

TÍTULO : FORMAÇÃO DE FASES EM SISTEMAS
SÓLIDOS

AUTOR : RUTE HELENA TREVISAN BRUNO

ORIENTADOR : WOLFGANG MAY

A Ruth, Cezar e Margareth.

A minha filha Andressa.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Wolfgang May, meu orientador, pelo estímulo e perseverança.

Ao Prof.Dr. S. Caticha Ellis, pelo apoio e incentivo, em todos os momentos deste trabalho.

Ao Dr. E. Farah, pelas discussões e amizade.

À Dra. Iris Torriani, pelo apoio dado.

Ao Dr. Carlos A. Ribeiro, pelas análises feitas em Pa
ris.

Ao colega Arlindo Antonio Savi, pela ajuda nos polimen
tos das amostras.

Ao colega Cícero Campos, pelo incentivo e amizade.

Ao Sr. Clenio P. Casarin, pelo auxílio nos trabalhos de oficina e vácuo.

Ao Sr. José Alfredo Fraymann, pelos trabalhos de foto
grafia.

A todos que, direta ou indiretamente ajudaram neste tra
balho.

RESUMO

Na primeira parte do trabalho, desenvolvemos as condições termodinâmicas para o estudo dos dois mais importantes mecanismos de transporte em sólidos : reações controladas por difusão e controladas na interface.

A dependência do tempo do crescimento das fases dos produtos de reação foi determinada como um critério decisivo para a caracterização do tipo de reação.

Como exemplos experimentais, foram estudadas as reações nos sistemas Fe-Ti e no sistema SiO_2 -Al. A formação de fases intermetálicas FeTi e Fe_2Ti foi analisada como um processo controlado por difusão, enquanto que a formação da fase Al_2O_3 mostrou ser um processo controlado por reação na interface.

Í N D I C E

Parte 1 - Introdução

Parte 2 - Teoria de Reações em Sólidos

2.1 - Introdução à Teoria das Reações em Sólidos

2.2 - Diagrama de Equilíbrio das Fases

2.3 - Reações químicas

2.4 - Cinética da reação por difusão

2.5 - Formação de Fases por Difusão

2.6 - Reação Controlada na Interface

Parte 3 - Técnicas Experimentais

3.1 - Preparação das amostras

3.1.1 - Obtenção do par Fe-Ti

3.1.2 - Obtenção do $\text{SiO}_2\text{-Al}$ (evaporado)

3.1.3 - Obtenção do par $\text{SiO}_2\text{-Al}$ (metálico)

3.2 - Equipamentos Utilizados nas Análises

Parte 4 - Resultado das análises e discussão

4.1 - Introdução

4.2 - Análise ao Microscópio Ótico

4.3 - Análise qualitativa e quantitativa na Microsonda Elet.

4.4 - Discussão dos resultados obtidos.

Referências Bibliográficas

Tabelas

Figuras e Fotos

INTRODUÇÃO

O estudo das reações em sólidos ganhou nas duas últimas décadas uma crescente importância na física do estado sólido por dois motivos principais: um deles, o aperfeiçoamento das condições analíticas com o aprimoramento dos instrumentos de análise física, e o outro seria a necessidade cada vez maior de sua aplicação na indústria, como por exemplo na fabricação de supercondutores, semi-condutores, fibras óticas.

Através da termodinâmica e da cinética de reação, caracterizam-se dois tipos mais importantes de reações em sólidos : a) os processos controlados por difusão e b) por reação na interface. Este trabalho de pesquisa compreende o estudo destes dois aspectos das reações em sólidos e sua comprovação experimental. Este estudo foi feito através da formação de fases que aparecem nos sistemas : Fe-Ti e SiO_2 -Al. O sistema Fe-Ti é caracterizado pela pequena diferença entre os pontos de fusão de seus componentes e coeficientes de difusão aproximadamente iguais em ambos os lados do sistema. Por isto, o processo de penetração dos átomos de uma região na outra (região de fixação, interface original = região de formação de fases intermetálicas) é controlado pela difusão . O sistema SiO_2 -Al com pontos de fusão de seus elementos muito diferentes terá a interpenetração de seus elementos desequilibrada, havendo certa dificuldade de penetração dos átomos na interface. Nestas condições, é provável que um processo de crescimento de fases seja controlado pela Reação na Interface. A escolha destes dois sistemas em especial, se baseia no fato de que a formação de fases a eles inerente, facilita o estudo das reações nos sólidos através de medidas de largura das fases formadas durante tratamento térmico.

Características do Fe-Ti

Em nosso trabalho, o motivo principal da escolha do sistema Fe-Ti foi sua característica de formar fases intermetálicas, facilitando desta maneira o estudo das reações. Além disso, o estudo do sistema Fe-Ti é interessante devido sua característica de formar hidretos de metal. Estes hidretos são perfeitos armazenadores de hidrogênio, possibilitando assim o transporte do mesmo, de forma conveniente.

Para armazenar H, o Fe-Ti passa por um ciclo de absorção, onde o material Fe-Ti é mantido em estado ativado, a 350 °C e a baixa pressão (10^{-2} mbar). Um recipiente, de massa total 6,3K contendo uma liga pura de Fe-Ti pode guardar 77g de hidrogênio, enquanto que um tubo que contém gás de hidrogênio a alta pressão pesando 17 K, contém somente 150 g de hidrogênio.

Fizemos experimentos com pequenos blocos de Fe-Ti puros, usando para tratamento térmico a temperatura de 1000 °C, já que a temperatura de fusão dos dois elementos é alta (Fe - 1536 °C e Ti - 1668 °C). As análises qualitativas e quantitativas foram feitas após tratamento térmico, na Microsonda Eletrônica e por difratometria de raios-X.

Características do SiO₂-Al

O estudo da formação de fases no sistema SiO₂-Al é interessante sob dois aspectos : um de ordem acadêmica no estudo dos transportes em sólidos e outro de ordem prática, na fabricação de fibras óticas. A fabricação de fibras óticas pelo método de deposição química pela evaporação(4) utiliza a técnica de oxidação ou hidrólise de compostos voláteis. Um fluxo de gás é introduzido num tubo de quartzo, que é aquecido a altas temperaturas (~ 1300 °C) havendo assim uma deposição homogênea do produto de reação sobre as paredes do tubo. Porém em alguns casos tem surgido como produto de reação partículas metálicas, que também se depositam sobre a superfície do tubo e são impurezas que modificam o gradiente de concentração do filme fino, e conseqüentemente acarretam perdas de energia.

No estudo da física dos sólidos, as reações do tipo metal óxido merecem especial atenção no sentido de que elas formam fases intermediárias (ver diagrama de equilíbrio das fases na figura 2-a) que possibilitam o estudo do mecanismo das reações.

O sistema SiO₂-Al foi escolhido tendo em vista exatamente esta formação de fases que ocorre devido a grande diferença dos valores de energia livre de formação dos elementos componentes . Normalmente à 600 °C o SiO₂ é muito estável. Porém, como o calor de formação do SiO₂ ($- 690 \cdot 10^{-6}$ J/Kg mol) é bem menos negativo que do Al₂O₃ ($-1406 \cdot 10^{-6}$ J/Kg mol) que é o óxido formado durante a reação, tem-se a possibilidade da ocorrência de reações à temperaturas relativamente baixas.

Usamos a temperatura de ~ 630 °C para os tratamentos térmicos pois notamos que a maioria dos trabalhos feitos na literatura atual , são realizados à temperaturas maiores que 1000°C.

Na parte experimental foram feitas variações distintas, usando-se blocos de quartzo natural sendo que numa primeira etapa trabalhou-se com alumínio evaporado sobre quartzo, e numa segunda etapa, blocos de alumínio sobre quartzo em amostras do tipo sanduiche.

A fim de determinar as fases presentes na reação, foram feitas análises qualitativas e quantitativas com Microscópio da Eletrônica e por difratometria de raios-X. Para as medidas de largura das fases usou-se um microscópio ótico.

PARTE 2TEORIA DAS REAÇÕES NOS SÓLIDOS2.1 - INTRODUÇÃO

No estudo das reações químicas, a propriedade extensiva de um sistema da mais relevante importância, é a energia livre de Gibbs G . G é uma função de estado (5) que depende da pressão, temperatura e do número de moles das espécies presentes no sistema. A função G é definida como :

$$G(p, T, n_1, \dots, n_i) = H - TS \quad (1)$$

onde H entalpia do sistema

T temperatura absoluta de reação

S entropia do sistema

n_i número de moles das espécies presentes

Porém, ao ocorrer uma reação química, $A + B \rightarrow AB$, haverá uma variação de energia livre ΔG ; então a equação acima, para pressão e temperaturas constantes, é escrita como :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Os valores numéricos de ΔG para uma reação química entre duas fases homogêneas A e B estão tabelados (bibliografia de termodinâmica química) e são facilmente calculados através da equação (2) abaixo (cálculos no item 2.2).

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2)$$

onde ΔG_T - variação de energia livre do processo à temperatura T.

ΔH_{298} - variação de entalpia do sistema à $T=298^\circ\text{K}$

ΔC_p - variação de calor específico à pressão cte

ΔS_{298} - variação de entropia à 298°K

Estas considerações termodinâmicas de uma reação química, independem dos mecanismos de transporte envolvidos.

A seguir, estudar-se-á os vários processos de ocorrência de reações em sólidos, considerando-se o transporte e introduzindo-se o tempo de reação.

O processo mais simples de ocorrência de reações em sólidos se dá quando uma mistura mecânica (pulverizada) de dois elementos A e B, completamente solúveis um no outro é submetida a determinada temperatura T.

A energia livre da mistura mecânica de A e B é dada pelo valor de $G(N)$, $G^0(N)$ no ponto 1 do diagrama da figura 1. Pode-se dizer que o valor de $G^0(N)$ é dado por :

$$G^0(N) = G_A^0 N_A + G_B^0 N_B \quad (3)$$

onde G_A^0 e G_B^0 são as energias livres de A e B puros.

Neste caso, a distância média entre dois átomos A e B é tão pequena que pode ser desprezada, e isto torna o transporte atômico praticamente nulo, fazendo com que a reação se processe quase que instantaneamente, mesmo que seja necessário o uso de um catalisador.

A curva de energia livre $G(N)$ desta solução com n_A moles de A e n_B moles de B, à temperatura constante T em função da composição N ($N = N_A = n_A / n_A + n_B = 1 - N_B$) deve ser dada pela curva da figura 1 (5).

Durante a formação da solução A-B, o valor da energia livre vai diretamente para o ponto 2 do diagrama da figura 1, ponto este que é o de mínima energia livre para esta concentração de A e B.

Termodinamicamente, o processo é descrito como segue.

Pela figura 1, o valor de $G(N)$, energia livre da solução é dado por :

$$G(N) = (G_A^0 + \Delta \bar{G}_A) N_A + (G_B^0 + \Delta \bar{G}_B) N_B \quad (4)$$

onde $\Delta \bar{G}_A$ e $\Delta \bar{G}_B$ = variação de energia livre molar parcial

$$(G_A^0 + \Delta \bar{G}_A) = \mu_A$$

$$(G_B^0 + \Delta \bar{G}_B) = \mu_B \quad \text{potencial-químico de A e B}$$

A variação de energia livre devido a formação da solução será a diferença entre a energia livre da solução $G(N)$ e a energia livre de A e B puros. Isto é dado por :

$$\Delta G(N) = G(N) - G^0(N) \quad (5)$$

onde $G^0(N)$ e $G(N)$ são dados respectivamente pelas equações 3 e 4.

Logo, a equação(5) fica :

$$\Delta G(N) = (G_A^O + \Delta \bar{G}_A) N_A + (G_B^O + \Delta \bar{G}_B) N_B - (G_A^O N_A + G_B^O N_B)$$

$$\Delta G(N) = \Delta \bar{G}_A N_A + \Delta \bar{G}_B N_B \quad (6)$$

A condição de se ter um ou mais compostos dos átomos A e B após a reação química, é governada pelo diagrama de equilíbrio das fases do sistema (parte 2.2).

No caso de se ter A e B compactos, a reação entre estes elementos, a determinada temperatura T, não se processa instantaneamente. Para a totalidade da amostra atingir o estado de equilíbrio descrito pelo diagrama da figura 2-a, seria necessário um tempo infinito. Para um tempo determinado de tratamento térmico, ocorre a formação de um gradiente de concentração, o que é uma situação de não equilíbrio para a amostra total.

Sendo assim, para a descrição da cinética do processo, se faz necessária a introdução do tempo gasto na reação.

Com esta admissão do tempo, não se pode aplicar a termodinâmica clássica no estudo da amostra total. Porém, Darken(21), encontrou uma solução para este tipo de reação, introduzindo o Modelo de Equilíbrio Local. Neste modelo, ele considerou cada pequeno elemento de volume Δv , em equilíbrio com ele mesmo. Deste modo, pode-se aplicar a termodinâmica clássica a cada elemento de volume, obtendo-se assim, uma descrição da amostra total.

Para um sistema A-B completamente solúvel, ocorre, para um determinado tempo de tratamento térmico a uma temperatura T, uma variação contínua da concentração com a posição na amostra.

Quando os sistemas não são completamente solúveis, isto é, quando existe formação de fases a ~~uma~~ dada temperatura T , a situação nas interfaces de concentração $N_{\alpha\beta}$, $N_{\beta\alpha}$, $N_{\beta\gamma}$ e $N_{\gamma\beta}$, para este modelo de equilíbrio local, está no esquema da figura 2 a. Pode-se dizer que cada elemento da amostra, está em concordância com este diagrama de equilíbrio das fases do sistema.

Se o transporte da reação é controlado apenas pela difusão, o diagrama de energia livre (Fig. 2-b) e a curva do potencial químico (Fig. 2-c) determinam os valores da "driving force" ΔG_A .

A curva de variação da concentração N com a distância x na amostra, para este processo controlado pela difusão, está na figura 2-d.

Enfocando a situação apenas na região das interfaces, (Fig. 3) a constância do potencial químico (Fig. 3-a), mostra que não existe uma influência das interfaces no transporte das partículas. Um outro fator de influência direta no processo, é a energia de ativação do transporte G_A^* que está diretamente relacionada com a interação das partículas.

Na Fig. 3-b observa-se a constância da energia de ativação para uma partícula atravessando uma interface. Essa constância é típica para processos que não sofrem influência da interface e são controlados apenas pela difusão.

No caso de se ter um grande aumento na energia de ativação na região da interface, mostrando com isso a grande dificuldade dos átomos para ultrapassarem a região, caracteriza-se esta reação como Controlada na Interface. A figura 4 mostra a situação na região da interface, que neste caso, foge da situação de equilíbrio local do modelo anterior.

A energia de ativação próxima à interface (Fig. 4-b) possui valor muito maior que aquela das regiões distintas da mesma, onde ocorre somente a difusão, que é o processo mais rápido neste caso. Este fato leva a uma descontinuidade na curva do potencial químico da amostra, nas regiões vizinhas à interface (Fig. 4-a). Esta brusca queda no potencial químico provoca também uma distorção nos valores de concentração, havendo uma conseqüente "abertura" nos "gaps" de miscibilidade (Fig. 5-c). Neste caso a curva do potencial químico em função da concentração (Fig. 5-b) é uma curva que apresenta descontinuidade nas regiões imediatamente próximas da interface.

Para a descrição deste dois modelos de reação, se torna indispensável a discussão de processos atomísticos e suas relações com a termodinâmica.

Considerando-se o processo da difusão dentro de um gradiente de concentração, a velocidade v das partículas é dada (17) pelo produto da força F que age sobre elas, pela mobilidade M das mesmas. Seja uma partícula do tipo i . Sua velocidade é dada por :

$$v_i = d s_i / d t = M_i \cdot F_i \quad (7)$$

Para variações infinitesimais de elementos de volume ΔV dos materiais em reação pode-se escrever (8) :

$$\Delta G_m / \Delta V = \Delta G_m^D / \Delta V$$

onde ΔG_m variação de energia livre molar

ΔG_m^D variação de energia livre molar devido aos processos de difusão.

A redução de energia livre do sistema durante a reação, está diretamente relacionada com a energia livre dissipada em processos difusionais :

$$\Delta G_m / V = \Delta G_m^D / V \quad (8)$$

Nos itens 2.4 e 2.5 dá-se as leis da cinética controlada pela difusão para um sistema onde ocorre formação de fases. Quando os passos da reação na interface são muito lentos em relação a processos de difusão, pode-se então ter uma "quebra" do equilíbrio na região vizinha a interface. Neste caso há a possibilidade de que a reação total seja controlada pela reação na interface. Então tem-se que :

$$\Delta G_m / V = \Delta G_m^I / V \quad (9)$$

onde ΔG_m^I = variação de energia livre molar devido a reação na interface

Consequentemente pode ocorrer uma mudança nas leis do tempo da reação (Discussão no item 2.6).

Para um processo mais geral, pode-se escrever :

$$\Delta G_m / V = \Delta G_m^D / V + \Delta G_m^I / V \quad (10)$$

Dependendo da facilidade da reação na interface, ou por difusão, um dos termos da equação (10) acima pode dominar o outro.

Estes dois processos distintos de reação (reação por difusão e controlada na interface) são caracterizados pelas leis do tempo a eles relacionadas. Estas leis podem ser experimentalmente determinadas em sistemas sólidos onde ocorre formação de fases, através de medidas de largura das fases em função do tempo de tratamento térmico.

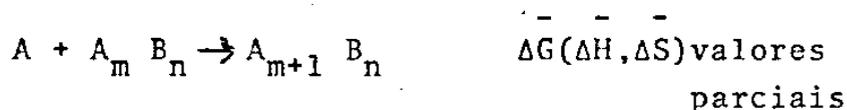
É fundamental neste estudo das reações, o uso de dia

gramas de equilíbrio das fases, através dos quais pode-se ver quais as fases formadas a dada temperatura e quais os valores parciais de energia livre de reação. Estes diagramas governam a formação de fases na reação, dependendo da concentração dos elementos, conforme ver-se-á nos próximos itens.

2.2 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO DAS FASES

Os valores parciais da variação de energia livre de um sistema, podem ser extraídos dos Diagramas de Equilíbrio das fases.

As energias livres parciais molares estão relacionadas com a reação :



onde $\overline{\Delta G}$, $\overline{\Delta H}$ e $\overline{\Delta S}$ são expressos geralmente em termos de um \underline{a} tomo do constituinte A(9).

O diagrama de equilíbrio das fases de um sistema, indica as fases presentes para uma dada temperatura, suas composições, e em que direção tendem a ocorrer se o sistema ainda não atingiu o equilíbrio (10).

Os diagramas de equilíbrio que apresentam menor margem de erros são aqueles que são construídos a partir das curvas de energia livre do sistema para vários valores de temperatura (19).

Numa reação com dois componentes A e B completamente solúveis, a curva da variação de energia livre em função da composição para a solução da reação, é dada pela figura 2.b.

A energia livre da solução binária consistindo de um componente A (de fração molar N_A) e de um componente B (de fração molar N_B) é dada pela equação 6 do item 2.1:

$$\Delta G(N) = \Delta \overline{G}_A N_A + \Delta \overline{G}_B N_B$$

Se os componentes A e B não são completamente solúveis um no outro, por problemas relativos a estrutura cristalina, raio atômico, eletronegatividade ou valência, ocorre um "gap" de solubilidade sólida (11) que pode ser observado na figura 2.a. Neste caso aparecem fases sólidas distintas, as quais variam de sistema para sistema e dependem também da temperatura a que foi submetido o mesmo.

A figura 2 mostra a relação entre o diagrama de energia livre e o de equilíbrio das fases para um sistema binário trifásico a dada temperatura T.

O diagrama de equilíbrio das fases para o sistema Fe-Ti está na figura 6. A temperatura de 1000 °C, na qual foram feitos os trabalhos experimentais, tem-se a formação das fases α Fe, TiFe_2 , TiFe , γ Fe e β Ti, cujos tipos de rede estão na tabela I.

Para o estudo da reação SiO_2 -Al através de diagrama de fases, se faz necessário o estudo de dois diagramas distintos: o de Al-Si e o de SiO_2 - Al_2O_3 . Isto porque não há na literatura o diagrama de equilíbrio das fases Al-Si-O. Pode-se assim proceder, baseado no fato de ser grande a probabilidade de que ocorra uma redução do SiO_2 para Si por parte do Al, com a conseqüente formação do óxido de alumínio(16).

Na figura 7, tem-se o diagrama de equilíbrio para o sistema SiO_2 - Al_2O_3 para temperaturas acima de 1400 °C e na figura 8 para o sistema Al-Si.

Neste trabalho usou-se baixa temperatura de tratamento térmico (630 °C) devido ao baixo ponto de fusão do Al(660 °C).

Assim como os diagramas de equilíbrio das fases fornecem valores parciais de energia livre da reação, a termodinâmica fornece valores integrais de energia livre através de cálculos numéricos.

2.3 A REAÇÃO QUÍMICA

Através da termodinâmica pode-se obter valores numéricos de energia livre, valores estes que preveem a espontaneidade da reação. De acordo com o sinal destes valores, para variações finitas (12) do sistema, tem-se que :

1º) $\Delta G \leq 0$ o processo ocorre espontaneamente

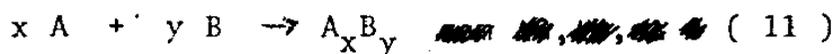
a) $\Delta G = 0$ o processo é reversível

b) $\Delta G < 0$ o processo é irreversível

2º) $\Delta G > 0$ o processo não ocorre espontaneamente porém, seu inverso será espontâneo.

Estas variações de energia livre envolvidas na formação de uma liga binária a partir de seus constituintes são valores integrais de energia.

Se, por exemplo, os elementos A e B formam a liga AB, então :



onde ΔG , ΔH e ΔS da reação possuem valores integrais.

Os cálculos numéricos dos valores integrais da variação de energia livre podem ser obtidos por vários métodos. Foi feito o cálculo da variação de energia livre para a reação entre quartzo e alumínio. Os resultados estão a seguir :

Cálculo Numérico de Valores Integrais de Energia Livre

Um dos caminhos para cálculo de energia livre de um processo é o cálculo de ΔG a partir de medidas de calor de formação, entropia e calor específico (9). A equação 6, item

2.1, dá a variação de energia livre de um processo, em função das composições. Derivando a equação (6) em função da Temperatura:

$$\frac{d \Delta G}{dT} = \frac{\Delta \bar{G}_A \delta N_A}{\delta T} + \frac{N_A \delta \Delta \bar{G}_A}{\delta T} + \frac{\Delta \bar{G}_B \delta N_B}{\delta T} + \frac{N_B \delta \Delta \bar{G}_B}{\delta T}$$

onde N_A e N_B são composições de A e B.

Para composições (N_A e N_B) constantes :

$$\frac{d \Delta G}{dT} = \frac{N_A d \Delta \bar{G}_A}{dT} + \frac{N_B d \Delta \bar{G}_B}{dT} \quad (12)$$

$$\text{mas, } \Delta \bar{G}_A = RT \ln N_A \quad \text{e} \quad \Delta \bar{G}_B = RT \ln N_B \quad (13)$$

então ,

$$\frac{d \Delta G}{dT} = \frac{N_A d (RT \ln N_A)}{dT} + \frac{N_B d (RT \ln N_B)}{dT}$$

$$\frac{d \Delta G}{dT} = N_A \left[\frac{T d(R \ln N_A)}{dT} + R \ln N_A \right] + N_B \left[\frac{T d(R \ln N_B)}{dT} + R \ln N_B \right]$$

multiplicando ambos os lados da equação por T , e combinando as equações de Van'T Hoff* com o resultado, obtem-se :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (14)$$

* Equações de Van'T Hoff :

$$\Delta H = T^2 \frac{d R \ln N}{dT} \quad \Delta S = - \frac{d \Delta G}{dT}$$

A equação (14) é válida para ΔG , ΔH e ΔS a temperatura dada T . Os valores de ΔH e ΔS são geralmente conhecidos e tabulados para a temperatura ambiente, portanto, os valores de ΔG podem ser calculados diretamente para esta temperatura.

