

TÍTULO : DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE TRANSPORTE  
DA REAÇÃO CARBETO DE TUNGSTÊNIO - TITÂNIO  
ENTRE 1000 e 1400 °C

AUTOR : EDUARDO ARAUJO FARAH

ORIENTADOR : PROF. DR. WOLFGANG MAY

Tese apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de Cam-  
pinas, para a obtenção do títu-  
lo de Doutor em Ciência .

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wolfgang May - IFGW - orientador  
Prof. Dr. Stephenson Caticha Ellis - IFGW - Unicamp  
Prof. Dr. Michael Collver - IFGW - Unicamp  
Prof. Dr. Luiz R. Duarte - EEUSP - São Carlos  
Prof. Dr. Gustau Ferran Lorente - COPPE - UFRJ  
Prof. Dr. Ross A. Douglas - IFGW - Unicamp  
Prof. Dr. José H. Castro Castro - UFSC - São Carlos

À minha esposa Carmen Lúcia  
e aos meus filhos  
Andréa e  
Carlos Eduardo

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wolfgang May, meu orientador, pela assistência científica e perseverança, mostradas durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos A. Ribeiro, pelo estímulo e facilidades proporcionadas na realização do levantamento de dados, por meio da SEM.

Ao Sr. Antonio Celso Ramos, pelos dedicados tempos gastos no Laboratório de operação da SEM.

Ao Sr. José Alfredo Fraymann, pelos excelentes trabalhos de fotografia.

Ao Sr. José Cícero M. Brandão e a todo o pessoal técnico da Vidraria do IFGW, pelos prestimosos trabalhos em quartzo.

Ao Sr. Luiz R.H. Sayão, da Brassinter SA Indústria e Comércio, pelas amostras de WC utilizadas.

Aos colegas que me incentivaram para a realização deste trabalho.

Aos professores que compuseram a banca examinadora, pelo prestígio que me foi dado,

A todos, os meus sinceros agradecimentos

# ÍNDICE

Introdução .....	1
Resumo .....	4
Crescimento de partículas .....	6
Termodinâmica Clássica	
a) Diagramas de fase .....	13
b) Funções Termodinâmicas .....	14
Difusão .....	18
Reação na Interface .....	23
Métodos Experimentais	
a) Preparação de Amostras .....	25
b) Microscópio ótico e Microdureza .....	27
c) Microsonda Eletrônica e Microscópio de Varredura Eletrônica com detecção de raio-X (SEM) .....	28
d) Métodos Gráficos .....	31
e) Método de Hall .....	33
Resultados Experimentais	
a) Análise qualitativa das regiões da reação entre WC e Ti .....	35
b) Análise quantitativa das regiões de reação do sistema WC-Ti .....	38
c) Análise dos erros e desvios experimentais .....	39
d) Sistema Ti-WC monocristalino .....	40
e) Sistema ( Ti,W ) C - Ti .....	40
f) Difusão no sistema metálico puro W-Ti .....	41
Discussão dos Resultados	
a) Modelo qualitativo e quantitativo da reação WC e Ti .....	44
b) Comparação com a velocidade da solução do WC em Co .....	46
c) Consequências na interpretação das leis de crescimento de partículas .....	47
Conclusão .....	49
Referências Bibliográficas	
Tabelas	
Figuras	

## INTRODUÇÃO

Devido às características dos metais refratários terem alto ponto de fusão, não eram muito utilizados antigamente, por não existirem métodos adequados de fabricação e purificação.

Atualmente existe uma maior aplicabilidade desses materiais, por haverem equipamentos adequados para a utilização em métodos de fabricação, fazendo parte de ligas com outros metais básicos, principalmente em aços especiais. Além disso, para a solução de alguns problemas energéticos com tendências ao uso de altas temperaturas, no caso especial de reatores nucleares, tem-se utilizado materiais como o Nb, Mo, Zr, Ti, etc, e para tal, existem programas especiais (1) para a purificação e utilização desses metais em escala industrial, o que concorrerá para o aprimoramento de técnicas nacionais.

A utilização desses metais puros foi conseguida, por exemplo, através da sinterização, que são processos que reduzem a porosidade, além de exigirem temperaturas bem mais baixas do que as de fusão desses metais.

A sinterização tem sido importante quando queremos fabricar óxidos, carbetos ou nitretos desses metais, pois além de utilizarmos temperaturas mais baixas do que a de seus pontos de fusão (cerca de 3000 °C), apresentam uma grande utilização em ferramentas de corte, por serem muito duros. Durante esses processos de sinterização, podemos utilizar o cobalto na fase líquida, para que o processo seja mais eficiente.

