-1934 (1988)
- [88Dub] Dubost, B., Colinet, C., Ansara, I., *ILL/CODEST Workshop on Quasicrystals*, *World Scientific (Dubois, J. M. and Junot, C., Eds.)*, Grenoble, Março 21-25, 39-52 (1988)
- [88Nay] Nayeb-Hashemi, A. A., Clark, J. B., *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, ASM International, 184-194 (1988)
- [88Pal] Palmer, I. G., Thomas, M. P., Marshall, G. J., *Symposium on Dispersion Strengthened Aluminium Alloys*, AIME, Phoenix, Arizona (EE.UU.), 2.001 (1988)

- [88Vec] Vecchio, K. S., Williams, D.B., *Met. Trans.*, 20A, (12), 2875-2884 (1988)
- [89Che] Chen, S-W., Jan, C-H., Lin, J-C., Chang, Y. A., *Met. Trans*, 20A, (11), 1989-2247 (1989)
- [89Han] Hantsche, H., *Scanning*, 11, 257-280 (1989)
- [89Sco] Scott, V. D., Love, G., *Scanning*, 12, 193-202 (1989)
- [89Seb] Seborg, D. E., Edgar, T. F., Mellichamp, D. A., *Process Dynamics and Control*, Wiley Series in Chemical Engineering (1989)
- [89Sid] Sidorov, O., Essin, Y., Geld, P. V., *Rasplavy*, 8 (3), 28-33 (1989)
- [89Som] Sommer, F., Choi, D. K., *Z. Metallkd.*, 80 (4), 263-269 (1989)
- [90Ari] Arias, D., Abriata, J. P., *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11, 452-459 (1990)
- [90Fri] Fridlyender, N. I., *Metallovedenie i termicheskaya Obrabotka Metallov.*, (4), 2-8 (1990)
- [90Goe] Goel, N. C., Cahoon, J. R., *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11, 528-546 (1990)
- [91Bou] Boultif, A., Louer, D., *J. Appl. Cryst.*, 24, 987-993 (1991)
- [91Che] Chen, S.-W., Beumler, H. W., Chang, Y. A., *Met. Trans.*, 22A (1), 203-213 (1991)
- [91Din] Dinsdale, A. T., *CALPHAD*, 15 (4), 317-425 (1991)
- [91Sin] Singh, R. P., Lawley, A., Friedman, S., Murly, Y. V., *Mater. Sci. Eng.*, A145, 243-255 (1991)
- [91Sun] Sundman, B., *User Aspects of Phase Diagrams*, Ed. Hayes, F. H., Inst. Metals, London (1991)
- [92Luk] Lukas, H. L., Fries, S. G., *J. Phase Equilibria*, 13 (5), 532-541 (1992)
- [92Shu] Shull, R. D., *Thermal Analysis in Metallurgy*, Ed. Shull, R. D. and Joshi, A., The Minerals, Metals & Materials Society (1992)
- [93Bar] Barbaux, Y., Pons, G., *New Rapidly Solidified Aluminium Alloys for Elevated Temperature Applications on Aerospace Structures*, EUROMAT 93, Paris (1993)
- [93Gho] Ghosh, G., *Ternary Alloys*, M.S.I., 356-375 (1993)

- [94COS] COST 507, "Thermochemical Database for Light Metal Alloys", Concerted Action on Materials Sciences, Ed. Ansara, I., European Commission DGXII Publ. (1994)
- [94Fon] de Fontaine, D., *Solid State Physics*, 47, 33 (1994)
- [94Oka] Okamoto, H., Massalski, T. B., *J. Phase Equilibria*, 15 (5), 500-521 (1994)
- [94Rok] Rokhlin, L. L., Dobatkina, T. V., Muratova, E. V., Korolkova, I. G., *Izv. Rus. Akad. Nauk, Met.* (1), 174-179 (1994)
- [94Sau] Saunders, N., "Thermochemical Database for Light Metal Alloys", Concerted Action on Materials Sciences, Ed. Ansara, I., European Commission DGXII Publ., (1994)
- [94Zen] Zeng, K.-J., Hämäläinen, M., Lukas, H., *J. Phase Equilibria*, 15 (6), 577-586 (1994)
- [95Bra1] Braga, M. H., Castro, F., Malheiros, L. F., *Anais do 7º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais*, Aveiro, 18-20 de Setembro, 1, 368-374 (1995)
- [95Bra2] Braga, M. H., Ansara, I., Malheiros, L. F., *J. Phase Equilibria*, 16 (4), 324-330 (1995)
- [95Che] Chen, S.-W., Huang, C.-C., Lin, J.-C., *Chemical Engineering Science*, 50 (3), 417-431 (1995)
- [95Col] Colin and Smithells, J., *Metals Reference Book*, Ed. by Butterworths Scientific Publications, II (1995)
- [95Dup] Dupin, N., *Tese de Doutoramento*, L'Institut National Polytechnique de Grenoble, França (1995)
- [95Tur] Turchanin, M. A., Porokhnya, S. V., *Rasplavy*, (5), 29-32 (1995)
- [96Bra] Braga, M. H., Ansara, I., Malheiros, L. F., *Anais do World Congress CALPHAD XXV*, Erice, Itália, 26-31 de Maio (1996)
- [96/97CRC] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 77th edition, ed. By David R. Lide, CRC Press (1996/97)
- [97Alm] Almeida, B. G., *Tese de Doutoramento*, FCUP, Univ. Porto (1997)
- [97And] Andrés, S. L., *V Curso Philips de Difracción de Raios X*, Madrid (1997)
- [97Bra] Braga, M. H., Malheiros, L. F., Machado, J. M. V., Freitas, O. M., *Anais do Advances in Materials & Processing Technologies (AMPT'97)*, Universidade do Minho (Guimarães), 22-26 de Julho, I, 57-61 (1997)

- [97Igl] Iglesias, E., *V Curso Philips de Difraccão de Raios X*, Madrid (1997)
- [97Lop] López, C. R., *V Curso Philips de Difraccão de Raios X*, Madrid (1997)
- [97Mat] Matesanz, E., *V Curso Philips de Difraccão de Raios X*, Madrid (1997)
- [97Rip] Ripoll, M. M., *V Curso Philips de Difraccão de Raios X*, Madrid (1997)
- [97Sa] Sá, C. M., “*Caracterização morfológica, microestrutural e microanalítica de materiais por microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanálise por raios X – EMPA: EDS/WDS*”, CEMUP (1997)
- [98Bra1] Braga, M. H., Malheiros, L. F., Castro, F., Soares, D., *Z. Metallkd.*, 89, 541-545 (1998)
- [98Bra2] Braga, M. H., Malheiros, L. F., Hämmäläinen, M., *Anais da 15th International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-98)*, Porto, 26 de Julho a 1 de Agosto, C4-12 (1998)
- [98Sau] Saunders, N., Miodownik, A. P., *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series (1998)
- [98Smi] Smith, W. F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, 3^a Edição, McGraw-Hill (1998)
- [99Bra1] Braga, M. H., Malheiros, L. F., Machado, J. M. V., Freitas, O. M., *J. of Materials Processing Technology*, no prelo
- [99Bra2] Braga, M. H., Malheiros, L. F., Hämmäläinen, M., *Thermochimica Acta*, no prelo