Para valores altos de temperatura, deve-se levar em conta as capacidades de calor ΔC_p , logo deve-se considerar a variação de entalpia,

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (15)$$

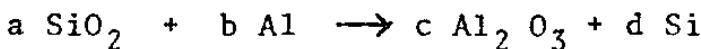
e a variação de entropia (ΔS_T) de formação do composto a temperatura T :

$$\Delta S_T = \int_0^T \{ \Delta C_p / T \} dT \quad (16)$$

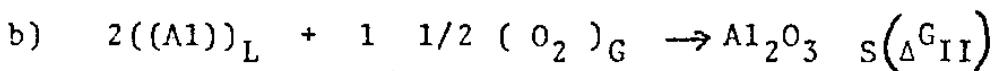
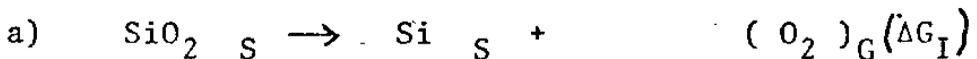
A partir das equações 14, 15 e 16 pode-se escrever:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \Delta C_p / T dT \quad (17)$$

O cálculo de ΔG para a reação abaixo, pode ser feito usando-se a equação (17).



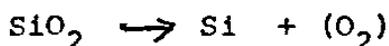
Decompondo a reação, fica:



A variação de energia livre do sistema é dada por :
(Cálculo para $T = 903 \text{ } ^\circ\text{K}$)

$$\Delta G_{\text{total}} = G_{\text{produto}} - G_{\text{reagente}} \quad (18)$$

Cálculo de ΔG_I

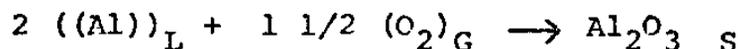


$$\Delta G_I = 210600 + 3.T.\log T - 52,22.T$$

$$\Delta G_I = 210600 + 3(903)\log(903) - 52,22(903)$$

$$\Delta G_I = \text{°} + 170 \text{ kcal/mol}$$

Cálculo de ΔG_{II}



$$\Delta G_{II} = -400810 + 3,98(903) \log(903) - 87,64(903)$$

$$\Delta G_{II} = -332 \text{ kcal/mol}$$

Pela equação 18, a variação total de energia livre
é :

$$\Delta G_T = -332 - (-170)$$

$$\Delta G_T = -162 \text{ kcal / mol}$$

isto é, $\Delta G < 0$, portanto esta reação se processa a $630 \text{ } ^\circ\text{C}$ e é irreversível.

O cálculo numérico da variação de energia livre para a reação



também pode ser calculada através da equação (17).

A variação de entalpia ΔH para a formação de FeTi vale $\Delta H = - 9,7 \text{ Kcal/mol}$,

Os valores de energia livre de uma reação obtidos da equação 17 diferem dos valores de ΔG oriundos do diagrama de equilíbrio das fases estudado no item anterior(2.2), no sentido de que estes últimos são valores parciais, ao passo que a equação 17 fornece valores integrais de energia.

Os valores integrais de energia livre, segundo um trabalho de Carnot, Van't Hoff, Gibbs e Helmholtz(9), podem ser relacionados com o conceito de "driving force", do ponto de vista que a energia livre de uma substância, sob determinadas considerações, é a porção máxima de energia que pode ser transformada em trabalho mecânico.

2.4 CINÉTICA DA REAÇÃO CONTROLADA POR DIFUSÃO

No estudo dos processos químicos que ocorrem nos sólidos, é imprescindível que se faça, além de considerações termodinâmicas, outras referentes ao equilíbrio do sistema. Diz-se que um sistema, a pressão e temperatura constantes está em equilíbrio, quando sua energia livre de Gibbs é um mínimo(13). Este mínimo da energia é alcançado quando o sistema passa de uma configuração de equilíbrio metaestável (de baixa energia livre porém, não mínima) para outra, de menor energia. Tais processos são esclarecidos por modelos atômísticos tais como os que se segue.

Um átomo, ao sofrer tal transformação (de um estado metaestável para outro) passa por dois mínimos de energia livre, os quais são separados por um máximo (G_A^* na figura 9), o qual caracteriza o estado de transição. G_I é a energia livre do átomo no estado inicial e G_F no estado final. A "driving force" da reação é definida como :

$$\Delta G = G_F - G_I \quad (19)$$

Para que um átomo passe de uma configuração inicial para uma configuração final, ele deve ter energia livre suficiente para atingir o estado de transição. Esta energia é definida por :

$$G_A = (G_A^* - G_I) \quad (20)$$

a qual é a energia livre de ativação da reação.

A energia livre adicional necessária para um átomo superar esta barreira termodinâmica é obtida através de flutuações térmicas.

Pode-se dizer então que as velocidades das reações estão relacionadas com a energia livre de ativação G_A^* e com a distribuição de energia resultante das flutuações térmicas, e que elas independem da "driving force". Esta última idéia está na figura 9 onde se vê que a energia livre de ativação G_A^* não está relacionada com a "driving force" ΔG : pode-se traçar inúmeras curvas começando em G_I e terminando em G_F . Diz-se que a "driving force" é independente dos processos de transporte envolvidos (13).

A partir destas idéias, constata-se que a cinética da reação pode ser alterada sem que se altere a termodinâmica do processo.

O estudo das reações controladas por processos difusivos se torna simplificado quando se introduz o modelo de equilíbrio local, anteriormente citado. Neste modelo, considera-se que para infinitesimais variações de volume ΔV existe um equilíbrio local no material em reação.

Hillert(8) caracteriza este modelo, definindo uma "driving force" que é dada pela variação de energia livre por volume ($\Delta G_m/V_m$). Usando esta definição pode-se dizer que, num processo controlado por difusão, nenhuma parte da "driving force" é dissipada durante os passos da reação na interface. Neste caso, escreve-se :

$$\frac{\Delta G_m}{V_m} = \frac{\Delta G_m^D}{V_m} \quad (21)$$

Pode-se estudar a cinética dos processos controlados por difusão através das relações de fluxo. Deste modo pode-se relacionar os coeficientes de difusão com grandezas mensuráveis conforme ver-se-a na descrição a seguir.

O modelo da reação controlada por difusão tem sido longamente estudado, pois ele pode prever a razão de reação sem qualquer conhecimento prévio da reação em si.

As reações químicas ocorrem devido ao movimento dos átomos. A velocidade de um átomo qualquer i , durante uma reação, é dada pela equação 7 ($v_i = M_i F_i$).

Por outro lado, as forças exercidas sobre um átomo A e um átomo B são dadas (7) por F_A e F_B :

$$F_A = - \frac{1}{N_{\text{avg.}}} \frac{\delta (\Delta \bar{G}_A)}{\delta x} \quad (22)$$

$$F_B = - \frac{1}{N_{\text{avg.}}} \frac{\delta (\Delta \bar{G}_B)}{\delta x}$$

onde $N_{\text{avg.}}$ - número de Avogrado ($6,023 \times 10^{23}$ átomos)

$\Delta \bar{G}_A$ e $\Delta \bar{G}_B$ variação de energia livre molar parcial de A e B.

As variações de energia livre de A e B dadas pelas equações 13,

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln N_A \quad \Delta \bar{G}_B = RT \ln N_B$$

são válidas somente para uma solução ideal, onde a fração molar de um componente em solução é igual a sua atividade. Num caso mais geral, escreve-se :

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln a_A \quad \Delta \bar{G}_B = RT \ln a_B$$

As equações da força exercida sobre um átomo (23) ficam :

$$F_A = - kT \frac{\delta \ln a_A}{\delta x} \quad (23)$$

$$F_B = - kT \frac{\delta \ln a_B}{\delta x}$$

A densidade de fluxo por unidade de volume , é portanto dada por:

$$J_A = n_A v_A = n_A M_A F_A = n_A M_A kT \frac{\delta \ln a_A}{\delta x} \quad (24)$$

$$J_B = n_B v_B = -n_B M_B F_B = n_B M_B kT \frac{\delta \ln a_B}{\delta x}$$

onde n_A , n_B = número de átomos A e B por unidade de volume.

Generalizando as equações de fluxo :

$$J_i = - \sum_{i,k} B_{ik} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_k}{\delta x} \quad (25)$$

onde B_{ik} matriz de interação entre os fluxos ($B_{ik} = B_{ki}$).

Considerando um dos mais importantes mecanismos de difusão, o mecanismo dos " vazios ", pode-se chegar as relações de coeficiente de difusão (por vazios) através das relações de fluxo.

Sejam J_A , J_B e J_V os fluxos por unidade de volume dos átomos A , B e dos vazios :

$$J_A = - B_{AA} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_A}{\delta x} - B_{AB} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_B}{\delta x} - B_{Av} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_V}{\delta x} \quad (26 - a)$$

$$J_B = - B_{BA} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_A}{\delta x} - B_{BB} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_B}{\delta x} - B_{BV} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_V}{\delta x} \quad (26-b)$$

$$J_V = - B_{AV} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_A}{\delta x} - B_{BV} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_B}{\delta x} - B_{VV} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta \Delta \bar{G}_V}{\delta x} \quad (26-c)$$

e $J_A + J_B + J_V = 0$, logo,

$$\underbrace{(B_{AA} + B_{BA} + B_{AV})}_{I} \frac{\delta \Delta \bar{G}_A}{\delta x} + \underbrace{(B_{AB} + B_{BB} + B_{BV})}_{II} \frac{\delta \Delta \bar{G}_B}{\delta x} + \underbrace{(B_{AV} + B_{BV} + B_{VV})}_{III} \frac{\delta \Delta \bar{G}_V}{\delta x} = 0$$

A partir daí, escreve-se as equações (26) da seguinte maneira :

$$J_A = - B_{AA} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta (\Delta \bar{G}_A - \Delta \bar{G}_V)}{\delta x} - B_{AB} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta (\Delta \bar{G}_B - \Delta \bar{G}_V)}{\delta x}$$

$$J_B = - B_{AB} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta (\Delta \bar{G}_A - \Delta \bar{G}_V)}{\delta x} - B_{BB} \frac{1}{N_{avg}} \frac{\delta (\Delta \bar{G}_B - \Delta \bar{G}_V)}{\delta x} \quad (27)$$

$$J_V = 0$$

Considerando-se uma situação de equilíbrio local, pode-se então escrever :

$$\Delta G_V = RT \ln \frac{N_z}{N_z^0}$$

onde N_z - número de vacâncias por cm^3

N_z^0 - número de vacâncias por cm^3 na situação de equilíbrio.

No equilíbrio, $N_z = N_z^0$ $\Delta \bar{G}_v = 0$

Considerando-se n_A e n_B o número de átomos por cm^3 e \bar{n} o número de pontos da rede por cm^3 , a fração molar X é dada por:

$X_A = n_A / \bar{n}$ e $X_B = n_B / \bar{n}$. As equações (27) ficam :

$$J_A = B_{AA} \quad kT \quad \frac{d \ln a_A}{dX_A} \frac{\delta X_A}{\delta x} - B_{AB} \quad kT \quad \frac{d \ln a_B}{dX_B} \frac{\delta X_B}{\delta x} \quad (28-a)$$

$$J_B = B_{AB} \quad kT \quad \frac{d \ln a_A}{dX_A} \frac{\delta X_A}{\delta x} - B_{BB} \quad kT \quad \frac{d \ln a_B}{dX_B} \frac{\delta X_B}{\delta x} \quad (28-b)$$

Usando-se considerações termodinâmicas e algébricas e, considerando-se a definição de coeficiente de difusão dada por:

$$J_i = - D_i \frac{\delta C_i}{\delta x}$$

da equação 28, chega-se a :

$$D_A^{AB} = \left[B_{AA} \quad kT / N_A \quad - \quad B_{AB} \quad kT / N_B \right] \frac{d \ln a}{d \ln X} \quad (29-a)$$

$$D_B^{AB} = \left[B_{BB} \quad kT / N_B \quad - \quad B_{AB} \quad kT / N_A \right] \frac{d \ln a}{d \ln X} \quad (29-b)$$

ou,

$$D_A^{AB} \approx D_{A^*}^{AB} \frac{d \ln a}{d \ln X}$$

$$D_B^{AB} \approx D_{B^*}^{AB} \frac{d \ln a}{d \ln X}$$

onde $D_{A^*}^{AB}$ e $D_{B^*}^{AB}$ são dados por :

$$D_{A^*}^{AB} = \left[B_{AA} \frac{RT}{N_A} - B_{AB} \frac{RT}{N_B} \right] \quad (30-a)$$

$$D_{B^*}^{AB} = \left[B_{BB} \frac{RT}{N_B} - B_{AB} \frac{RT}{N_A} \right] \quad (30-b)$$

Lembrando que a matriz B_{ik} , de interação entre os fluxos, está relacionada com a mobilidade M ($B_{ik} = N_i M_i$), vê-se que as equações (29) relacionam a mobilidade M com grandezas mensuráveis, tais como : temperatura, número atômico, atividade, coeficiente de difusão, "driving force" e algumas constantes. É bom notar que somente nas reações controladas por difusão tem-se todas as grandezas determinadas, fato este que não ocorre em processos controlados por reação na interface, conforme ver-se-á no item 2.6 .

2.5 - FORMAÇÃO DE FASES DURANTE PROCESSOS CONTROLADOS POR DIFUSÃO.

As leis de Fick para a difusão polifásica em sistemas binários fornecem as expressões abaixo para as posições da interface, em função do tempo e da temperatura(14) :

$$D = D_0 \exp (- Q / RT) \quad (31-a)$$

$$C (x,t) = C' / 2 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D t}} \right) \right] \quad (31-b)$$

onde em 31-a

D - coeficiente de difusão

D_0 - fator constante independente da temperatura

Q - energia de ativação da difusão

R - constante

T - temperatura

e em 31-b.

C' - concentração do soluto

x - distância entre o plano inicial do soluto e o plano em consideração

D - coeficiente de difusão

t - tempo de tratamento térmico

Kidson(15) fez um estudo do problema do movimento das interfaces e crescimento da fatia de difusão, e provou que se pode obter expressões para estes problemas sem uma solução explícita para $C(x,t)$. Aplicando a primeira lei de Fick (equação 32) diretamente a um sistema de 2,3 ou n fases, Kidson obteve

uma relação entre a largura da fase e o tempo de tratamento térmico aplicado ao sistema .

$$J = - D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (32)$$

J - fluxo de matéria

D - coeficiente de difusão

$\delta C / \delta x$ - gradiente de concentração

A primeira lei de Fick diz que o fluxo de matéria (J) que atravessa uma unidade de área na unidade de tempo, é proporcional ao gradiente de concentração.

Kidson considerou inicialmente um sistema constituído por dois metais puros, os quais possuem solubilidade limitada nas fases primárias e nenhuma fase intermediária (figura 10) e depois estendeu o resultado para um sistema com n fases (figura 11).

A constante de fase

Considerando constantes as concentrações nas interfaces e iguais ao valor no equilíbrio, a razão do avanço da interface até $I_{\alpha\beta}$ é dada por :

$$J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha} = (C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}) \frac{d I_{\alpha\beta}}{dt} \quad (33)$$

Aplicando a equação 32 à expressão 33 acima, e usando o Teorema de Boltzman ($C(x,t) = C(\lambda)$ onde $\lambda = x / \sqrt{t}$), após os cálculos obtem-se :

$$I_{\alpha\beta} = A_{\alpha\beta} \sqrt{t} \quad (34)$$

onde , $I_{\alpha\beta}$ posição da interface
 $A_{\alpha\beta}$ constante de fase
 t tempo de tratamento térmico

Extendendo o problema para um sistema polifásico, obtem-se a expressão :

$$W_j = B_j \sqrt{t} \quad (35)$$

onde W_j é a largura da fase j , e B_j a constante de fase.

A expressão 35 exhibe uma dependência parabólica do tempo, do movimento da interface, a qual é observada experimentalmente (11).

A constante de fase B_j é expressa por :

$$B_j = 2 \left\{ \left[\frac{(DK)_{j+1,j} - (DK)_{j,j+1}}{C_{j,j+1} - C_{j+1,j}} \right] - \left[\frac{(DK)_{j,j-1} - (DK)_{j-1,j}}{C_{j-1,j} - C_{j,j-1}} \right] \right\} \quad (36)$$

onde o coeficiente de difusão $D_{i,j}$ e as concentrações $C_{i,j}$ são para dados tempo e temperatura, constantes para cada interface.

A constante K_{ij} é dada implicitamente pelos coeficiente de difusão do sistema, conforme a equação 37 :

$$K_{ij} = K_{ij}(x,t,D_1, \dots, D_n) = (dC/d\lambda)_{ij} = t(\delta C / \delta x)_{ij} \quad (37)$$

A constante B_j vai depender da razão do avanço das interfaces que limitam a fase j .

O significado físico do sinal da constante de fase B_j é o crescimento ou decréscimo da largura da fase, onde B_j depende de todos os coeficientes de difusão do sistema, através da constante K_{ij} .

Kidson, entre outros tópicos concluiu que : a) a constante de fase B_j deve ser sempre finita e positiva, ainda que pequena ; b) a largura das fases é determinada pelo balanceamento das razões de fluxo e pelo "gap" de miscibilidade das duas interfaces consideradas.

INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NA ESPESSURA DAS FASES.

A influência dos coeficientes de difusão na razão do crescimento das fases pode ser descrita do seguinte modo :

- Se $D_\beta \ll$ comparado com aqueles das fases vizinhas, a razão do fluxo de material na interface ($I_{\beta\alpha}$), necessária para o avanço da fase β será muito pequeno. E por outro lado, o acúmulo de material na interface $I_{\gamma\beta}$ será rápido. Portanto, am bos os efeitos tornarão a fase β muito pequena.

- se $D_\beta \gg$ comparado com aqueles das fases vizinhas os efeitos serão inversos e tenderão a fazer com que a fase β cresça rapidamente.

Conclui-se a partir daí que a ocorrência ou não de uma fase é governada por condições peculiares a uma temperatura particular de aquecimento e que a aplicação da 1ª Lei de Fick para a difusão polifásica em sistemas binários, dá uma simples interpretação física dos vários tipos possíveis de comportamento de crescimento da fatia de difusão.

A relação 35, obtida por Kidson, que dá a dependência parabólica da largura da fase com o tempo, pode ser explicada também em termos de gradiente de concentração. Na figura 12, tem-se a relação entre o diagrama de equilíbrio e as curvas de concentração para um sistema trifásico, onde o processo é controlado por difusão, a temperatura T , para dois valores de tempo (t_1 e t_2). Observa-se uma variação no gradiente de concentração ($\partial C / \partial x$) da curva de concentração para uma variação do tempo. Este gradiente é dado pela tangente à cur-

va, no ponto C_{ij} . A segunda lei de Fick (equação 40) relaciona o gradiente de concentração ($\delta C/\delta x$) com ($\delta C/\delta t$), e pela solução desta lei (equação 41), vê-se que para concentrações constantes, a distância varia com a raiz quadrada do tempo.

$$\frac{d C}{d t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta C}{\delta x} \right) \quad (40)$$

$$C (x, t) = C' / 2 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D t}} \right) \right] \quad (41)$$

O caso de formação de fases em processos controlados por difusão (sistema Fe-Ti) comprova experimentalmente a dependência parabólica do crescimento das fases com o tempo.

2.6 - FORMAÇÃO DE FASES DURANTE PROCESSOS CONTROLADOS POR REAÇÃO NA INTERFACE.

A reação controlada na interface não é até os dias de hoje, estudada em seus detalhes. Hillert (5) dá a relação entre a variação de energia livre devido a reação na interface, ΔG_M^I e a mobilidade da interface :

$$\frac{\Delta G_M^I}{V_M} = v M \quad (42)$$

onde v - velocidade da interface

M - mobilidade da interface(constante de proporcionalidade)

V_M - volume molar

A relação (42) geralmente é escrita na direção oposta :

$$v = M \left[\frac{\Delta G_M^I}{V_M} \right] \quad (43)$$

Para definir o parâmetro M , a equação 43 é escrita:

$$v = M \left[\frac{\Delta G_M^I}{V_M} - F \right]^n \quad (44)$$

onde F - constante de fricção

n - expoente $\neq i$

Poucos trabalhos tem sido feitos para relacionar M a outras quantidades que possam ser obtidas por medidas experimentais.

A mobilidade \underline{M} dos átomos através da interface pode ser relacionada com a difusão através da relação :

$$M = \frac{\delta D^I V_M}{b^2 RT} \quad (45)$$

onde δ largura da fase
 b distância entre os átomos
 D^I difusividade dos átomos

Nesta relação 45, o valor de M está relacionado a grandezas tais como coeficientes de difusão, os quais, para a reação controlada na interface, não foram ainda medidos.

Nestes processos de reação controlada na interface, os passos da reação são governados por um mecanismo muito mais lento do que aquele que controla a difusão no volume, de modo que não se origina qualquer diferença de concentração a medida que nos afastamos da interface. Na figura 5-c ve-se a variação de concentração com a distância numa amostra onde se processa uma reação controlada na interface. O gradiente de concentração (que é tangente a curva $C(x)$) não varia com o tempo, isto significa que a concentração varia constantemente ao longo do volume com o passar do tempo. Ocorre então um alargamento do "gap" de miscibilidade conforme pode-se observar comparando as figuras 2-a e 5-c, que fornecem as curvas de variação de concentração com a distância para os dois tipos de reação.

Com base neste princípio de que a concentração ao longo de uma amostra, onde ocorre reação controlada na interface, varia constantemente com o tempo, pode-se dizer que a lei do tempo que governa o crescimento das fases é dada por :

$$W_{\alpha} = \alpha t \quad (46)$$

onde W_{α} - largura da fase
 α - constante de fase
 t - tempo de tratamento térmico

A expressão acima mostra uma dependência linear do tempo, do movimento da interface, dependência esta que foi observada experimentalmente neste trabalho.

PARTE 3

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 - OBTENÇÃO DO PAR Fe-Ti

Ferro e Titânio puros (99,9 %) *foram cortados em pequenos blocos de dimensões $5 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, com faces paralelas para se obter uma boa fixação, onde as superfícies de contato dos materiais devem estar perfeitamente ajustadas uma a outra.

Cada peça de metal foi lixada a fim de serem tiradas as imperfeições da superfície, provocadas pelo processo de corte. Usou-se lixas fixas sobre discos giratórios na sequência : 400 , 600 e 800 (da mais grossa para a mais fina). As amostras eram giradas sobre a lixa em rotação, no sentido contrário ao do disco, tomando-se de não tirar o paralelismo das faces (medindo-se constantemente a espessura da amostra), e examinando-as após cada lixamento em microscópio ótico.

Após o processo de lixamento, vem o processo de polimento, necessário para tirar as irregularidades da superfície , provocadas pelas lixas, onde usou-se pasta de diamante sobre pano macio, fixo em disco giratório (300 a 400 rpm), com lubrificante. As rugosidades da superfície diminuíam à medida que se mudava a granulidade da pasta de diamante. Usou-se pasta de diamante $7 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ e $0,25 \mu\text{m}$, nesta sequência.

Em seguida ao polimento, a superfície das amostras foram limpas através de ultrassom, onde as amostras ficam embebidas em álcool.