Incluídos nas ligas clássicas, os óxidos, carbetos ou nitretos, aparecem em pequenas concentrações, tornando-as resistentes a altas temperaturas (900 a 1200 °C), o que é importante para a construção de reatores nucleares.

No caso especial da sinterização, como também nos processos que controlam a redução de porosidades, não temos ainda uma teoria que os explique totalmente. Parte deste processo pode ser entendido como um crescimento de grãos ou partículas, tratados por meio do "Ostwald ripening" (2), onde tal crescimento foi analisado experimentalmente com base na teoria de Lifshitz, Slyosov e Wagner (3,4,5 e 6).

Nos últimos 15 anos apareceram resultados experimentais mostrando a dependência do diâmetro dos grãos, distribuição e número de partículas para os casos de crescimento de partículas ou grãos, o que pode ocorrer devido aos processos controlados por difusão ou reação na interface.

Esses dois processos não podem mais ser separados utilizando-se da lei temporal  $\Delta x = K t^n$ , onde  $n$  indicaria o processo que controla a reação.

Os processos por difusão ( 1200 - 1500°C ) de um átomo dentro de um líquido envolve coeficientes de difusão da ordem de  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s, e energias de ativação da ordem de 5 a 15 kcal/mol, mas a difusão de um átomo dentro de um sólido envolve coeficientes de difusão da ordem de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s e energias de ativação acima de 50 kcal/mol. Tais processos estão baseados em modelos termodinâmicos e atomísticos, e são bem conhecidos.

Atualmente existe uma tendência em se analisar os processos por reação na interface, por serem mais importantes e menos conhecidos, e que podem ocorrer devido a dois princípios básicos, ou seja, solução de pequenas partículas ou reprecipitação das partículas maiores.

A ausência de maiores estudos para tais processos se deve ao pouco conhecimento de técnicas de análise, e devido a grande complexidade da estrutura dos materiais, como por exemplo os pequenos grãos, fases líquidas, etc.

O objetivo deste trabalho é analisar sistemas mais simples e adequados aos métodos analíticos existentes, e propor um modelo para entender a sistemática desses processos, que podem ser analisados por causa de uma certa independência entre a "driving force" (7) e os meios de transporte envolvidos (energia de ativação).

As "driving forces" podem ser trocadas, por exemplo, por meio de diferentes energias de superfície (2), entalpias químicas - ou valores de super saturação, sendo que tais trocas não influem nos parâmetros de transporte, por termos um modelo de independência entre a "driving force" e a energia de ativação.

A escolha adequada dos materiais a serem utilizados, se deve a aspectos relevantes, tais como, formação de uma interface - que tivesse da ordem de alguns milímetros de extensão, para facilit

tar as análises quantitativas ; reações que pudessem ocorrer no - estado sólido, tentando evitar a formação de fase líquida, pois durante o resfriamento podem ocorrer mudanças sensíveis na estrutura.

Para isso, precisamos obter uma reação entre um carbeto metálico e um metal puro, mas que houvesse a possibilidade de ocorrer a reação, e por isso utilizamos um sistema de carbeto de tungstênio por já ser conhecido na literatura, e como metal puro escolhemos o titânio, pelo fato de que o carbeto de titânio apresenta um calor de formação relativamente elevado comparado com o calor de formação do carbeto de tungstênio, que foi utilizado no estado monocristalino e como pó sinterizado.

## RESUMO

Durante os processos de sinterização ( diminuição da porosidade ) existem crescimento de grãos, que podem ser analisados por meio de teorias como a de Ostwald (2), teoria LSW (3,4,5 e 6 ) e teoria de Kahlweit ( 8,9 ).

Queremos entender o transporte controlado por reação na interface, e para tal, foram analisados tais processos no sistema WC-Ti, dentro da faixa de temperatura de 1000 a 1400 °C, fazendo-se uso da lei temporal ( $\Delta x = K t^n$ ), assim como das energias de ativação no processo de transporte e reação dos elementos. Tais análises foram realizadas com o auxílio da Microsonda Eletrônica, Microscópio de Varredura Eletrônica, acoplado a um sistema de detecção de raio-X ( SEM) e microscópios óticos.

Determinou-se a formação de diferentes zonas durante o tratamento térmico, que foram analisadas detalhadamente para a compreensão dos processos envolvidos.

O crescimento das fases ligadas à zona de solução carbono - metal, mostrou uma variação no expoente  $n$  da lei temporal, apresentando valores desde aproximadamente 1 até 0,3, indicando uma mudança sucessiva no processo de crescimento, onde o valor 1 indica reação na interface, e o decréscimo deste valor indica processos controlados por difusão ( $n = 0,5$ ) e processos de formação de camadas isoladas, que bloqueiam o transporte dos elementos ( $n = 0,3$ ).