Estando as superfícies planas e limpas, as amostras foram submetidas a fixação, a qual é feita prensando-se as duas peças (Fe e Ti) por meio de um parafuso (Foto 13) e submetendo

* Ver tabela de pureza (Tabela VIII).

o sistema a um tratamento térmico de 600 °C por 4 horas com atmosfera inerte de Ar, o que evita a oxidação das superfícies. O tempo e a temperatura do tratamento térmico foram escolhidos de modo a apenas fixar as duas peças fortemente (fixação por difusão) sem haver reação.

TRATAMENTO TÉRMICO

O tratamento térmico para as amostras de Fe-Ti foi feito de acordo com a tabela II, com as amostras em vácuo (10^{-3} torr). encapsuladas em quartzo.

Medidas precisas de temperatura foram conseguidas colocando-se o termopar (Pt-PtRh 10%) a poucos milímetros da amostra.

A seguir, as amostras foram embutidas em resina sintética, cortadas e polidas com pasta de diamante em pano macio como descrito anteriormente, após o que foram limpas por ultrassom e depois de fotografadas em microscópio ótico, analisadas qualitativa e quantitativamente na Microsonda Eletrônica e por

difratometria.

3.1.2 - OBTENÇÃO DO SiO_2 - Al evaporado

As peças de quartzo natural foram cortadas nas dimensões de $5 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ com superfícies paralelas. A fim de tirar algumas imperfeições deixadas pelo disco cortador, as superfícies foram lixadas em lixa fina (nº 800). Em seguida, foram submetidas ao processo de polimento, o qual consiste em girar-se manualmente a peça sobre vidro, utilizando-se pó de SiC e água destilada como lubrificante. Inicia-se o polimento com o pó de grãos maiores e termina-se com grãos menores, nesta ordem : nº 320, 400, 600 e 800.

No final do polimento, a superfície do quartzo apresenta-se lisa, sem buracos ou riscos porém, não espelhada.

As peças de quartzo foram colocadas no evaporador (Hitachi - modelo HUS- 4GB) e sobre elas foi evaporado alumínio puro (99,9 % peso) sob forma de uma fina camada (0,004mm).

Foram montadas amostras do tipo sanduiche (figura 13.a) usando-se dois blocos de quartzo, tendo alumínio sobre suas superfícies de contato.

A amostra foi submetida a pressão mecânica pelo sistema de parafuso (foto 13) e assim submetida a tratamento térmico feito à temperatura de 660°C por 100 horas.

Para fim de análises, a amostra foi embutida em resina sintética, cortada transversalmente, polida e fotografada em microscópio ótico.

3.1.3 - OBTENÇÃO DO PAR SiO_2 -Al_{Metálico}

Blocos de alumínio metálico de pureza (99,9 % peso)* foram usados para reagir com quartzo natural. As dimensões dos blocos de Al foram : $5 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, idênticas as dos blocos de quartzo. O polimento da superfície do quartzo foi semelhante ao do procedimento anterior e o do alumínio foi feito com lixa nº 800 , fixa em disco giratório, e em seguida com alumina de 1 μm , 0,5 μm , e 0,05 μm sobre tecido macio. Após o polimento, os blocos foram superpostos de acordo com o esquema da figura 13.b e fixados sob pressão mecânica foram submetidos a tratamento térmico.

O tratamento térmico , a vácuo (10^{-3} torr), das amostras de óxido-metal está na tabela III.

Após tratamento térmico, as amostras passaram pelo mesmo processo de embutimento e polimento do sistema anterior

* O Alumínio analisado na Microsonda Eletrônica continha impurezas de Fe.

3.2 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A preparação metalográfica das amostras, descrita em detalhes no item anterior, foi feita de maneira diversa para cada caso em especial (metal duro, metal mole, vidro).

O tratamento térmico foi feito num forno de resistência elétrica adaptado para funcionamento com atmosfera gasosa e a vácuo.

Realizou-se três tipos de análise : ótica, qualitativa e quantitativa. As análises óticas foram feitas em microscópio ótico da Zeiss e as outras duas na Microsonda Eletrônica modelo XMA-5B da Hitachi - Perkin Elmer e no goniômetro horizontal -PW 138 da Philips, cujas especificações principais constam das tabelas IV e V.

A microsonda eletrônica fornece informações sobre regiões muito pequenas. Seu funcionamento se baseia na detecção de raios-X característicos emitidos pela amostra, após ser bombardeada por um feixe de elétrons colimados. As análises quantitativas são feitas através da interpretação das intensidades relativas de raios-X isto é, da relação entre as intensidades de raios-X emitidos pela amostra padrão e pela amostra analisada.

Os dados de contagem de raios-X emitidos, foram submetidos ao programa Magic IV (20) para a correção final das intensidades.

Parte 4

- Resultado das análises das amostras.

4 .1 - Introdução

Para o estudo comparativo de dois tipos de reação em dois sistemas distintos é necessário analisar quais são as fases formadas durante a reação e estudar a lei temporal da formação de fases.

Na análise das fases formadas , usamos a Microsonda eletrônica e o Difratorômetro de raios-X. A microsonda eletrônica fornece informações sobre as concentrações nos limites das fases. Esta microanálise tem certas limitações. Uma delas é no caso de filmes finos (espessura menor que $3\mu\text{m}$) onde se obtém informações falsas pois o diâmetro do feixe , sendo maior que a espessura da amostra, atinge regiões vizinhas a fase estudada. A outra limitação deste método de análise, é a dificuldade de se analisar elementos leves com número atômico menor que 12 (análises deste tipo dão uma grande incerteza nos resultados).

No estudo da lei temporal da formação de fases, medimos a variação das larguras das fases com o tempo de tratamento térmico usando o microscópio ótico. Estas medidas só podem ser realizadas quando é provado, pela análise quantitativa das fases, que não ocorrem mudanças de concentração com o tempo, nos limites das fases.

No caso do sistema Fe-Ti, determinamos os valores de concentração em toda a extensão da zona de reação, o que nos possibilitou calcular os coeficientes de difusão deste sistema.

4.2 - ANÁLISE NO MICROSCÓPIO ÓTICO

Para uma observação detalhada da superfície das amostras , estas foram fotografadas no microscópio ótico, em várias ampliações.

As fotos de 1 a 12, dão o aspecto geral da superfície das amostras. A largura das fases formadas durante tratamento térmico foram medidas sobre as fotos.

4.3 - ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA

A) Fe-Ti

As medidas de largura das fases formadas durante tratamento térmico foram feitas através das fotos da superfície das amostras (valores médios de 10 determinações). Estes valores estão na tabela IX.

Particularmente, para tempos pequenos tornou-se difícil fazer medidas independentes para cada uma das fases formadas porque a interface limite entre as duas fases não estava bem delineada. Por outro lado, o bom contraste das fases intermetálicas nos lados dos metais, possibilitou-nos fazer medidas da soma das duas fases : $FeTi + Fe_2Ti$..

Os valores médios de largura das fases da tabela IX, se distribuem aproximadamente em 50 % do valor para cada fase, sendo que a fase $FeTi$, para tempos pequenos, mostra um valor relativamente maior que a fase Fe_2Ti .

Na fase $FeTi$ foram encontradas precipitações de TiC^* para tempos de tratamento térmico pequenos (ver figura 14).

Os valores da tabela IX foram graficados (Fig. 20-a e 20-b) a fim de se analisar o comportamento da lei temporal.

Na figura 20-a tem-se os valores de x em função de t . Incluindo o valor de $t=0 \rightarrow x=0$, vê-se que para tempos pequenos, ocorre um desvio para valores maiores, e para tempos grandes, há um desvio para valores menores.

Na figura 20-b analisamos esta mesma lei em papel log-log, e fazendo-se $x = k t^n$ encontramos $n = 0,4$.

* A formação de TiC se deve provavelmente a solução de carvão no Fe e a difusão do mesmo nas fases intermetálicas durante o tratamento térmico.

Para uma exata identificação dos compostos das novas fases formadas durante o tratamento térmico, usou-se difratometria de raios-X numa das amostras (20 h/1000 °C). A análise de raios-X foi feita em cinco superfícies diferentes (secção transversal) da amostra, começando-se do lado do Fe, até chegar na zona do Ti. No esquema da figura 14-a estão representados os planos de secção transversal, onde foram feitas as análises, os quais foram obtidos fazendo-se desbantes sucessivos na amostra.

A figura 14-b mostra os diagramas do difratômetro para as 5 superfícies analisadas. Nota-se na região próxima do Fe, a presença da fase Fe(Ti) e na região próxima ao Ti, a fase Ti(Fe). Nota-se também, que a intensidade da linha Fe_2Ti decresce no sentido do ferro para o titânio, enquanto que a intensidade da linha FeTi cresce neste sentido. Este é um resultado esperado, que é previsto pelo diagrama de equilíbrio das fases do sistema Fe-Ti (figura 6).

Analisando-se pontos fixos da zona da amostra na região do Fe-Ti, obteve-se os dados de concentração da tabela VII.

Fazendo-se uma varredura de raios-X ao longo da amostra obteve-se o diagrama de intensidades da figura 15 (diagrama feito na Microsonda Eletrônica).

Na tabela VII tem-se os valores teóricos de concentração de Fe e Ti nas fases Fe_2Ti e FeTi. Estes valores são calculados em % peso, considerando-se os números atômicos dos elementos Fe e Ti.

Usando a equação 35 que dá o valor da constante de fase em função do tempo e da largura da fase, calculou-se os valores da constante de fase B_j para a fase (FeTi + Fe_2Ti) (tabela IX). Os valores de B_j , são finitos e positivos (15).

Coefficiente de difusão

Feitas as análises na zona total de difusão, aplicou-se o método de Boltzman- Matano (fig. 16 e 17) e determinou-se os coeficientes de difusão $D_{\text{Fe-Ti}}$ que é dado por :

$$D_{\text{FeTi}}(C) = - \frac{1}{2t} \frac{\delta x}{\delta C} \int_{C_A^0}^{C_A} x' dC$$

Na figura 19 tem-se a variação de D_{FeTi} em $\alpha\text{Fe}(\text{Ti})$ e $\beta\text{Ti}(\text{Fe})$.

Alguns dos valores de D estão na tabela X.

A curva da concentração (Fe-Ti) pela distância na amostra (10h/1000°C) está na figura 18. mostrando a interface original e a interface de Matano.

Para a escala de distância usada neste gráfico, é impossível mostrar a presença de fases intermetálicas (largura das fases $\sim 1 \mu\text{m}$)

B - SiO₂ - Al (evaporado)

Devido a pequena espessura das novas fases formadas não foi possível fazer análise pontual na região de reação. Apenas foi possível a análise qualitativa feita segundo uma linha que atravessa a amostra (figura 21).

O diagrama de intensidades de raios-X, cujo perfil esquemático está na figura 21, revela que a linha de Si é mais intensa na região de reação e cai de intensidade na região do alumínio. Normalmente, numa difusão de dois materiais, ocorre uma interpenetração dos átomos de um material no outro. Neste caso porém, ve-se que os átomos de Si atravessaram a camada de Al e ficaram na região de reação.

O prosseguimento de novos experimentos com este tipo de amostra, de alumínio evaporado sobre quartzo, foi interrompido pois o principal objetivo deste trabalho, que é o estudo da formação de fases, ficava prejudicado. Necessitava-se de uma área maior de Al, e por este motivo, passou-se para uma variação deste sistema SiO₂-Al, usando-se pequenos cubos de Al metálico.

O alumínio evaporado possui a vantagem de criar uma perfeita superfície de contato entre quartzo e o alumínio, facilitando deste modo o início da reação.

C- SiO₂ - Al (metálico)

As análises qualitativas indicaram a formação de várias regiões. Uma configuração geral da superfície da amostra está na figura 22. A região de reação ficou entre o Al e o SiO₂. Na extremidade da zona de reação, na direção oposta ao alumínio apareceu um filête de aspecto metálico, que revelou-se ser de Al (97 % peso). No interior da zona de reação, aparecem canais que vão do alumínio ao filete (detalhes nas fotos 7 e 9).

A região de reação (Foto 8) é escura e é constituída de Al e O. Nas Extremidades do alumínio, formaram-se partículas (detalhes foto 12)* de aspecto metálico.

Na figura 24 tem-se o esquema de uma amostra tratada termicamente por 49 horas, à 630°C. É interessante notar que a reação que vai na direção do alumínio para o quartzo, encontrou-se no centro do quartzo, tomando toda esta região. Nesta amostra foi feita a análise qualitativa e quantitativa, cujos dados estão nas tabelas XII e XIII. Estas análises foram feitas nos pontos marcados nas fotos 10, 11 e 12, que dão detalhes da superfície da amostra.

Os pontos 1, 2 e 3 (foto 10) que se situam sobre o filête metálico são de alumínio. Os pontos 4 e 5 (foto 10) que pertencem a uma região semelhante a esta primeira de alumínio, possuem apenas 48 % peso de alumínio. Porém esta leitura pode ser falsa pois o diâmetro do feixe pode ser pouco maior do que a largura do filête.

Os pontos 6, 7 e 8 (foto 11) que pertencem a região de reação, possuem concentrações semelhantes de Al : 48,48 e 49 % peso respectivamente e concentrações de silício com pequenas variações (3, 2 e 7 % peso) em cada um dos três pontos.

Os pontos 9,10 e 11 (foto 12) se situam sobre as partículas formadas nas extremidades do alumínio e os pontos 12 e 13 (foto 12) estão sobre o alumínio (96 % peso).

A fim de determinar os elementos presentes na região de reação (Al-Si-O) , fizemos um corte transversal na amostra , na região de reação, e a submetemos a análises de raios-X(difratometria), e o resultado foi : a região de difusão é composta de Al_2O_3 (fase α) e Al. Para uma confirmação dos resultados, foi feita análise de p̄o, cujos resultados estão na tabela XIV.(22).

Através dos dados da análise quantitativa da microsonda Eletrônica, foi feito um perfil esquemático das concentrações de alumínio e silício para a reação SiO_2 -Al (figura 25).

As partículas (pontos 9,10 e 11 , foto 12), formadas na região do Al possuem em sua constituição, além de Al e Si , Fe, Mn e Cr. Pode-se dizer que isto ocorre devido a impurezas oriundas da preparação da amostra (por exemplo, do suporte das amostras durante tratamento térmico).(Tabela XIII).

A variação da largura da fase, com o tempo de tratamento térmico pode ser observada nas fotos 3, 4, 5 e 6 , que mostram a região de reação para quatro tratamentos térmicos diferentes. A largura das fases foi medida diretamente com o microscópio ótico e conferida através das fotos e estão na tabela abaixo.(tabela XI).

Os dados da tabela XI foram graficados(Figura 25) dando uma variação de x do tipo $\Delta x = k t^n$. $n = 1,04$.

CONSIDERAÇÕES SOBRE DESVIOS

No estudo comparativo do transporte de matéria nos sólidos por reação na interface e por difusão, são existem dois valores de relevância : primeiro a possível variação de concentração nos limites das fases e segundo a determinação da lei da temperatura do crescimento das fases.

Para o primeiro caso, somente pudemos mostrar resultados qualitativos, pois para determinações exatas de concentrações nos limites de fase, se necessita de um trabalho experimental mais acurado, conforme foi discutido por May e Casarin (22) para análises no sistema Al-Al₂Cu.

Os desvios que podem ser encontrados na determinação da lei temporal do crescimento das fases podem ser relacionados com problemas de tratamento térmico e com as medidas de largura das fases.

Na amostra Fe-Ti , as determinações de tempo foram feitas com um desvio de $\pm 10^{\circ}$, sendo que os tempos de estabilização da temperatura podem ser desprezados.

Os desvios na determinação da largura das fases FeTi e Fe₂Ti aparecem devido as dificuldades de resolução das micrografias, e de uma formação irregular das fronteiras de crescimento das fases.

Por estas indeterminações, calculamos um desvio médio de $\pm 1 \mu\text{m}$ (25 %) para espessuras pequenas e de $\pm 1,5 \mu\text{m}$ (15%) para espessuras maiores.

Na amostra SiO₂-Al, as determinações de temperatura não foram exatas como para o caso do Fe-Ti. Neste caso, na região de 630 °C temos uma incerteza de $\pm 20^{\circ}$.

Esta variação de temperatura, em nosso trabalho, não ocasiona mudanças notáveis nos parâmetros de reação. Isto porque normalmente, em fases líquidas, como em nosso exemplo a fase Al-Si acima do ponto eutético, a energia de ativação é pequena, não ocasionando mudanças grandes do coeficiente de difusão com a temperatura.

A incerteza nos valores das larguras de fase não pode ser excluída mesmo no caso do SiO_2 -Al onde a largura da fase possui valores absolutos mais altos que no caso do Fe-Ti. Pode-se atribuir esta incerteza a irregularidade dos limites das fases.

•

4.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

A dependência temporal do crescimento das fases é um critério importante no estudo das reações em sólidos.

Reações nos limites de fases são caracterizadas por uma lei de crescimento linear. Encontra-se frequentemente na literatura, o crescimento de fases controlado pela difusão, o qual apresenta uma proporcionalidade com \sqrt{t} . Estes dois exemplos que são analisados experimentalmente neste trabalho, determinam ambas as leis de tempo.

Fe-Ti Para a formação das fases intermetálicas FeTi e Fe₂Ti no sistema Fe-Ti a 1000°C, foi determinada uma lei de crescimento parabólica ($\Delta x = B t^n$ com $n = 0,5$) cujo gráfico linear incluindo o ponto $t=0$ está na figura 20 - a. Na figura 20 - b temos a curva logarítmica (log-log) onde $n = 0,42$.

O crescimento da largura das fases relativamente mais rápido para tempos pequenos, ocorre provavelmente devido a formação de TiC, o que ocasiona uma dilatação das primeiras fases enriquecidas de Ti, onde a parte do carvão em solução difunde com uma velocidade relativamente alta ($D_C^{\gamma Fe} = 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) (14).

As constantes de fase determinadas para FeTi e Fe₂Ti são aproximadamente iguais, então pode-se escrever :

$$B_{\text{FeTi}} = B_{\text{Fe}_2\text{Ti}} = 1/2 B = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ cm/ s}^{\frac{1}{2}}$$

onde B é o valor médio das constantes de fase. (Tabela IX).

Os valores de coeficiente de difusão para estas amostras, os quais foram determinados pelo método de Boltzman-Matano, estão de acordo com os valores encontrados na literatura (28).

Com estes valores de coeficiente de difusão, foi possível fazer uma estimação teórica das constantes de crescimento dadas anteriormente, pela equação de Kidson (equação 36) que fornece $B_{\text{Teórico}} = 15 \cdot 10^{-6} \text{ cm}/\sqrt{s}$.

Apesar da aproximação grosseira dos valores do gradiente de concentração nos limites de fase (figura 18), e do uso dos coeficientes de difusão química e não dos coeficientes de difusão parciais no cálculo da constante de fase teórica, o valor obtido mostra um resultado relativamente satisfatório.

SiO₂-Al

Ao se combinar metal + óxido, deve-se necessariamente encontrar mobilidades dos átomos diferentes nas duas metades da amostra. Isto está condicionado a mudança dos mecanismos de transporte ao qual está sujeita a reação (difusão por vacâncias no metal e troca de ions nos óxidos).

No caso da combinação de SiO₂ + Al, e tratamento térmico na região de 600 °C, pouco abaixo da temperatura de fusão do Al, este comportamento atômico diferente dos dois lados, é reforçado por se encontrar uma fase líquida (Al-Si reação eutética) próxima do SiO₂. Esta diferença de mobilidade atômica em ambos os lados da amostra SiO₂-Al, criam condições que levam a transição dos átomos da região do SiO₂ para a região do Al, controlar a velocidade da reação.

Após sofrer esta transição (do SiO₂ para o Al), os átomos do O, devido a grande diferença de entalpia, se combinam com o Al e formam o Al₂O₃.

O Si fica em solução no resto da fase do Al e difunde-se em regiões mais afastadas da interface.

O transporte do Al dentro da região de reação e o transporte do Si reduzido, é feito através de micro-canais e pela difusão na superfície. Se se exclui a possibilidade destes transportes, pode-se dizer que não há progresso da reação, pois a mobilidade dentro do Al_2O_3 é tão pequena como no quartzo.

Determinamos uma lei linear de reação $\Delta x \propto t$ que tem velocidade até que o quartzo seja totalmente consumido pela reação. A constante de fase é $\alpha = 0.75 \cdot 10^{-6}$ cm/ s .

Na literatura não se encontra resultados experimentais com amostras compactas de Al. Reações com filmes finos (até 1500 Å) foram feitas por Cavanagh(23) e Prabriputaloong(24).

Estes autores estudaram a reação em filmes finos de Al com SiO_2 na região sub e sobre eutética. Eles determinaram como produto de reação γAl_2O_3 (Cavanagh) e $\theta-Al_2O_3$ e $\alpha-Al_2O_3$ (Prabriputalong), porém em nosso trabalho, determinamos a fase modificação de αAl_2O_3 .

Cavanagh determinou o comportamento de reação através do transporte no limite de grão (energia de ativação 22 kcal/mol) e do transporte no volume do Al no SiO_2 . Como estas experiências são feitas entre 500 e 565 °C (região sub-eutética), e a espessura das amostras em geral é pequena, não se pode fazer comparações diretas com nosso trabalho.

Na tabela VI tem-se os valores dos coeficientes de difusão extrapolados para 630 °C, como também os valores de D no Al_2O_3 e SiO_2 da literatura (também extrapolados), e também o coeficiente de difusão do Si no Al líquido.

A partir da aproximação : $D = x^2 / 2t$, e usando-se os valores de largura das fases, foi possível calcular um coeficiente de difusão, o qual corresponde a velocidade de reação (tabela VI). Este valor de D, fica entre o valor para reações em filmes finos e o para difusão no líquido.

B I B L I O G R A F I A

- (1) . Cullity, B.D. - "Elements of X-Ray Diffraction" - Addison
Wesley (1959)
- (2) . R.H. Wiswall Jr., J.J. Reilly, "Metal Hydrides for energy
storage" - Brookhaven National Laboratory Upton, New
York.
- (3) . M.A. Dick, H. Wenzel, Inst. Fur Fest Kornerforschung - KFA
Julich, 517, W. Germany
- (4) . MAC Chesney, et al - Bell Laboratories - Murray Hill,
New Jersey 07974 - USA.
- (5) . Gaskell, D. "Introduction to Metallurgical Thermodynamics"
Mc Graw - Hill (1973).
- (6) . Gordon, Paul - Principles of phase diagrams in Materials
Science / MacGraw Hill (1968).
- (7) . Heumann, T. - Diffusions in Metallen-Westfalische
Wilhelms Universitat - Inst. fur Metallforshung (1970).
- (8) . M. Hillert - Metall. Trans. AIME vol. 6A - January
(1975), p. 5.
- (9) . Kubaschewski and Evans - Metallurgical Thermochemistry
4 ed. - Oxford, Pergamon , 1967
- (10) . Van Vleck, T.H. - "Princípio da Ciência dos Materiais"
S.P. / Blucher /1970
- (11) . W. Jost - "Diffusions in solids, liquids and gases",
Academic Press - N.Y. (1969).
- (12) . B.H. Mahan - Química
- (13) . J. Burke - The kinetics of Phase Transformation in
Metals - Pergamon Press (1965).

- (14) . Y. Adda et J. Philibert - "La Difusion dans les solids"
Vol. I INSTS, Paris (1966).
- (15) . G.V. Kidson - J. Nucl. Mat. 3, n^o 1 (1961) 21, 29.
- (16) . K. Prabripataloong, M.R. Piggot - J. Elec. Soc., March
(1974).
- (17) . J.S. Best, J.O. McCaldin - J. Appl. Phys. vol. 46,
n^o 9 (1975).
- (18) . Phase Diagrams - Mat. Science and Technology - vol. 61 -
Edit. Allen M. Alper - New York - London (1970).
- (19) . J.W. Colby - Magic IV - A Computer Program for Quantita-
tive electron Microprobe Analysis - Bell Tel. Lab. Inc.
- (20) . Darken, L.S. - Trans. Metal. Soc. - Aime - vol. 221,
654 (1961).
- (21) . Farah, E.A. - Tese de Doutorado - Instituto de Física
UNICAMP (1978).
- (22) . May, W. ; Casarin, C. aguardando publicação no Ciência e
Cultura.
- (23) . K.Prabripataloong, Piggott, M.R. - J.Elec.Soc. March 1974
pg. 430.
- (24) . Cavanagh . , et al - Japanese J. Appl. Phys. , vol.15N.10
pp. 1877-1880
- (25) . Samsonov, G.V. - The Oxide Handbook - IFI/PLENUM . NY-
London - 1973 pg. 170.
- (26) . Cavanagh, E. et al - Japan. J. Appl. Phys. 15(1976) 9
- (27) . Lozovskii, V.N. ; Politova, N.F. ; Sklyarov, Yu.I. - R.J.
Phys.Chem - 50(8) 1976 p 1284.
- (28) . Hirano, K, Ipposhi, Y.I. - J. Jap. Inst. Met. 1968, 9, 5 -815

elemento	rede	a_0 (Å)	c_0 (Å)
γ Fe	fcc	3,639	-
α Fe	bcc	2,866	-
TiFe ₂	hexagonal	4,78	7,799
TiFe	cúbica	2,976	-
β Ti	hexagonal	2,950	4,686

TABELA I

Tipos de rede Fe-Ti

nº da amostra	t(h)/1000 °C
1	5
2	20
3	40
4	80
5	160

TABELA II

Tratamento térmico do Fe-Ti (Vácuo 10^{-3} torr)

nº da amostra	t(h) / 630 °C
1	16
2	36
3	49

TABELA III

Tratamento térmico SiO₂-Al metálico

Tensão de operação : 5 - 50 Kv

Sistema Eletro-Ótico : 3 lentes eletromagnéticas

Ótica de raios-X : 2 espectômetros c/ cristais e detectores
duplos

2 detectores : xenônio selado

fluxo prop. de Ar

ângulo de emergência do R-X : 38 °

Ótica de Luz :

Iluminação : campo claro

luz polarizada

luz transmitida não polarizada

Magnificação : 300 X

Amostra : tamanho : 1 1/4 diâmetro x 3/4 pés de espessura

capacidade : 8 espécimes

movimentos : X,Y,Z e rotação

Feixe Eletrônico : 3 osciloscópios eletromagnéticos

mag. 100 a 30.000 X

Sistema de vácuo : 2 bombas mecânicas

1 bomba difusora (700 l/s)

TABELA IV

Especificações Técnicas da Microsonda Eletrônica Hitachi-
Perkin-Elmer

Range de " Scanning" : $\theta = 360^{\circ}$ (-65° 2θ 165°)

Leitura Acurada : p/ $0,01^{\circ}$ (θ e 2θ)

Possibilidades de "Scanning" : θ ou $2\theta + \theta$

Passos de "Scanning" :

$1/8^{\circ}$, $1/4^{\circ}$, $1/2^{\circ}$, 1° , 2° (2θ / min)

TABELA V

Especificações Técnicas do Goniômetro Horizontal

PW-138 - Philips

Elemento	Sistema	D_0 (cm ² /s)	Q (kcal/mol)	D (cm ² /s)	referência
Fe ⁵⁹	Al ₂ O ₃	$9,18 \cdot 10^{-6}$	23,79	$2,6 \cdot 10^{-12}$	(25)
P	SiO ₂	$32 \cdot 10^{-7}$	25,12	$2,5 \cdot 10^{-13}$	(25)
Al	SiO ₂	85	49,8	$9,0 \cdot 10^{-11}$	(26)
Si	Al _{Liq}	$1,0 \cdot 10^{-2}$	7,9	$1,2 \cdot 10^{-4}$	(27)
				$4,0 \cdot 10^{-8}$	este trabalho

TABELA VI

COEFICIENTES DE DIFUSÃO CALCULADOS (630 °C)

	Sistemas	Tempo de tratamento (h) térmico / 1000° C	Zonas do Fe				Zonas do Ti			
			$(I/I_0)_{Ti}$	$(I/I_0)_{Fe}$	C_{Ti}	C_{Fe}	$(I/I_0)_{Ti}$	$(I/I_0)_{Fe}$	C_{Ti}	C_{Fe}
Análise Quantita- tiva. Valores Calculados de C_{Fe} e C_{Ti} .	Fe/Ti	20	0,297	0,699 •	0,297	0,734	0,507	0,463	0,497	0,507
	Fe/Ti	80	0,314	0,686	0,307	0,721	0,508	0,503	0,498	0,547
	Fe/Ti	160	0,329	0,675	0,322	0,710	0,513	0,506	0,503	0,550
Valores Teóricos de C_{Fe} e C_{Ti} .	Fase		C_{Ti}		C_{Fe}		C_{Ti}		C_{Fe}	
	Fe ₂ Ti		0,3001		0,699					
		FeTi					0,4617	0,5383		

TABELA VII

Valores teóricos e experimentais de concentração. Sistema Fe-Ti.

Impurezas do Fe		Impurezas do Ti	
concentração	elemento	concentração	elemento
0,006	C	< 0,01	C
0,001	N	~ 0,01	N
< 0,001	O	~ 0,02	Fe
< 0,005	Si	~ 0,045	O
< 0,005	Al		
< 0,005	S		
< 0,005	P		
< 0,002	Mn		

TABELA VIII

Impurezas do Fe e do Ti.

n	t(h)	\bar{x} (μm) $\cdot 10^3$	B_j ($\text{cm} \sqrt{\text{s}}$)
1	5	3,40	2,50 10^{-6}
2	20	5,53	2,06 10^{-6}
3	40	7,14	1,88 10^{-6}
4	80	8,75	1,63 10^{-6}
5	160	12,14	1,59 10^{-6}

TABELA IX

Valôres da constante de fase para o Fe-Ti.

D (cm^2/s) $\cdot 10^{-9}$	C (at % Ti)
1,2	1,5
1,6	2,0
2,0	2,8
2,3	3,6
2,4	4,3
2,5	5,0
2,6	5,7
2,4	80,0
3,3	81,4
4,8	83,2
7,8	85,0
8,2	87,4
10,0	89,6
13,0	92,4
13,0	95,4

TABELA X

Coefficientes de Difusão Fe-Ti.

n	$\bar{x}(\text{mm}) / 10$	t(h)/660°C
1	0,38	16
2	1,06	36
3	1,38	49

TABELA XI

Medidas de largura de fase , em função do tempo de tratamento térmico. SiO₂-Al.

pontos	elementos (C peso% ± 2)			
n	Al	O	Si	O
1	97,18	-	1,24	-
2	97,33	-	1,50	-
3	96,69	-	1,37	-
4	48,79	43,32	9,15	1,04
5	48,46	43,03	9,17	10,45
6	48,63	43,18	3,46	3,94
7	49,69	44,12	1,95	2,22
8	47,15	41,86	7,17	8,17
9	51,84	46,03	8,36	9,53
10	49,78	42,20	7,60	8,66
11	49,67	44,10	7,47	8,51
12	95,95	-	1,16	1,32

TABELA XII

ANÁLISE QUANTITATIVA (% PESO)

AMOSTRA SiO₂-Al.

Obs. Os valores de concentração do O foram calculados por estequiometria.

n	Elemento	Valores obtidos		valores tabelados	
		d ^o (Å)	I _{relativa}	d ^o (Å)	I _{relativa}
1	SiO ₂	4,270	10	4,260	35
2	Al ₂ O ₃	3,481	70	3,479	75
3	SiO ₂	3,350	70	3,340	100
4	Al ₂ O ₃	2,54	90	2,550	90
5	Al ₂ O ₃	2,370	50	2,370	40
6	Al	2,340	90	2,338	100
7	Al ₂ O ₃	2,090	100	2,085	100
8	Al	2,040	70	2,024	47
9	SiO ₂	1,811	30	1,810	17
10	Al ₂ O ₃	1,742	80	1,740	45
11	Al ₂ O ₃	1,606	90	1,600	80
12	Al	1,440	30	1,430	22
13	Al ₂ O ₃	1,381	40	1,374	50

TABELA XIV

ANÁLISE PELO MÉTODO DE PÓ : AMOSTRA SiO₂ - Al.

Pontos :	9	10	11
Elementos :	Fe,	Mn,	Cr

TABELA XIII

ANÁLISE QUALITATIVA. SiO₂-Al

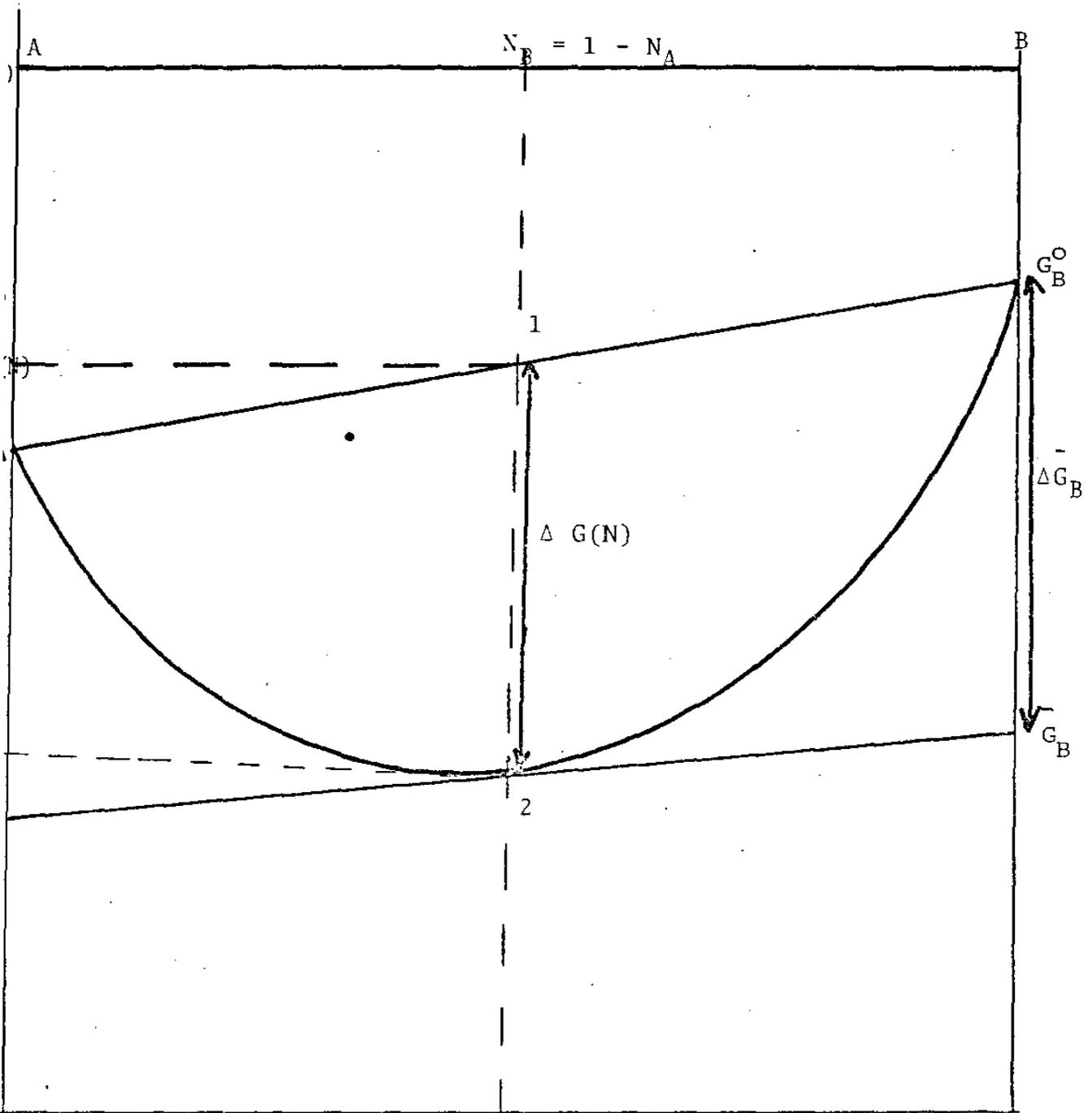


FIGURA 1

Curva de Energia Livre em função da Composição para uma solução-Binária.

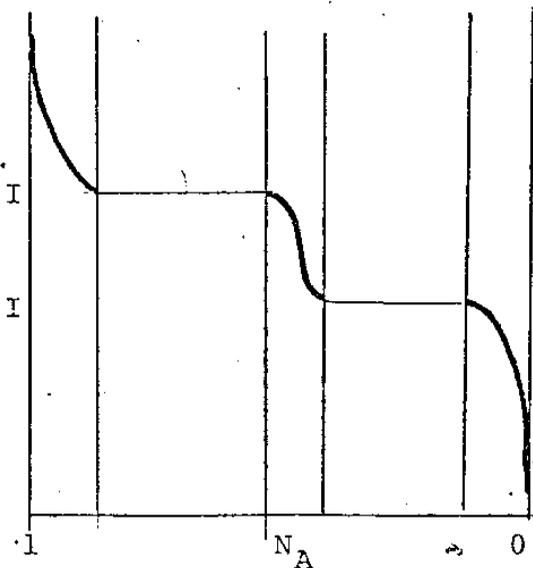
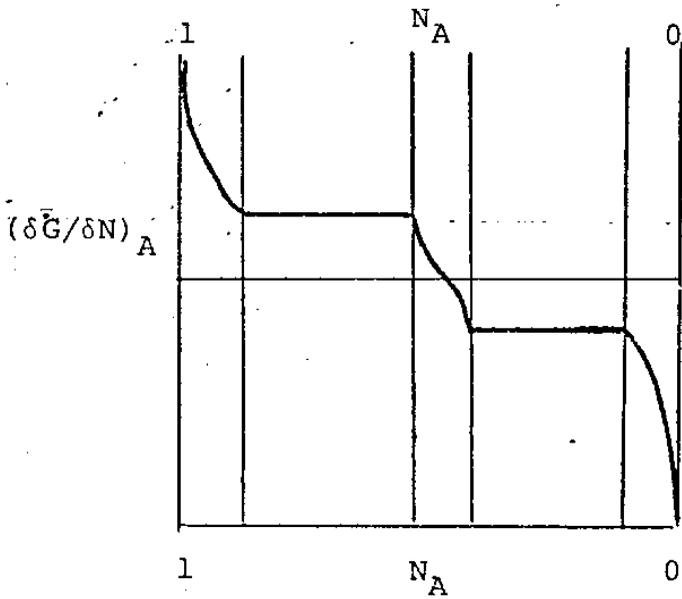
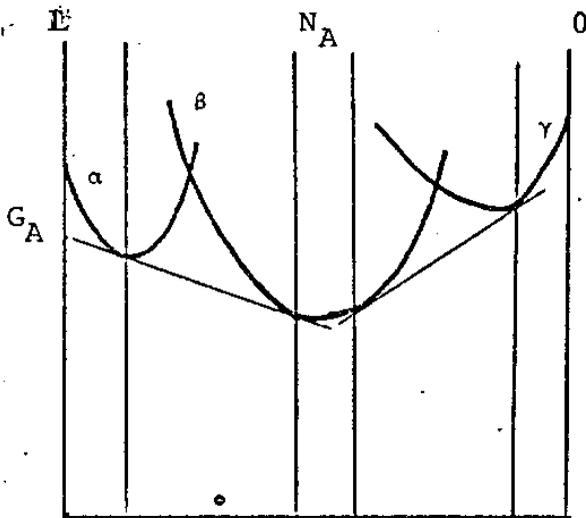
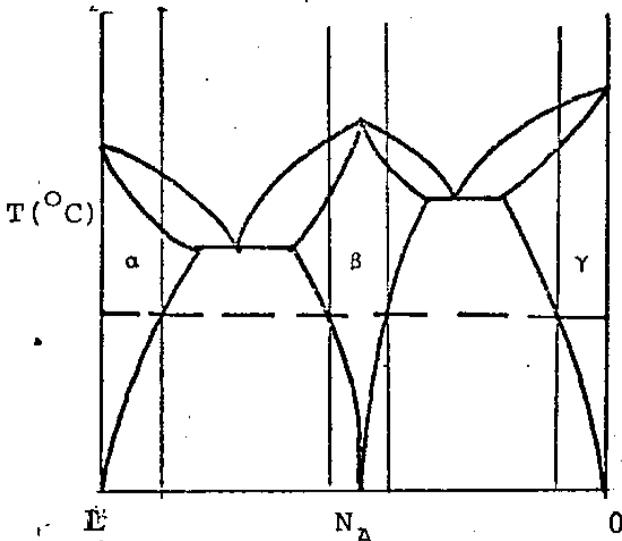


FIGURA 2

Relações de Energia e Concentração: Difusão.

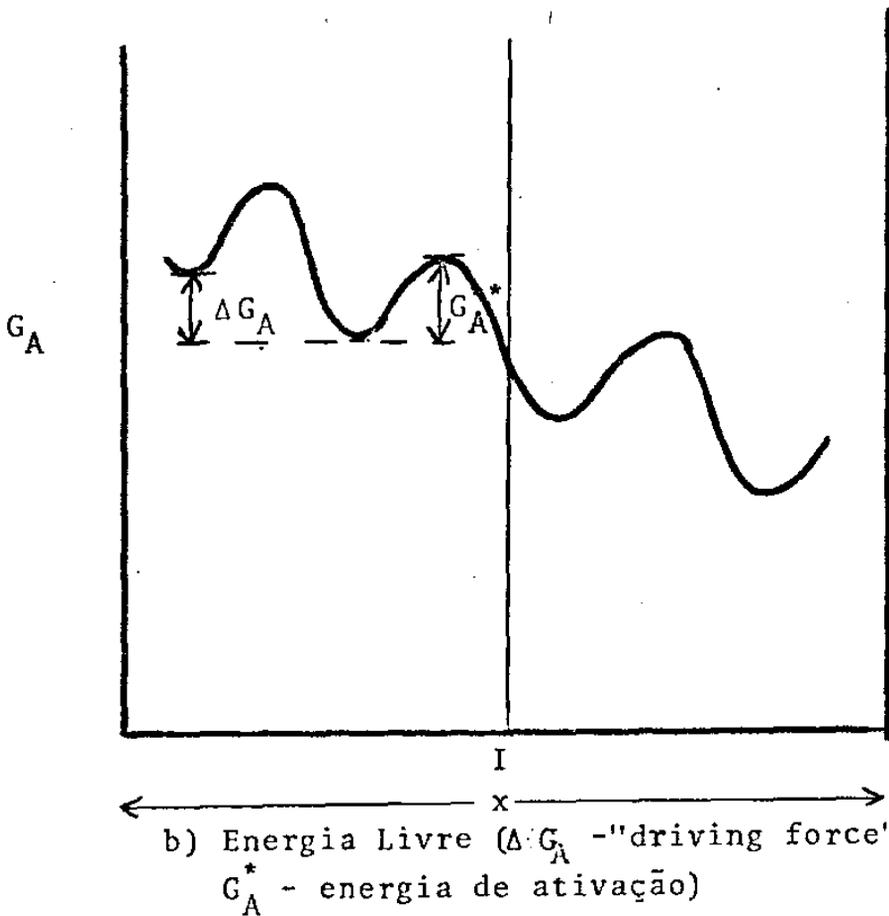
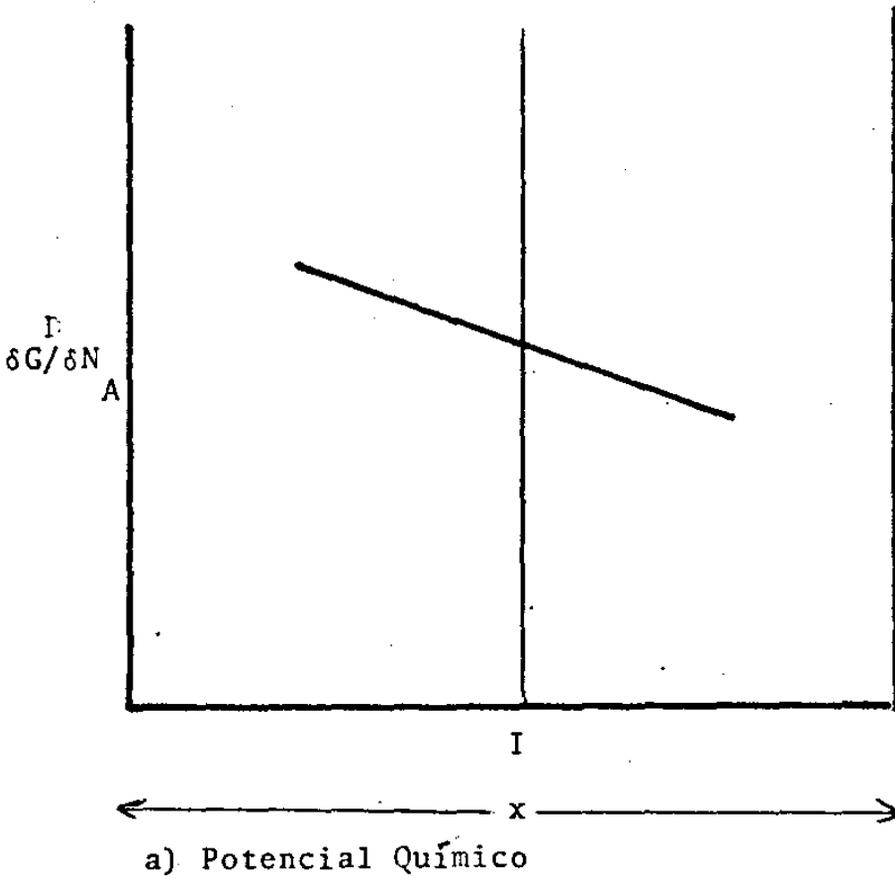
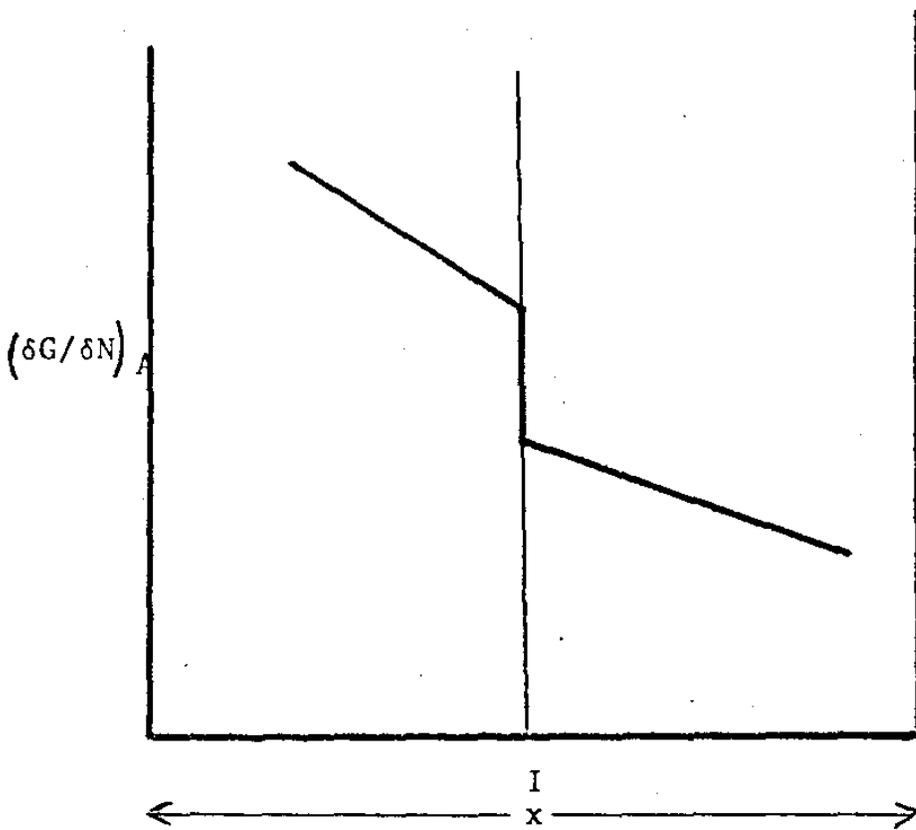
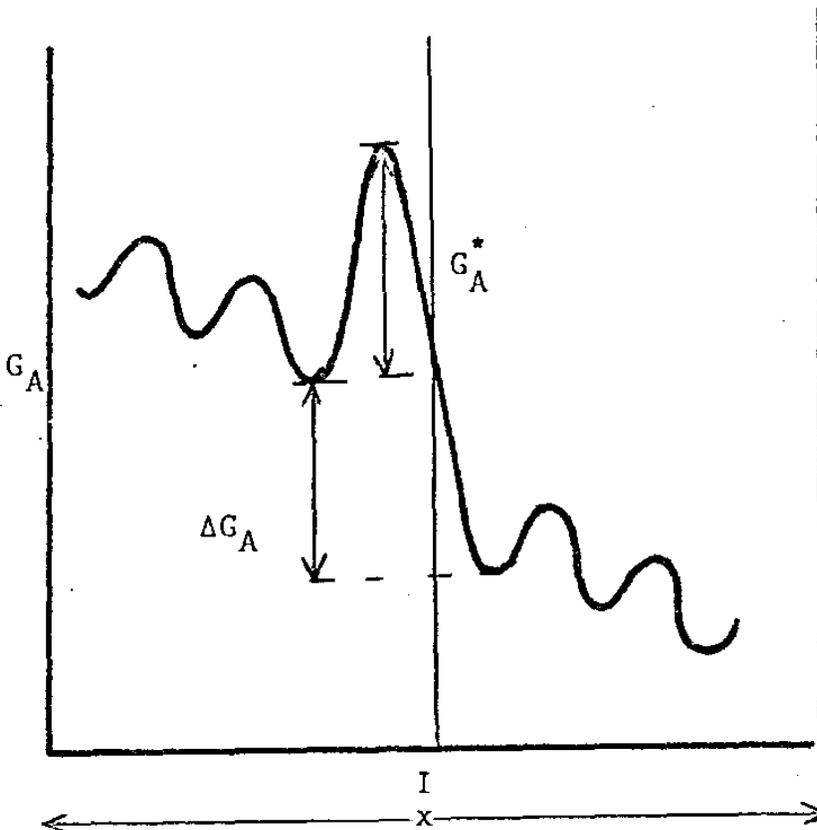


FIGURA 3

Reação controlada por difusão. Região de poucas distâncias atômicas.



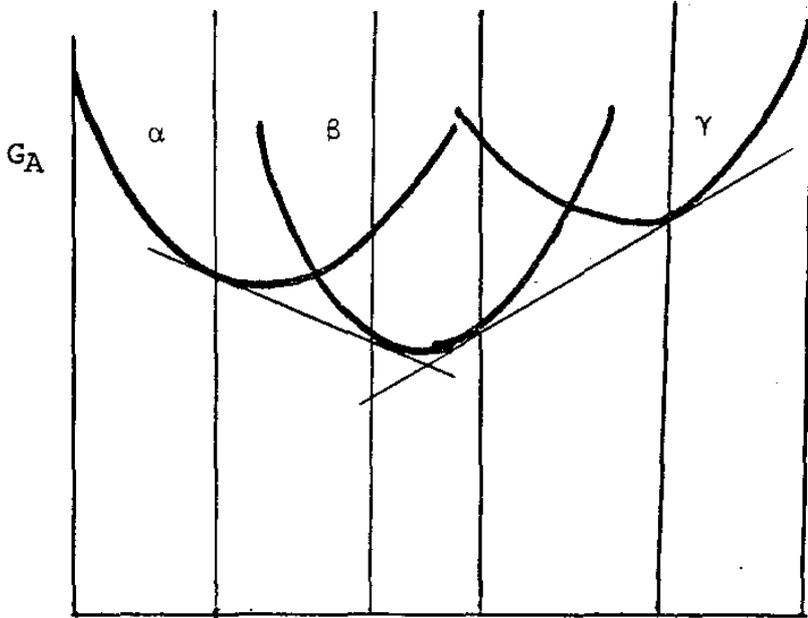
a) Potencial Químico.



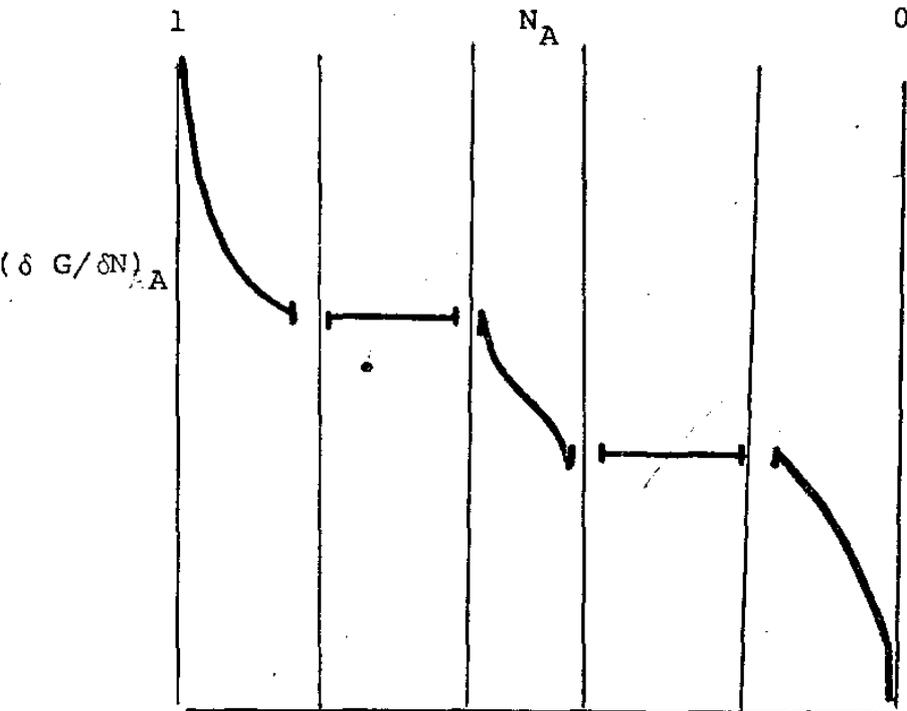
b) Curva de Energia Livre

FIGURA 4

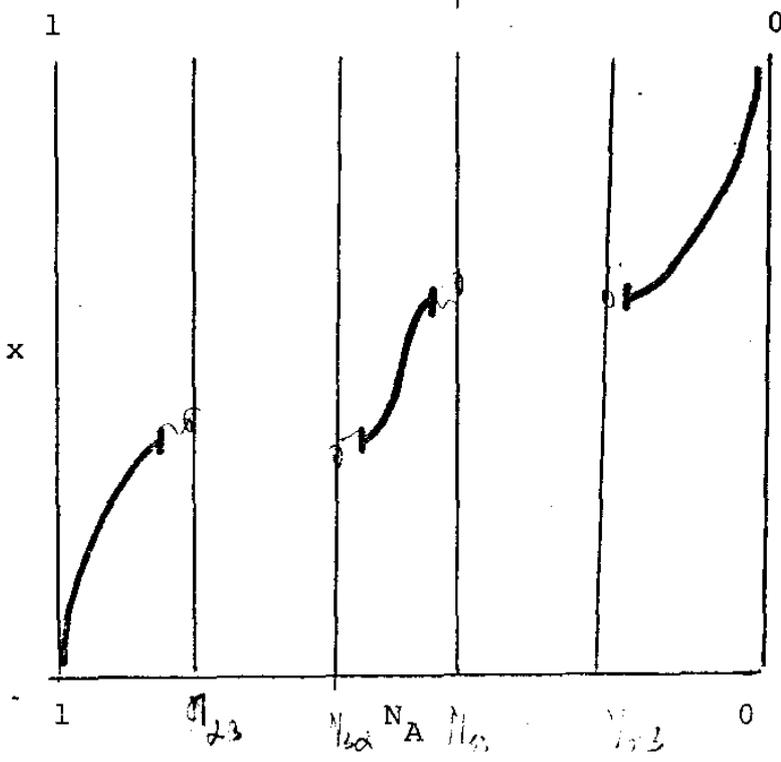
Reação controlada na interface. Região de poucas distâncias atômicas.



a) Diagrama de Energia Livre



b) Curva de Potencial Químico



c) Variação da Concentração

FIGURA 5

Relações de Energia e Concentração: Reação Controlada na Interface.

439

Fe-Ti

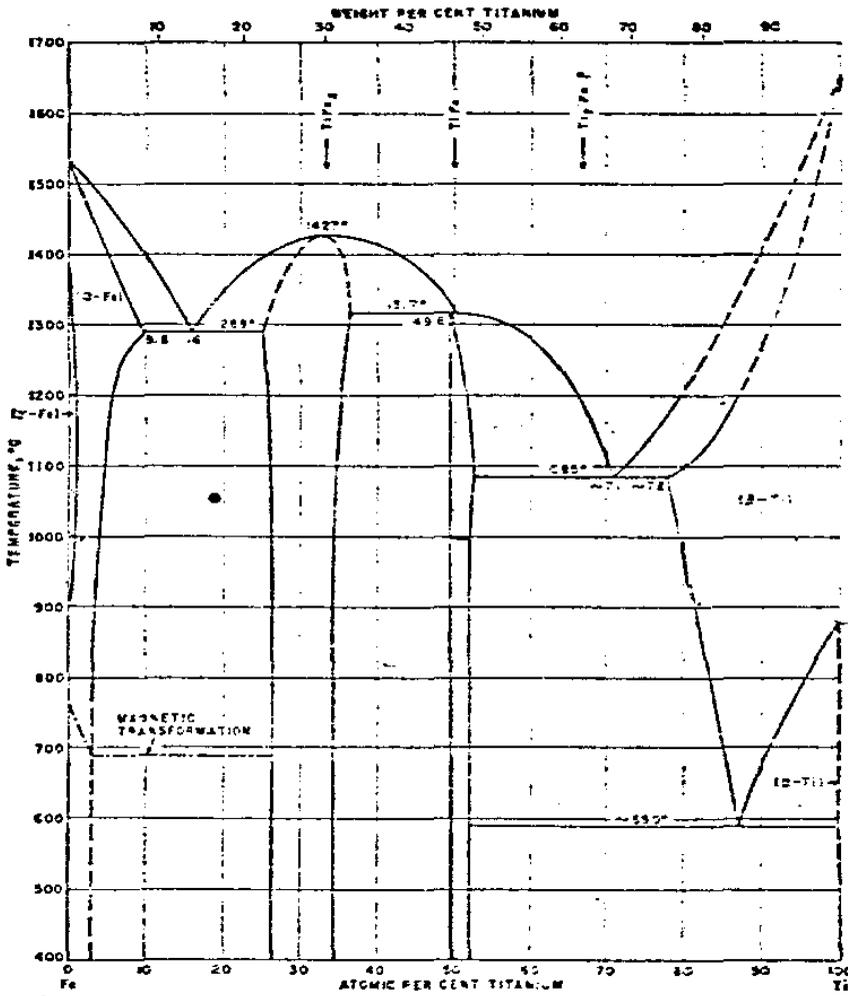


Fig. 220. Fe-Ti

FIGURA 6

Diagrama de equilíbrio das fases Fe/Ti .

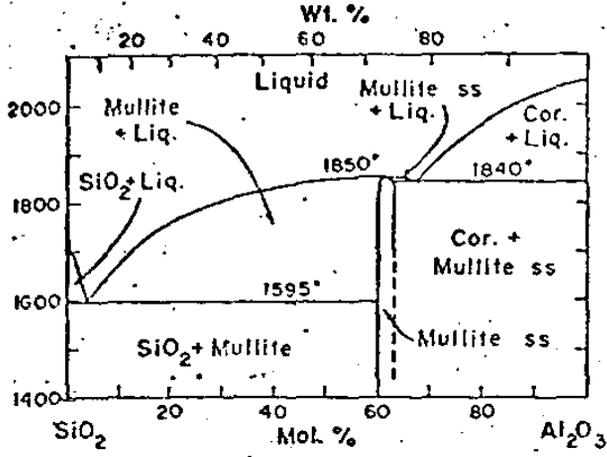


FIGURA 7

Diagrama de equilíbrio das fases (SiO_2 - Al_2O_3).

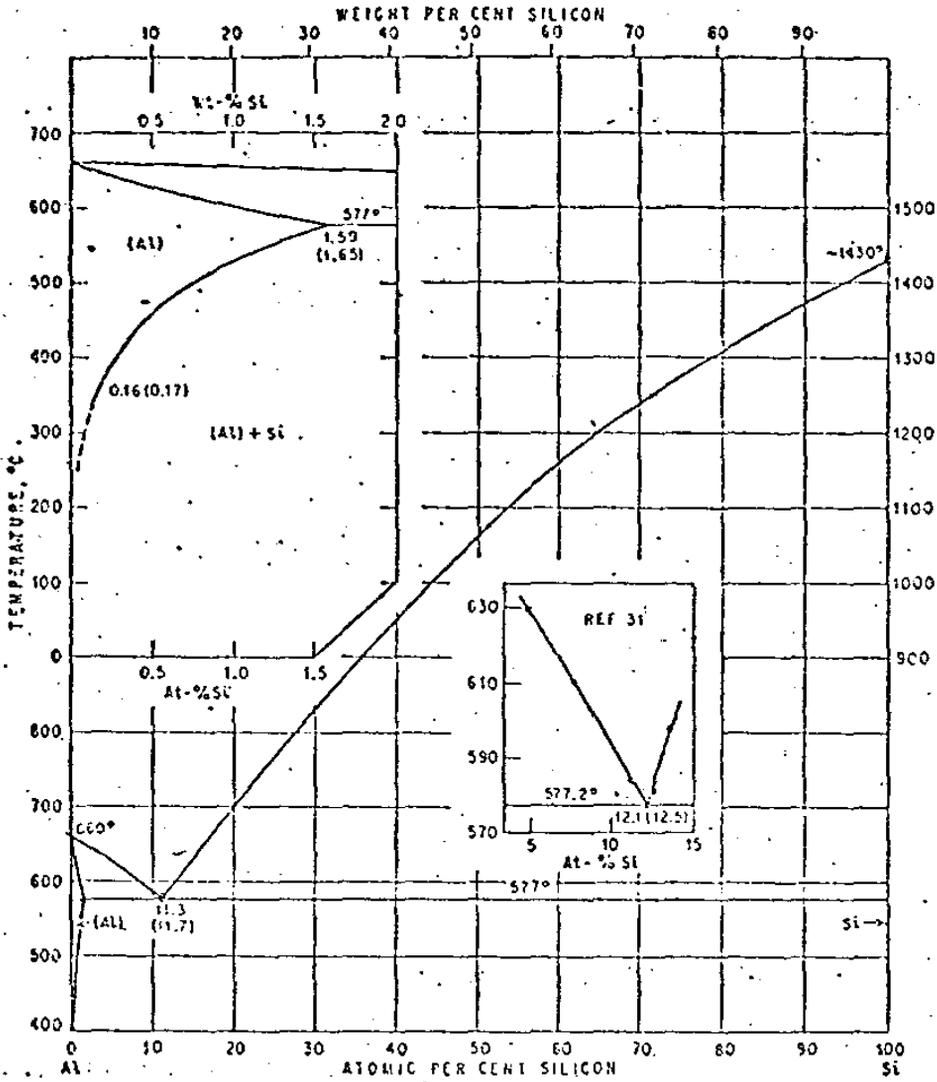


Fig. 77. Al-Si

FIGURA 8

Diagrama de equilíbrio das fases (Al-Si)

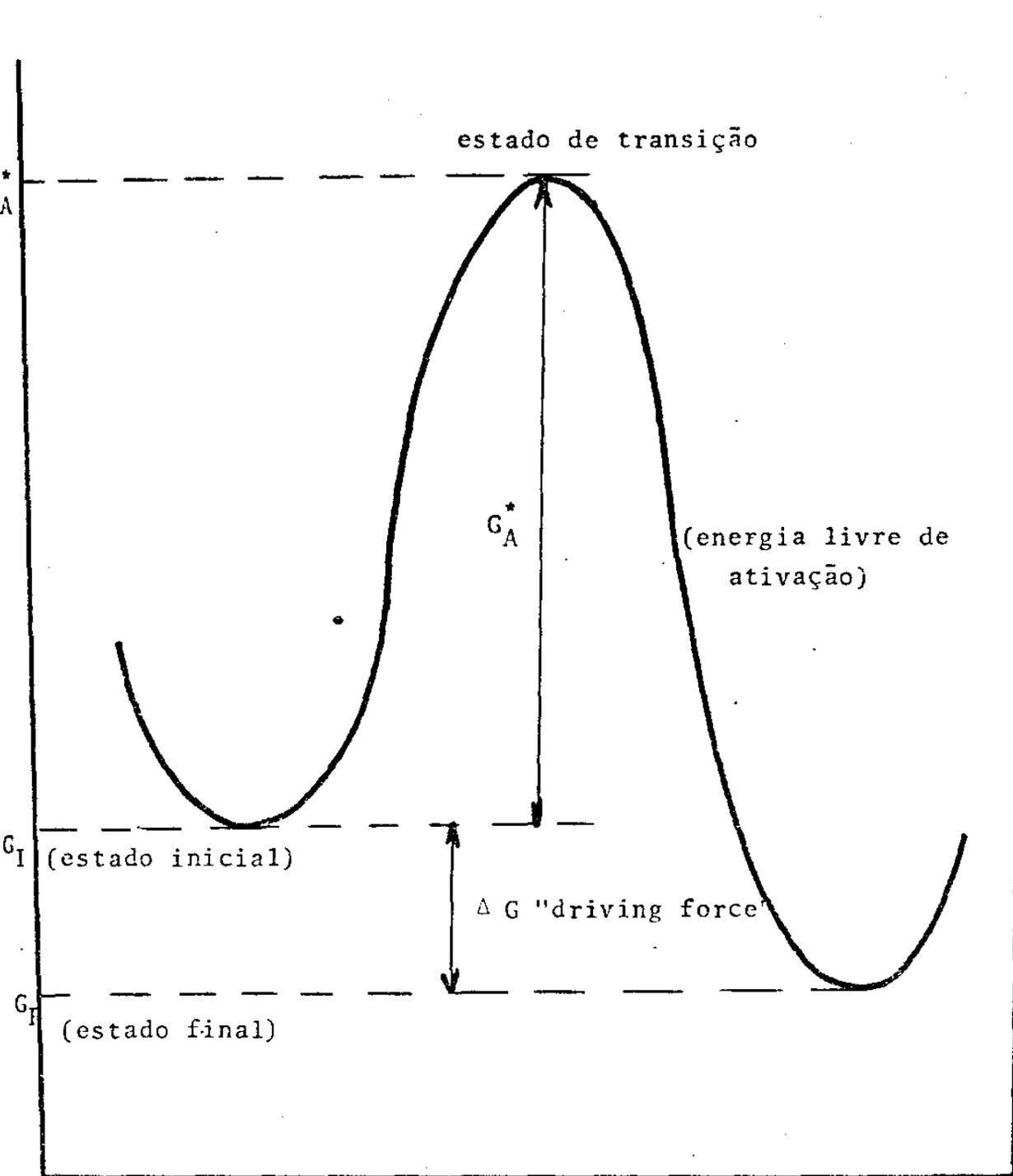


FIGURA 9

Variação de energia livre de um átomo durante uma reação.

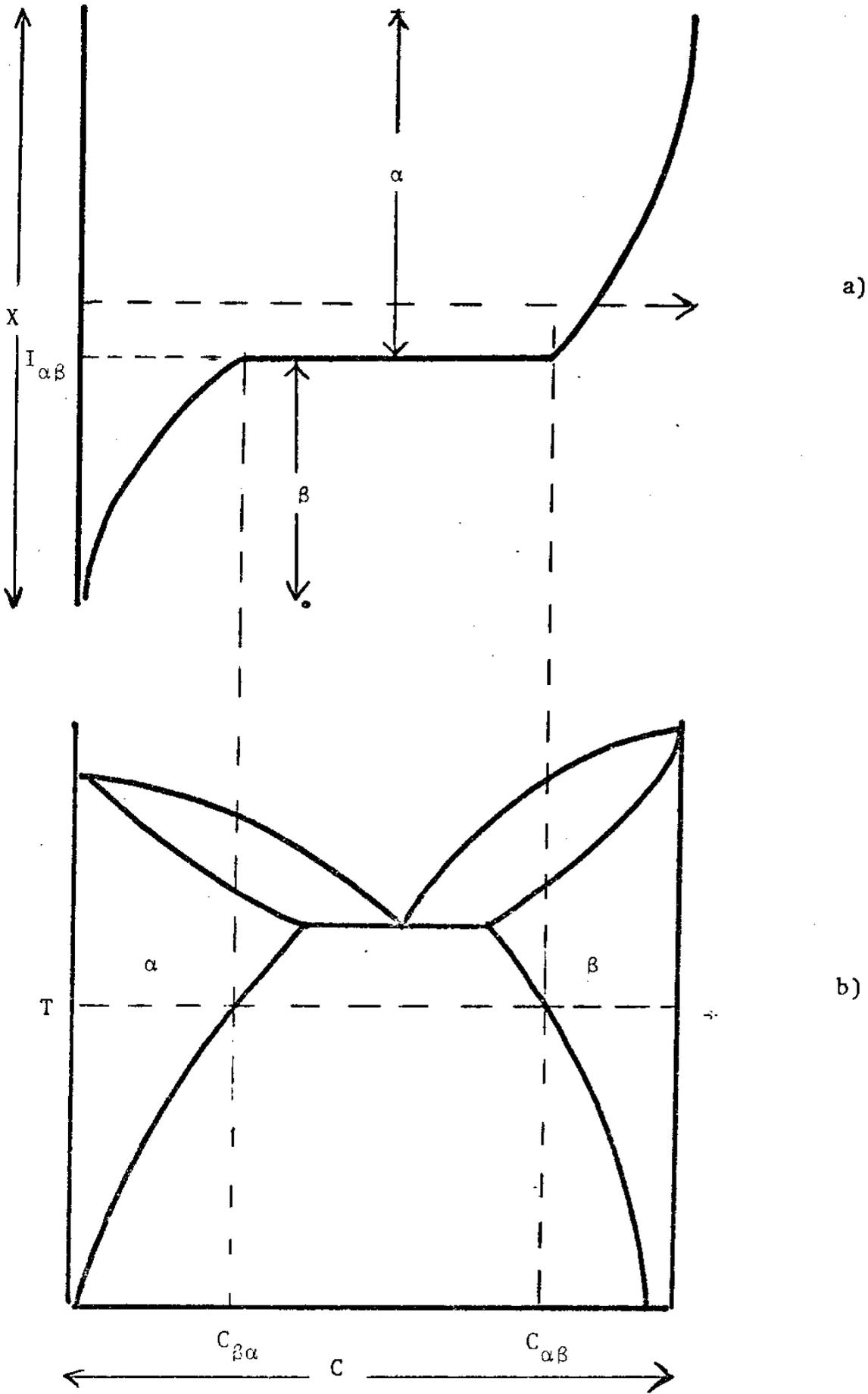


FIGURA 10

Relação entre a) curva de concentração e b) diagrama de equilíbrio de fases num sistema com solubilidade limitada nas fases primárias.

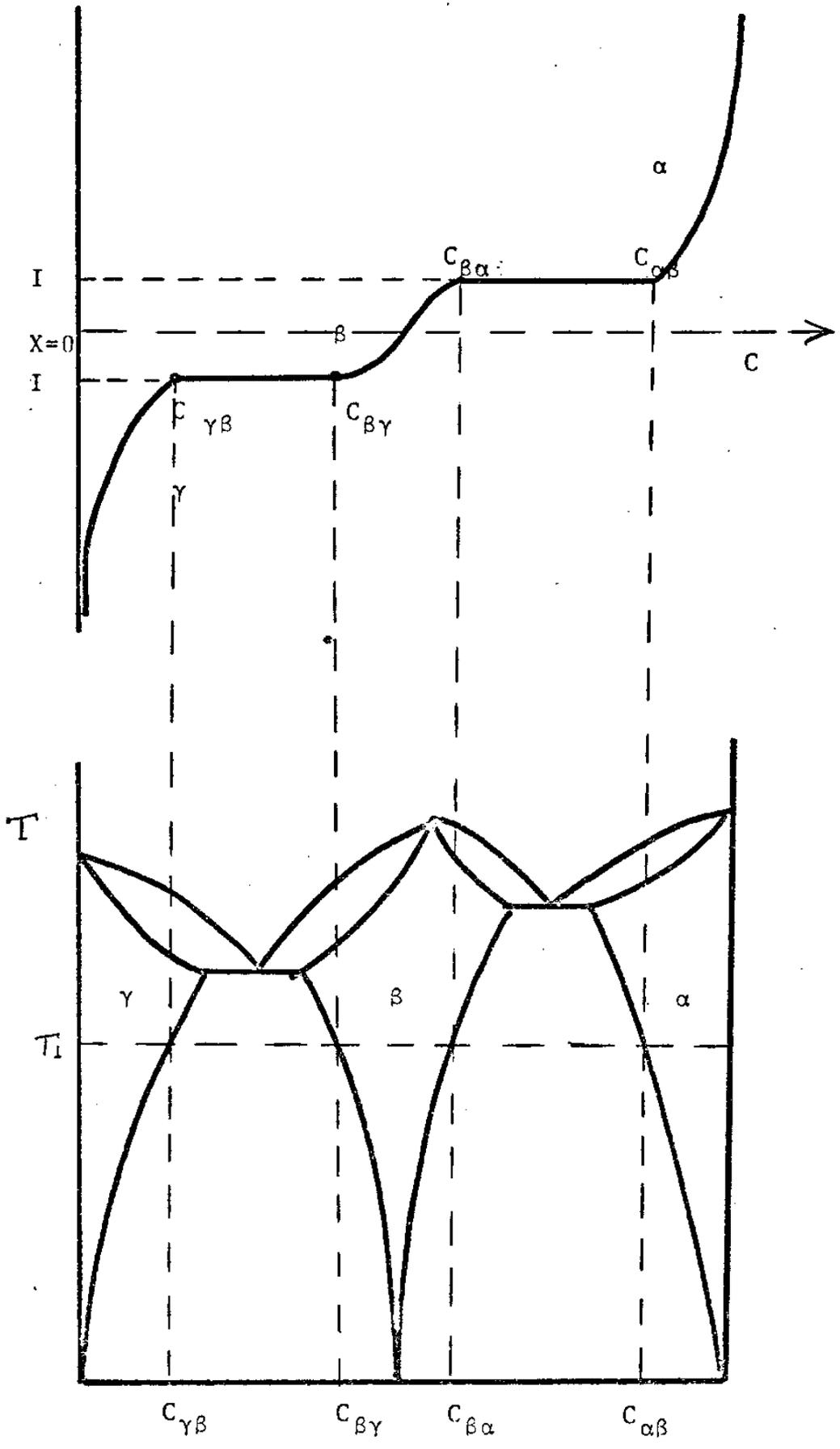


FIGURA 11

Curva de concentração e diagrama de equilíbrio para um sistema polifásico.

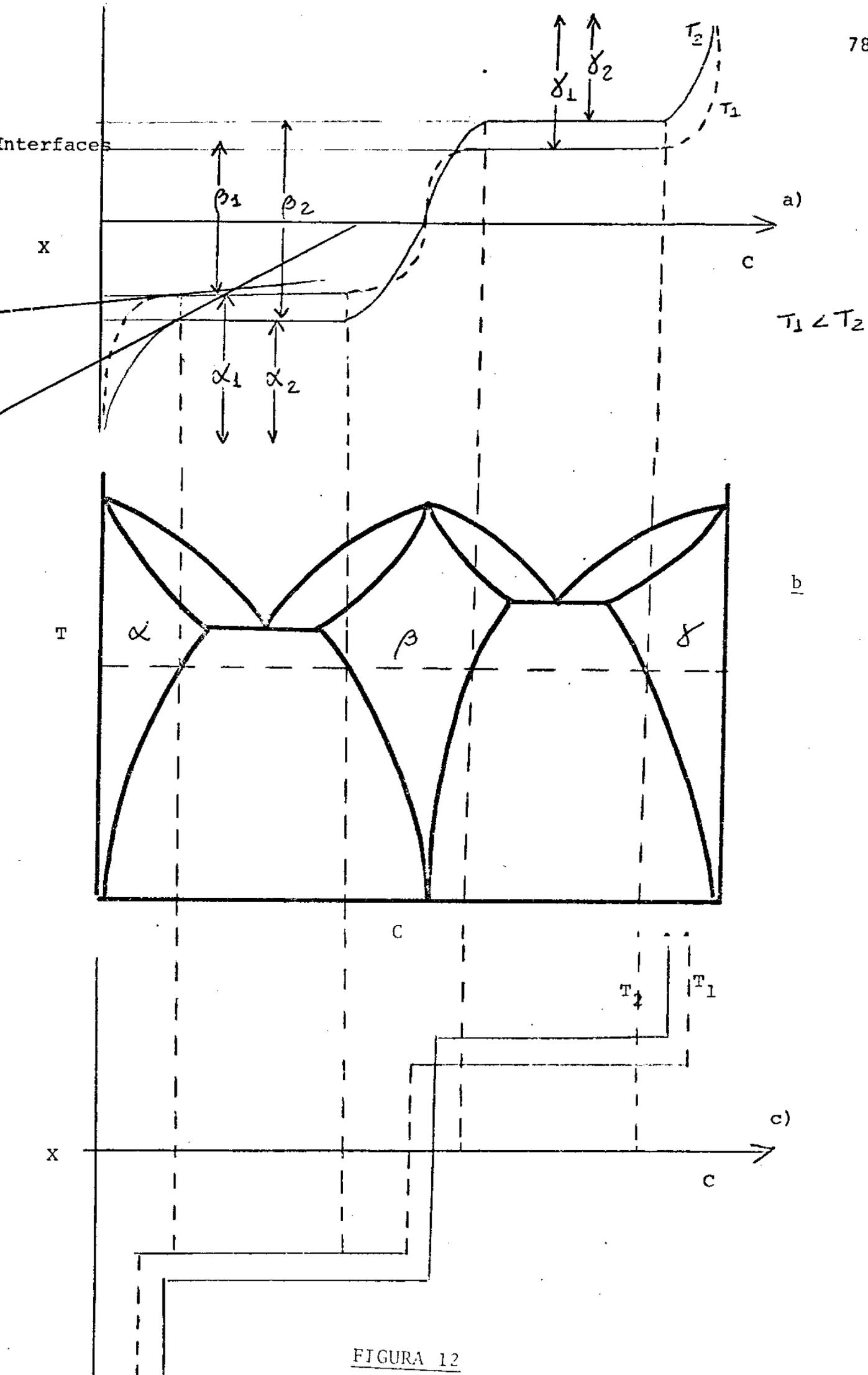


FIGURA 12

Relação entre diagrama de equilíbrio (b) e curvas de concentração
 a) Reação controlada por Difusão b) Reação controlada na interface.

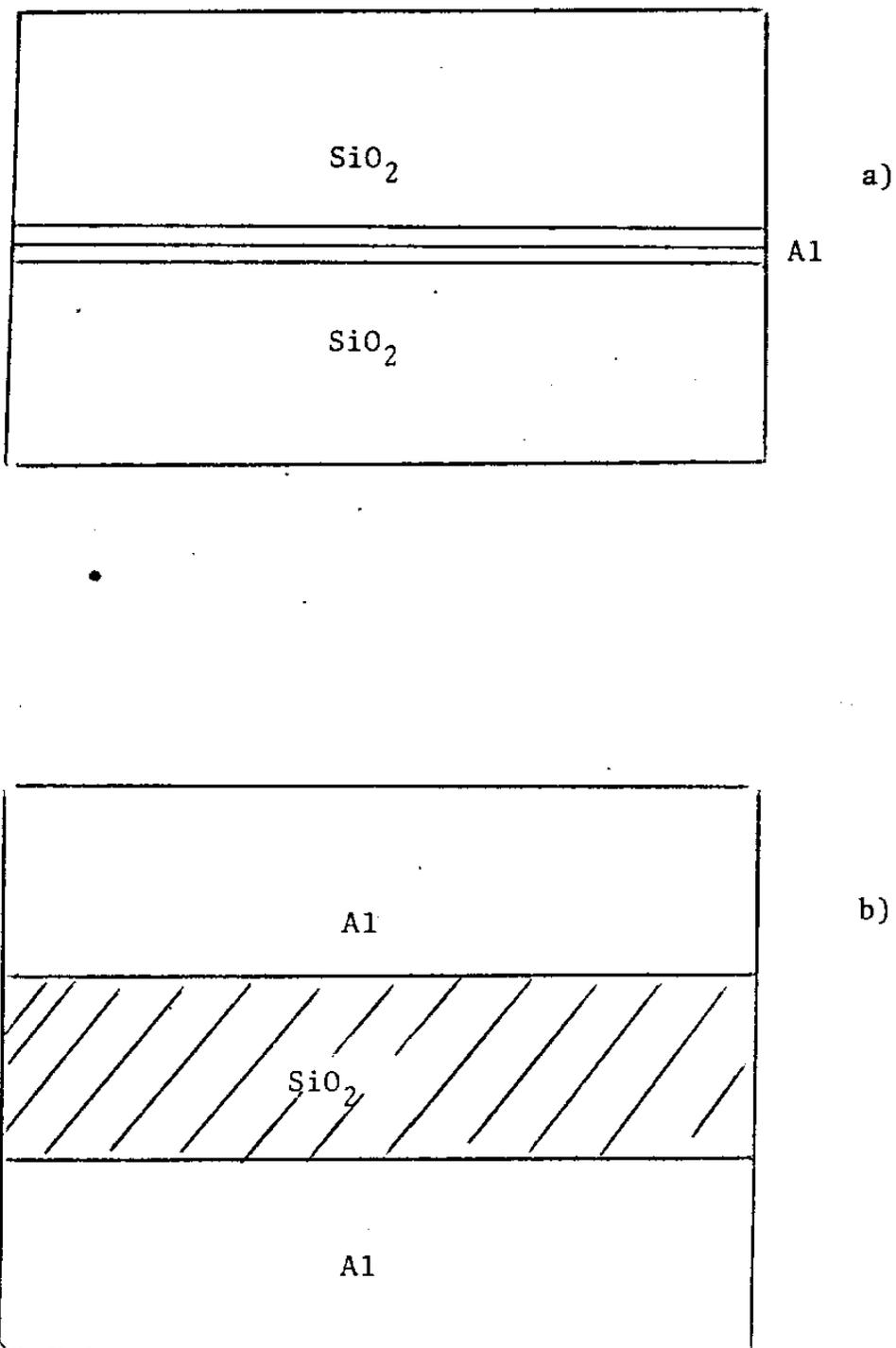


FIGURA 13

Amostras tipo sanduiche a) SiO_2 -Al_{evaporado}

b) SiO_2 -Al_{metálico}

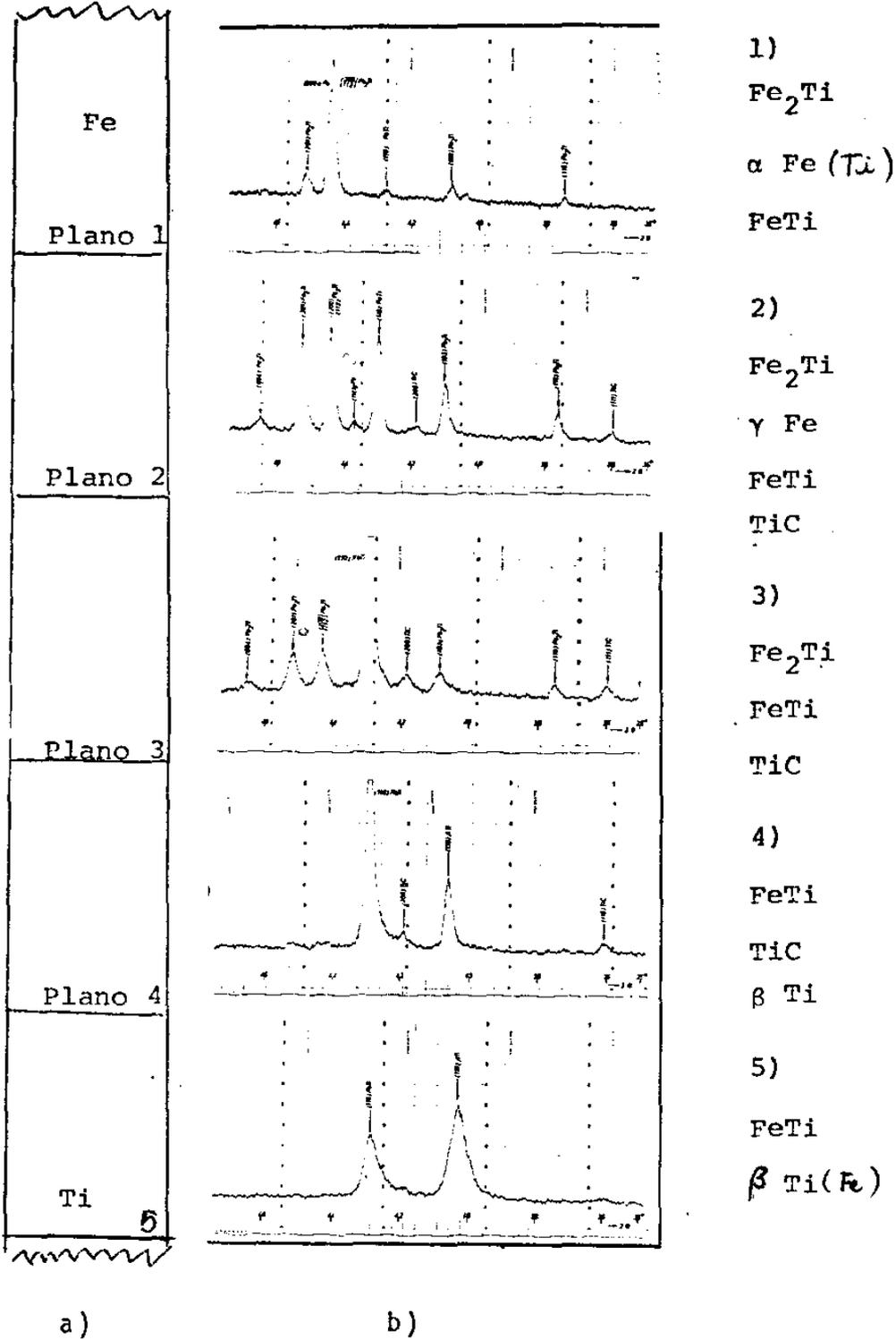


FIGURA 14

Difratometria de raios-X na amostra Fe-Ti(20h/1000⁰C)

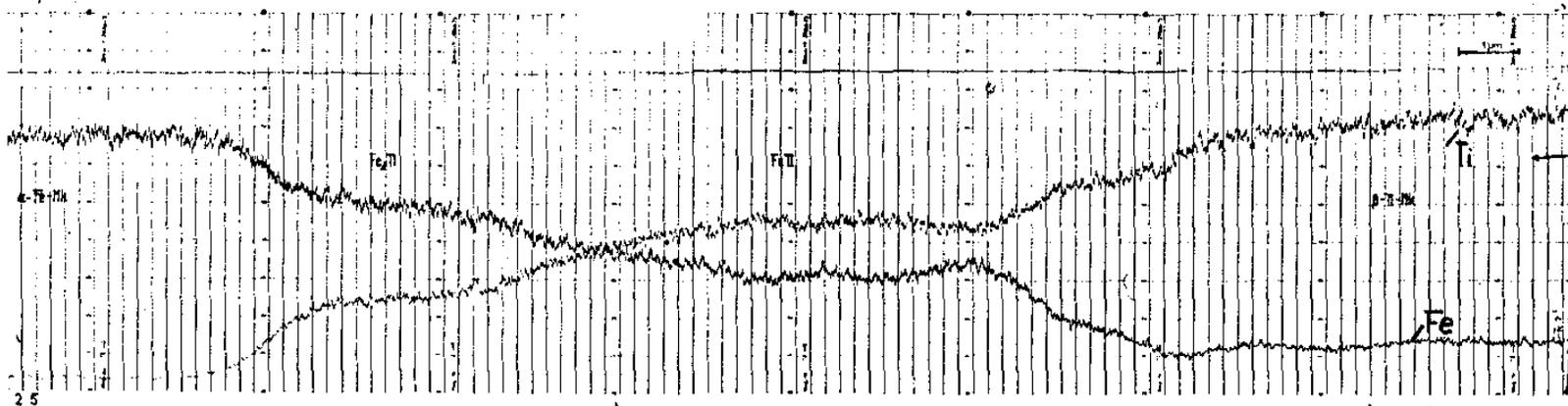


FIGURA 15

Diagrama de intensidades na fase intermetálica.

Amostra : Fe/Ti 160h / 1000°C .

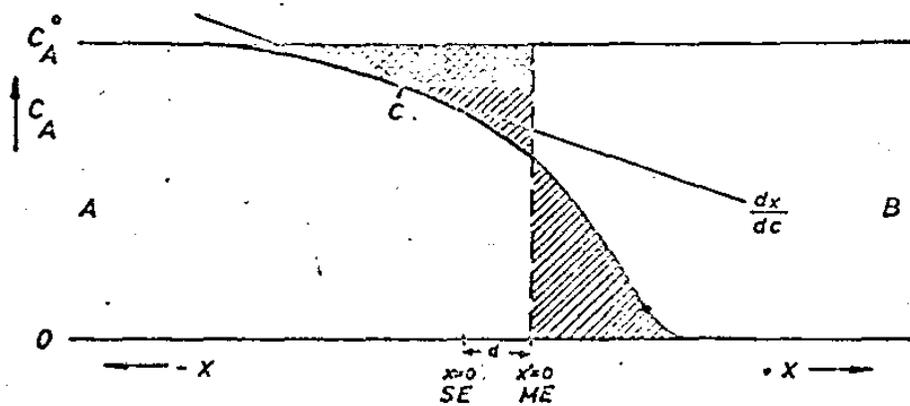


FIGURA 16

Varição da concentração com a posição na amostra.

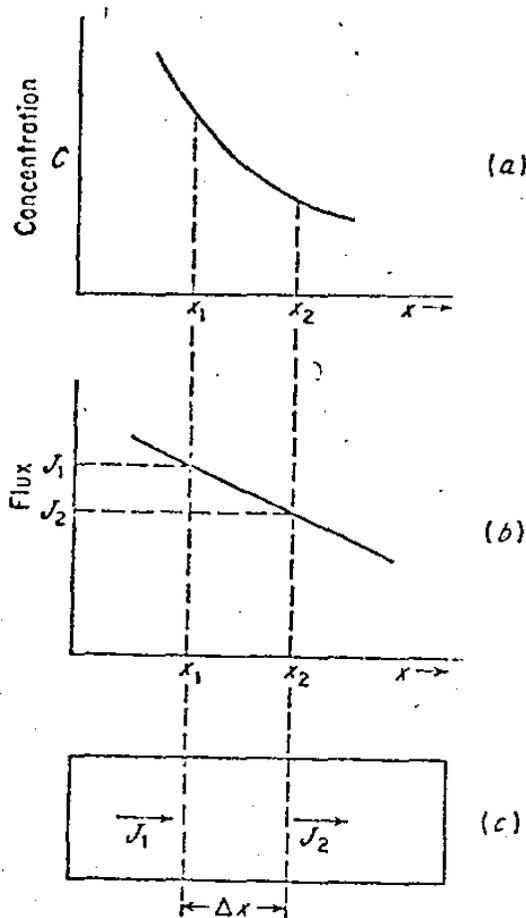


FIGURA 17

Relações de concentração e fluxo na amostra.

Lei de Fick.

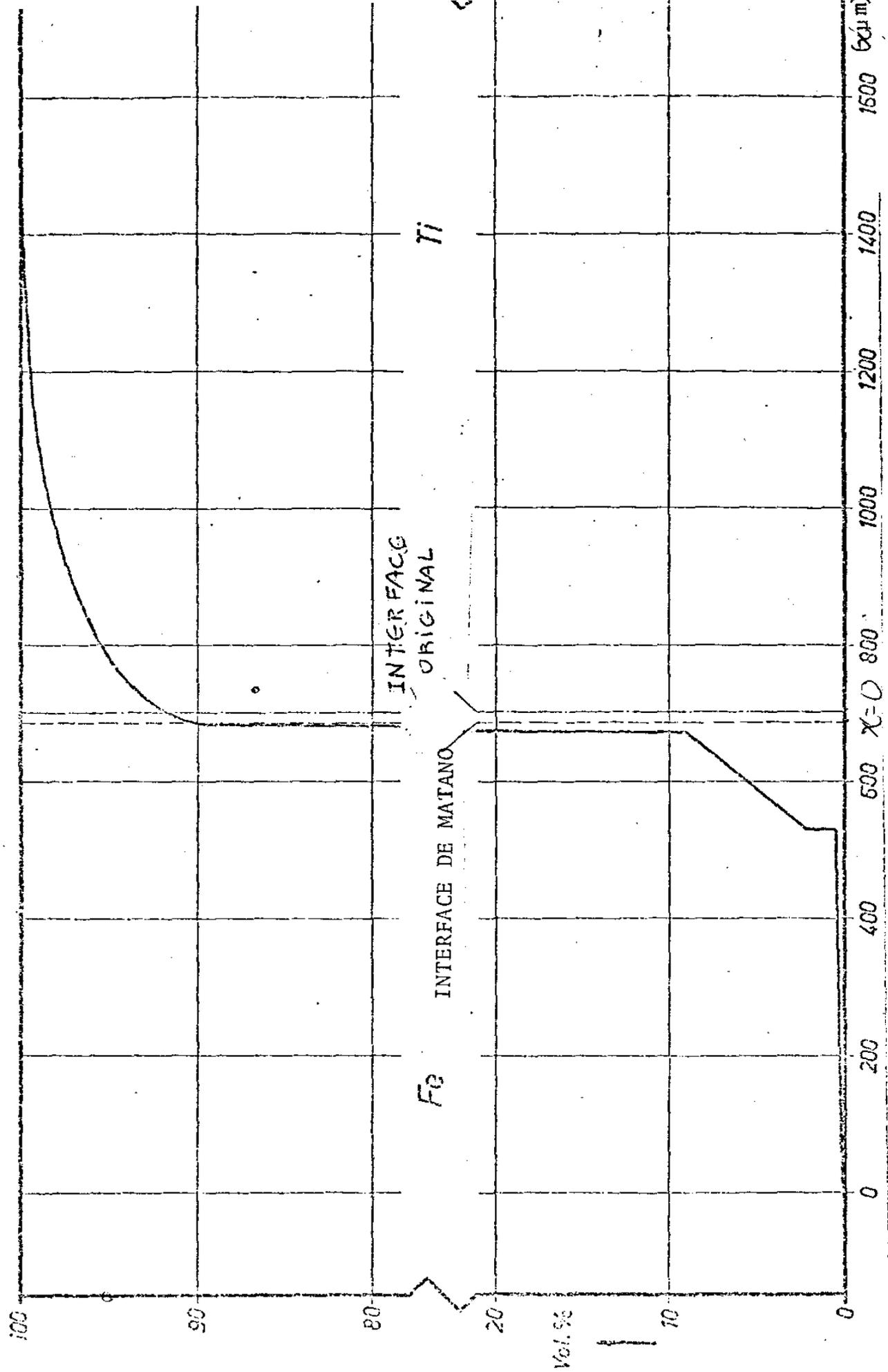


FIGURA 18

Curva de concentração x distância para Fe-Ti
(10h/1000°C)

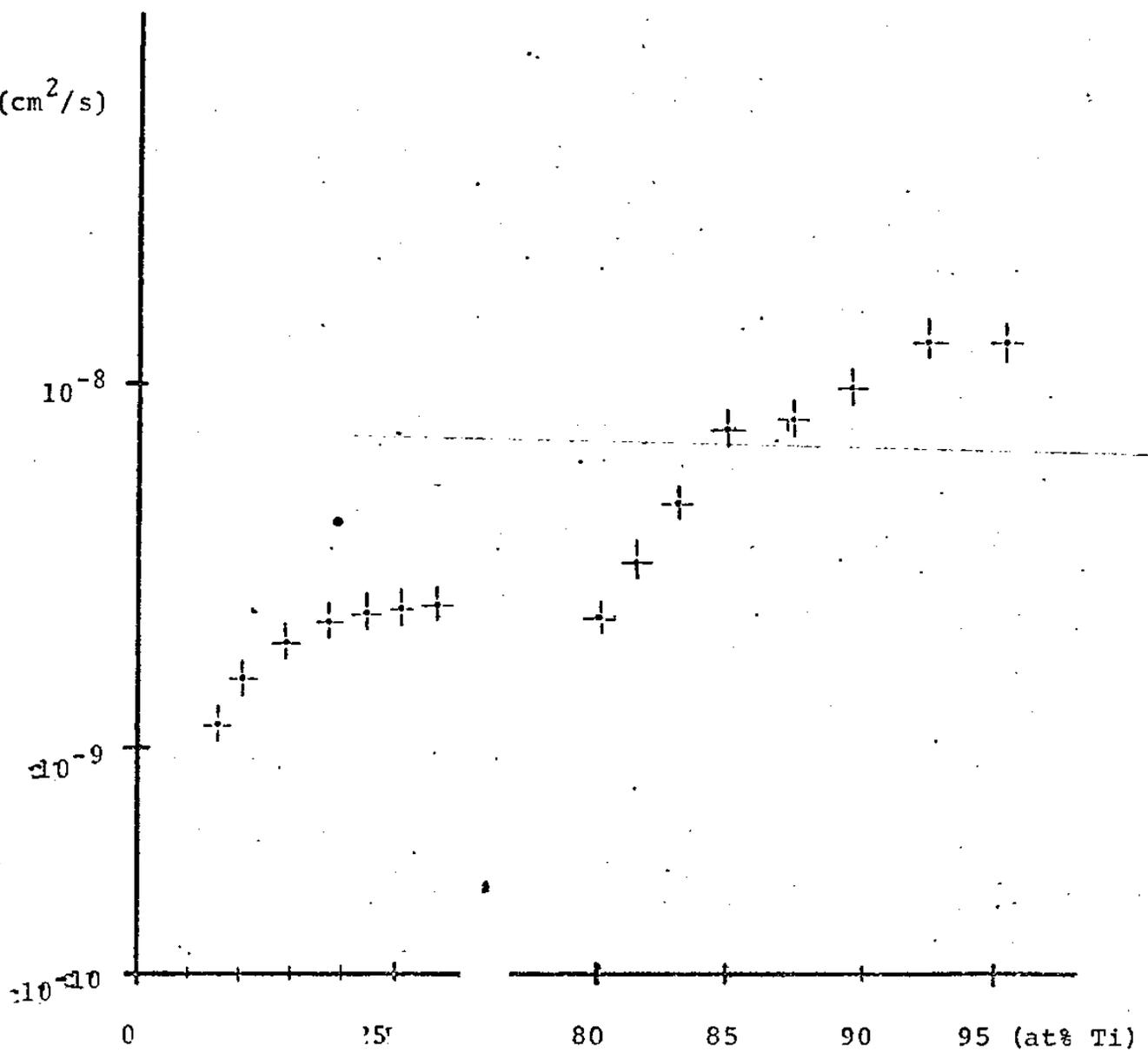


FIGURA 19

Curva de concentração x Coeficiente de difusão
Sistema Fe/Ti (1000 °C).

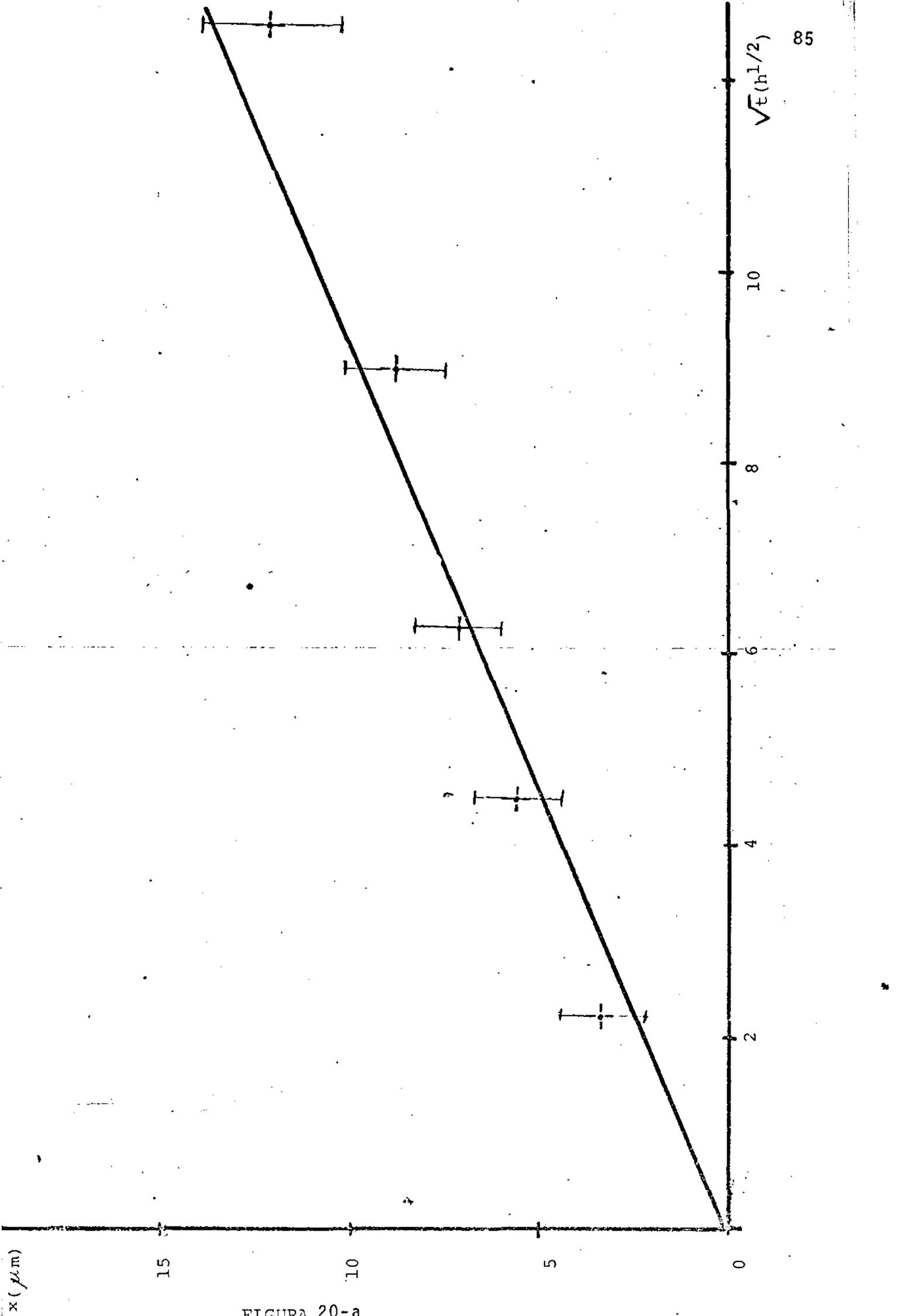


FIGURA 20-a

Crescimento do produto de reação com \sqrt{t} . Sistema Fe-Ti.

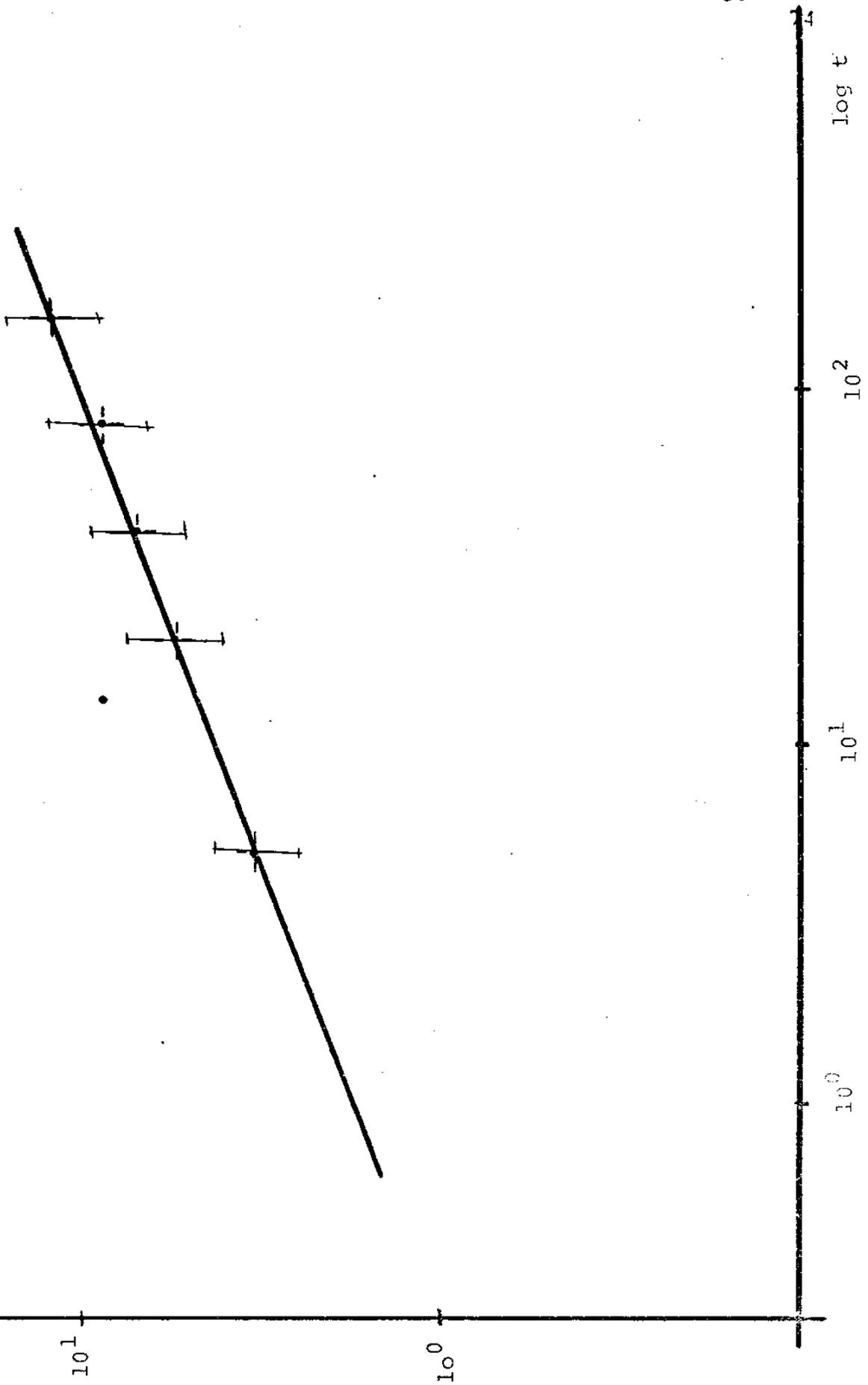


FIGURA 20-b

Crescimento do produto de reação com o tempo.
Sistema Fe-Ti.

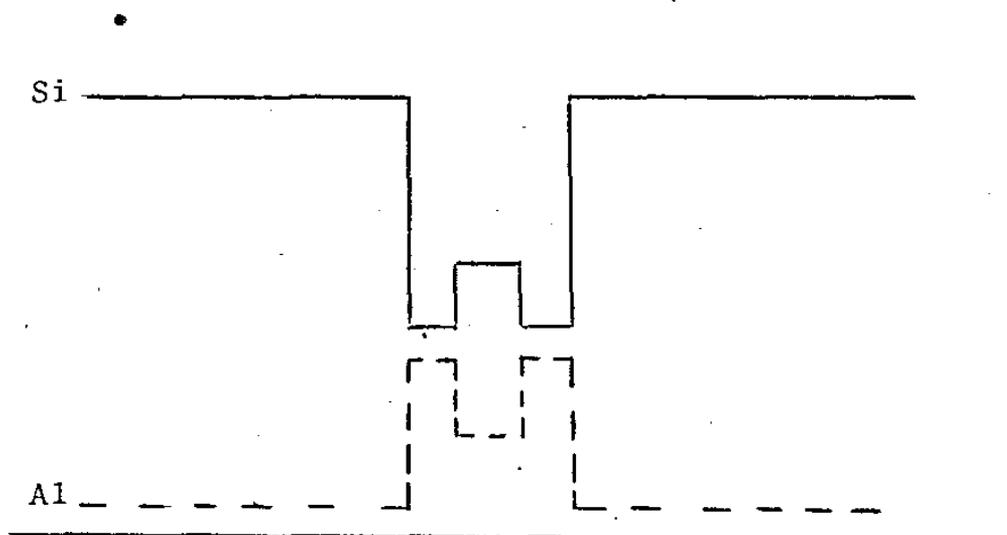
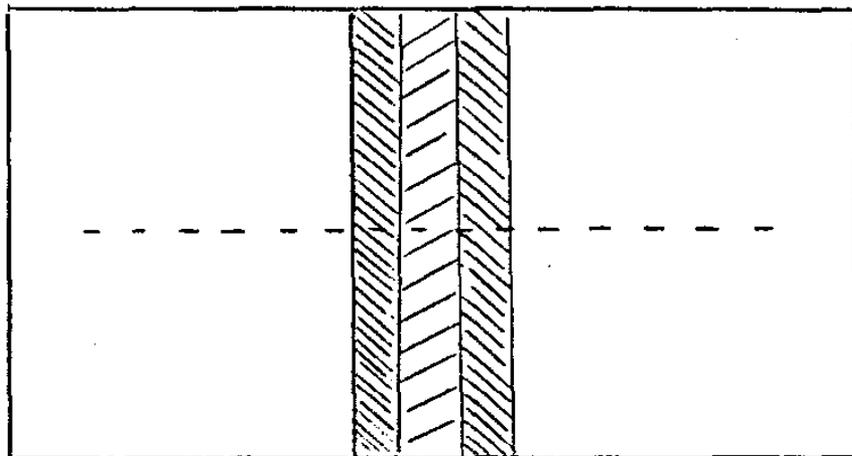


FIGURA 21

Análise do $\text{SiO}_2\text{-Al}_{\text{evaporado}}$. a) Esquema da superfície da amostra b) Perfil esquemático da concentração de Si e Al na amostra.

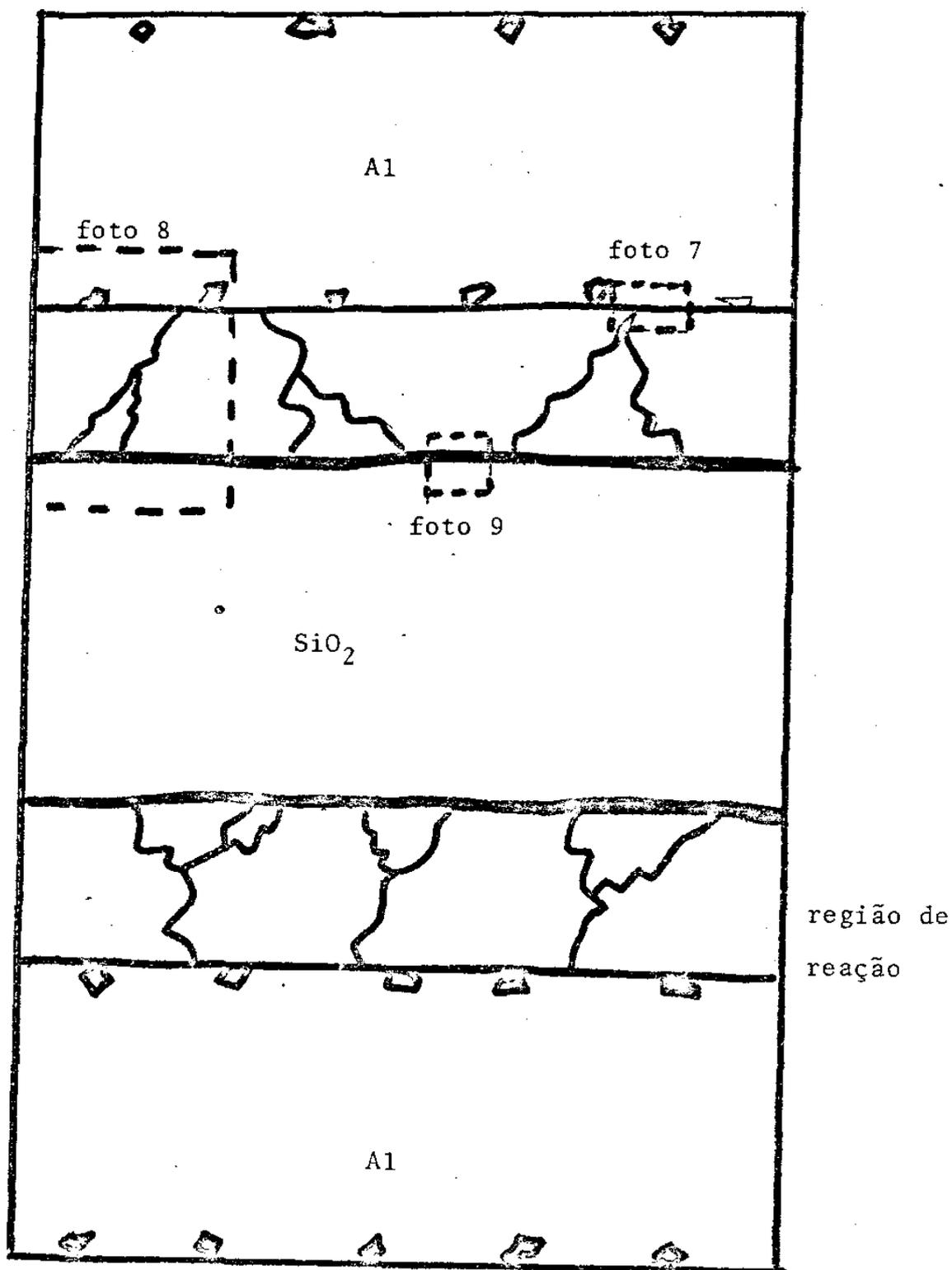


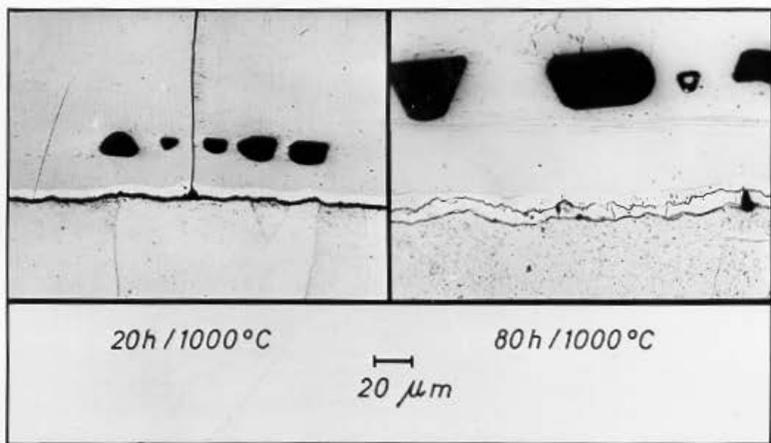
FIGURA 22

Configuração geral da superfície do SiO₂-Al_{metálico} após tratamento térmico..

SiO₂

Al

Região da reação

SiO₂FOTO 1

Sistema Fe-Ti.

Al

Al-51-0

750 : 1

SiO₂

Al

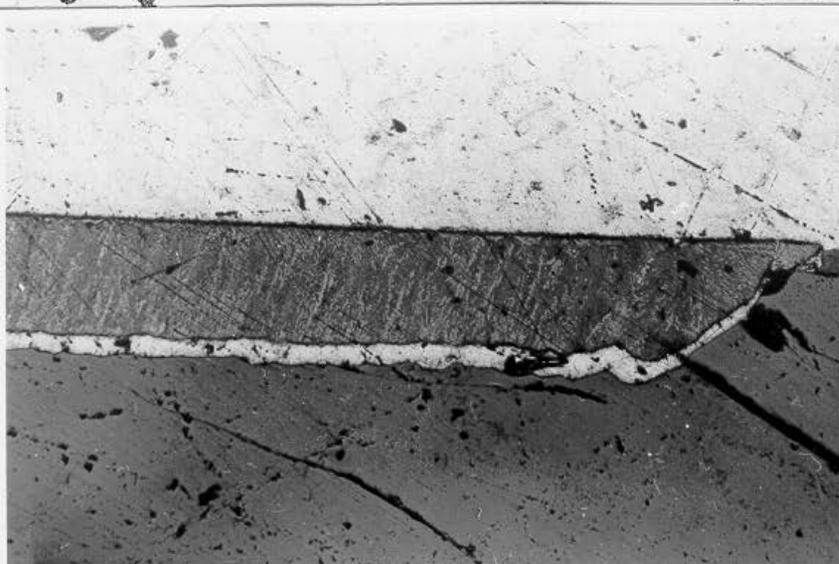
Região de reação

SiO₂

10 μm

FOTO 2Sistema SiO₂-Al evaporado

40 : 1



Al

Al-Si-O

Al

SiO₂

100 μm

FOTO 3Região de reação do Al-SiO₂

Tratamento térmico : 16h/630 °C.

40 : 1



FOTO 4

Região de reação do Al-SiO₂.

Tratamento térmico 36h/630 °C.

40 : 1

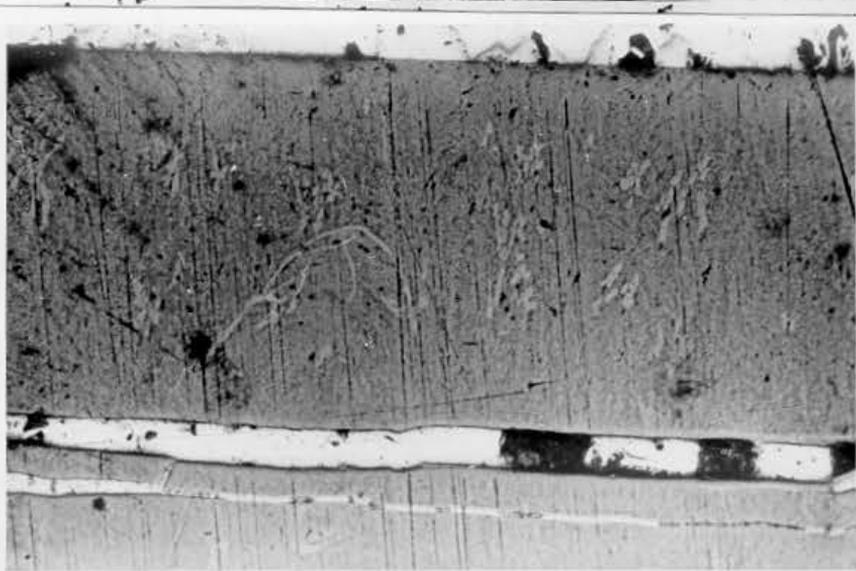


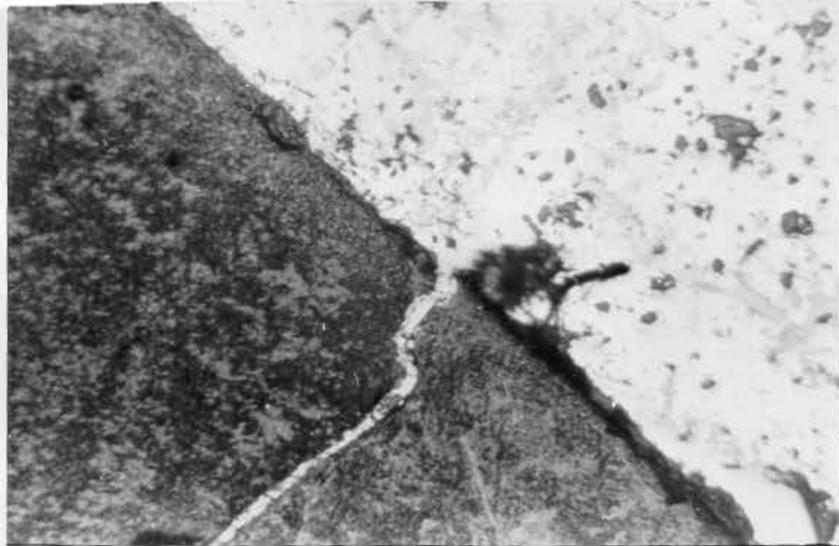
FOTO 5

Região de reação do Al-SiO₂.

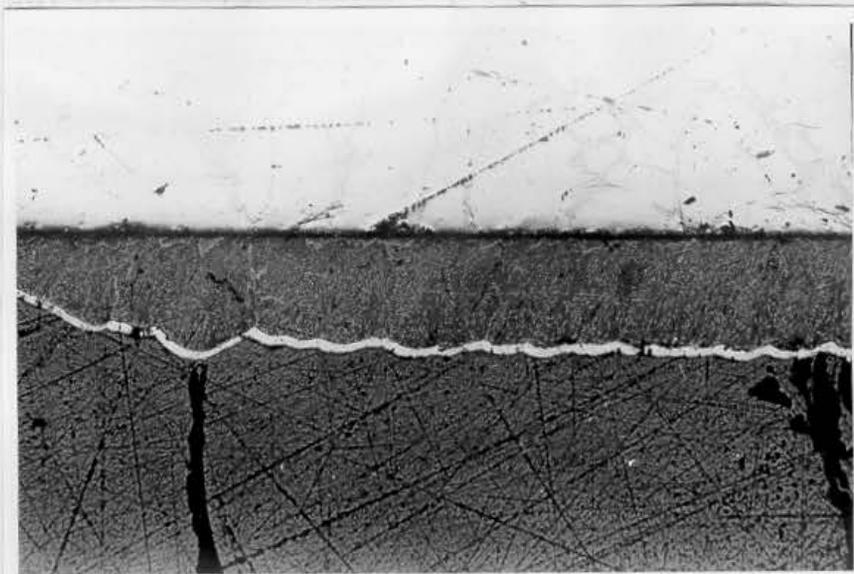
Tratamento térmico. 49 h/630 °C.

FOTO 7

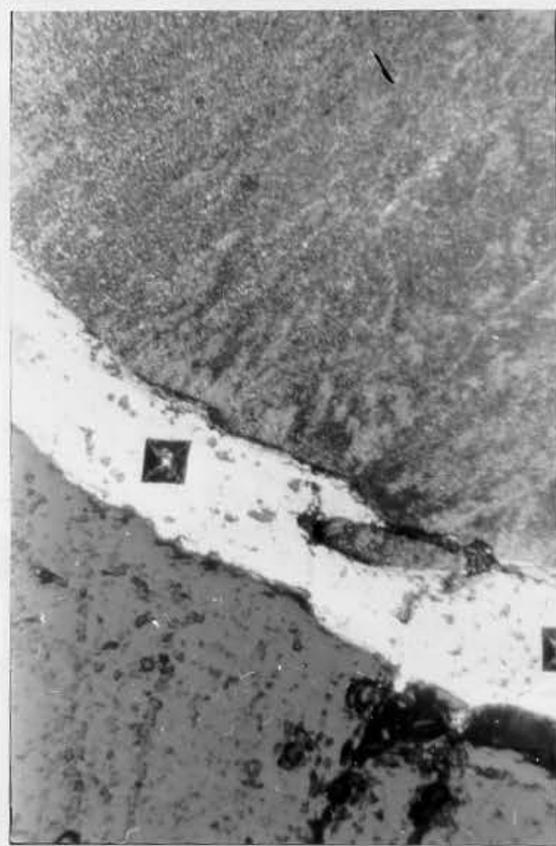
300:1

FOTO 8

40:1

FOTO 9

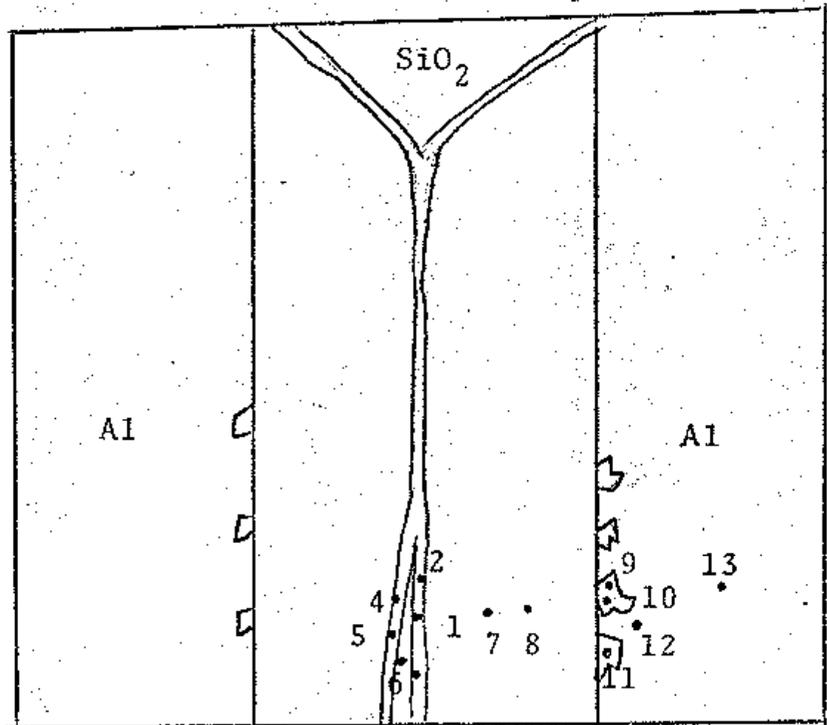
300:1

FIGURA 23

Fotos da amostra $\text{SiO}_2\text{-Al}$. Detalhes do esquema da Fig.22.
 Tratamento térmico : 100h/ 630° C.

FIGURA 24

Esquema da superfície do $\text{SiO}_2\text{-Al}$ (49/630°C)



Pontos analisados.

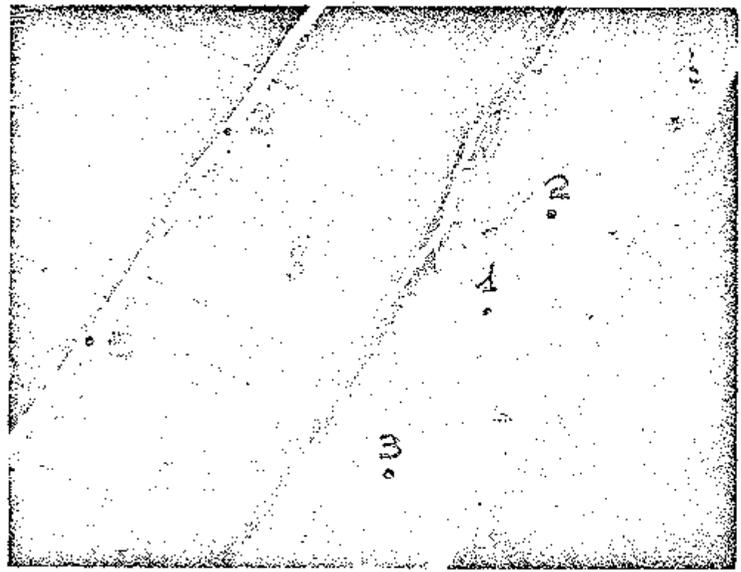


FOTO 10 (150 : 1)

Detalhe : canal na região de reação.

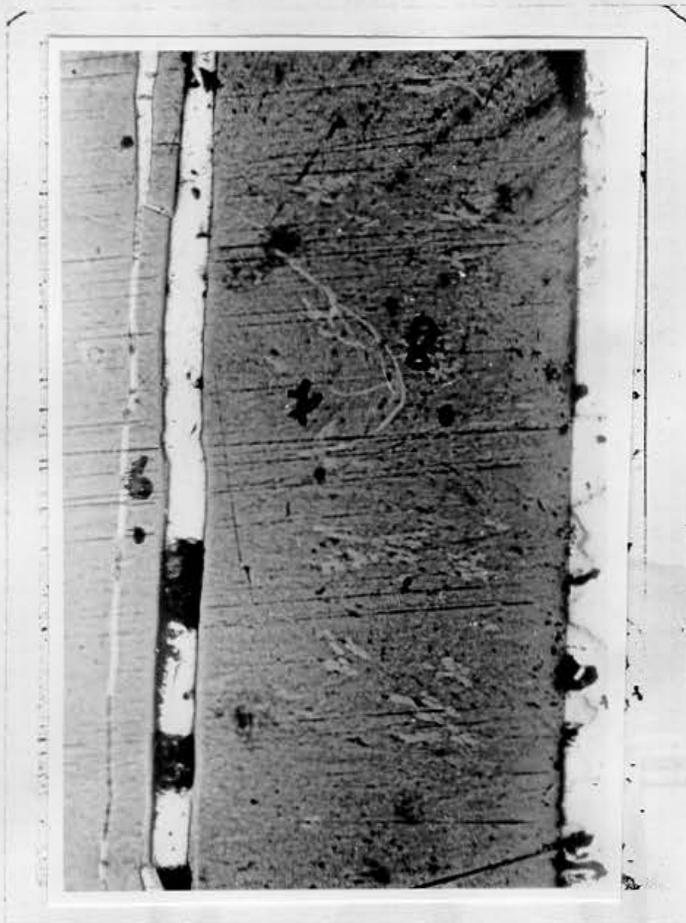


FOTO 11 (40 : 1)

Detalhe: canais na região de reação .

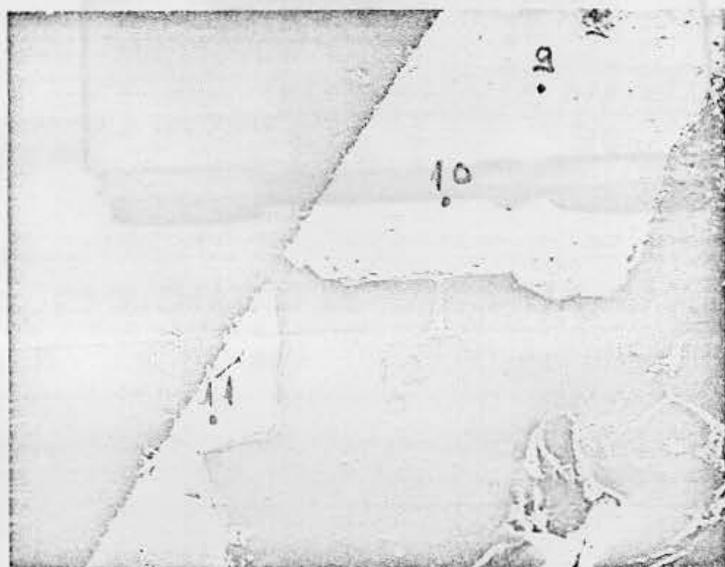


FOTO 12 (200 : 1)

Detalhe : partículas formadas nas bordas do Al.

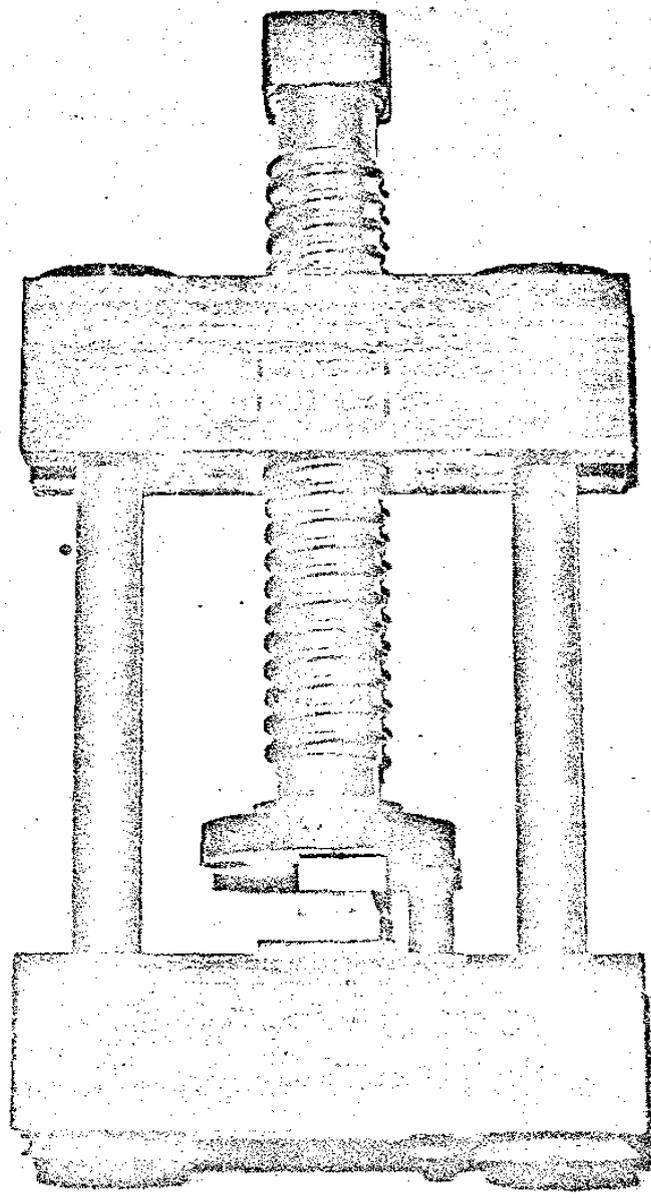


FOTO 13

Suporte em aço inox usado para fixação de amostras.

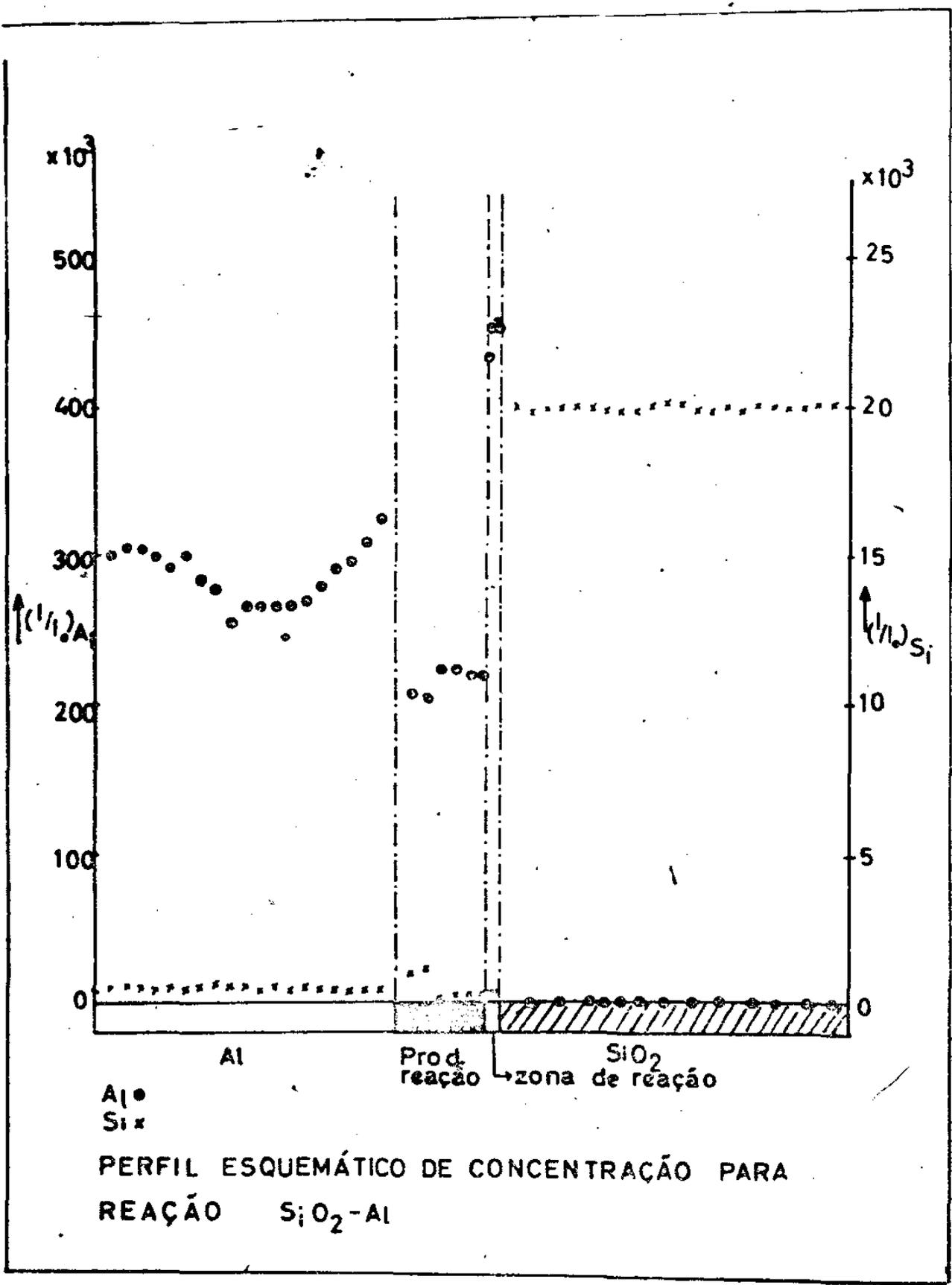


FIGURA 25

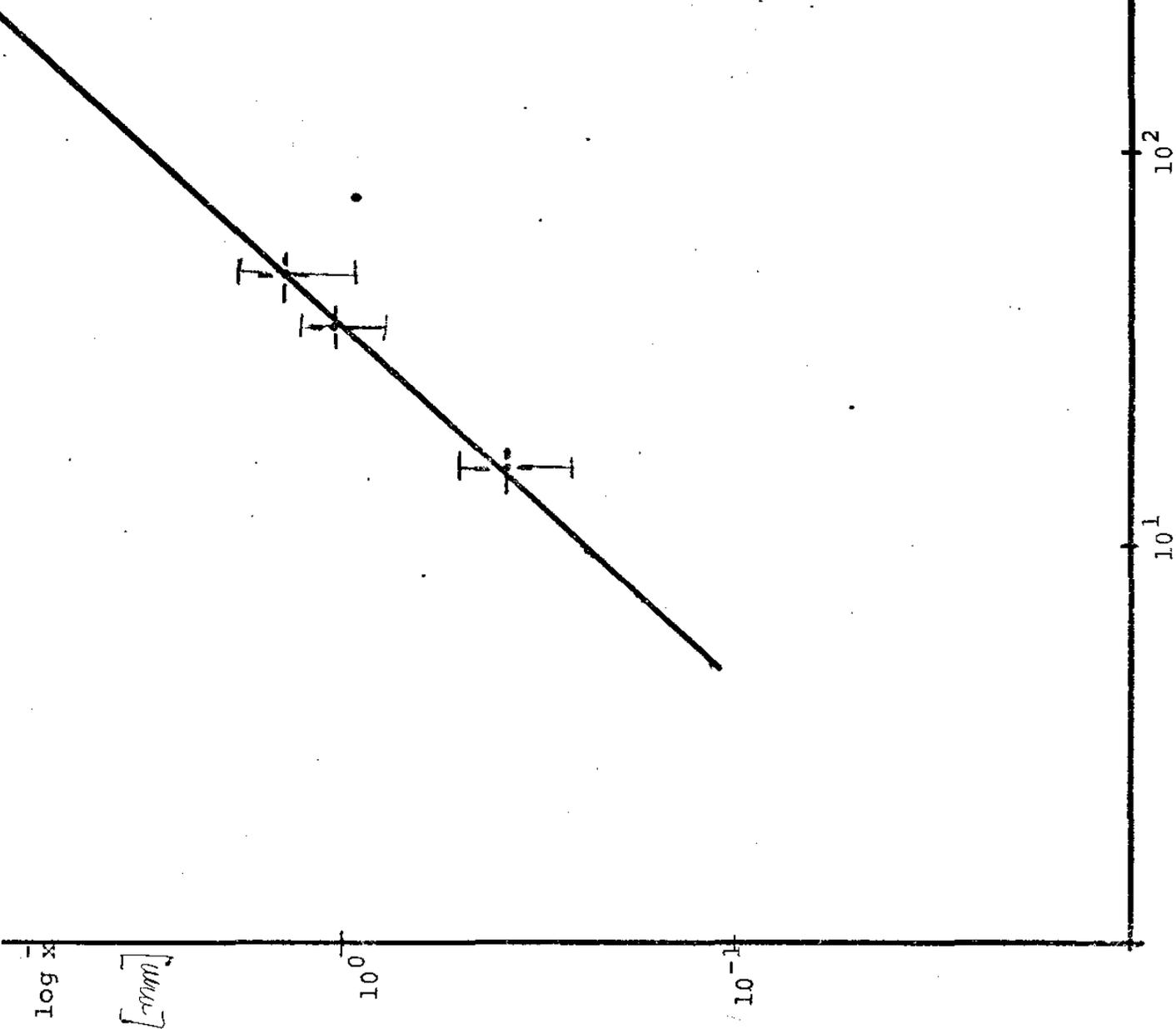


FIGURA 26

Crescimento do produto de reação com o tempo. Sistema
Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}$.