As análises das energias de ativação forneceram, para as diversas regiões encontradas, uma variação desde 15 a 20 kcal/mol para a zona de reação até 50 kcal/mol para a região mais próxima ao titânio puro, e foram comparadas com as teorias sobre crescimento de grãos para o caso controlado por reação na interface, onde os valores experimentais para sistemas semelhantes, apresentaram energias de ativação variando entre 80 e 175 kcal/mol.

Para estas experiências não existe a possibilidade de separar os dois processos básicos envolvidos, ou seja, a solução de pequenas partículas ou a reprecipitação no crescimento dos grãos, sendo que cada processo tem energia de ativação determinada.

Nossos resultados mostraram um processo de solução com

energia de ativação de 15 a 20 kcal/mol, comprovando que para a teoria LSW, o processo de solução não pode controlar a reação.

Como essa teoria não menciona duas velocidades de reação diferentes, ou seja, na solução ou na reprecipitação, propomos um modelo simples, onde quem controla o processo do crescimento de grãos ou partículas é o processo de reprecipitação.

## CRESCIMENTO DE PARTÍCULAS

Para conhecermos e entendermos a cinética de crescimento de partículas numa fase líquida ou sólida (2,8), devemos fazer uma análise experimental do crescimento, baseada em estudos de Ostwald(11), Lifshitz e Slyosov (5,6).

Havendo suficiente mobilidade atômica, as diversas partículas de uma matriz qualquer irão crescer por meio da transferência de matéria das partículas menores para as maiores, fazendo com que haja a tendência de reduzirem a área total da interface, aumentando o tamanho médio das partículas e diminuindo o número delas por unidade de volume.

De maneira geral, numa reação, precisamos caracterizar a energia livre de Gibbs (7) entre os estados inicial e final, isto é:

$$\Delta G_{\text{sup.}} = G_{\text{F}} - G_{\text{I}}$$

Para este caso, a teoria se aplica ao caso de crescimento de partículas na sinterização de fase líquida quando houver reação, o que pode ser melhor entendido pela figura 1, onde  $r_1$  e  $r_2$  são os raios das partículas menores e maiores, respectivamente,  $c_0$  é a concentração para uma partícula de raio muito grande (superfície plana);  $\bar{c}$  é a concentração média da matriz;  $c_r$  é a concentração de equilíbrio em torno das partículas, e  $K_T'$  e  $K_T''$  são as velocidades de reação na solução de  $r_1$  e no crescimento de  $r_2$ .

Este fenômeno reduz a energia livre associada à interface partícula/matriz (diferença entre o potencial químico), que segue as leis de Gibbs-Thomson, das partículas de tamanhos diferentes, fornecendo assim a "driving force" para o transporte de matéria das partículas menores que se dissolvem nas maiores.

Ostwald foi quem primeiramente tentou explicar a sistemática do estudo da solubilidade aumentada das partículas menores resultantes da tendência de reduzir a superfície total, e Wagner (4) analisou a cinética de crescimento de partículas numa matriz, através do estudo da solução das partículas menores, transporte de material dissolvido através da matriz e precipitação de grandes partículas.

A teoria principal (2) em se encontrar as leis que governam tais processos está baseada em se conhecer a variação do

tamanho das partículas em função do tempo, isto é  $f(r, t)$ .

Em função da razão superfície (S) - volume (V), a energia livre pode ser conseguida admitindo-se uma classe especial de partículas, onde a forma é considerada constante, logo, se fizermos  $S/V = S_v$  e sabendo-se que  $(G - G_0) = \gamma S = S_v V$ , podemos determinar a expressão para o potencial químico, que será dada pela variação da energia livre na transferência de  $dn$  moles para a partícula considerada (2).

Nas expressões acima,  $G_0$  é o valor da energia da superfície plana, e  $\gamma$  representa a energia livre da interface matriz/partícula (energia de superfície). Tal energia depende das direções cristalográficas e sua dependência com a temperatura deve estar relacionada com a entropia da superfície através de

$\gamma = \gamma_0 - T\Delta S$ , e deve fornecer um fator 1/3 ao chegarmos próximo do ponto de fusão do metal (2). Seu valor pode ser determinado usando-se um método de equilíbrio de multi-fases (12,13).

O potencial químico poderá então ser escrito na forma :

$$\mu - \mu_0 = \frac{d(G - G_0)}{dn} = \frac{d(\gamma S_v V)}{dn} = \gamma \Omega \left( \frac{dS}{dV} \right)_{S_v}$$

onde  $\Omega$  é o volume molar da partícula.

Podemos encontrar uma relação envolvendo algum parâmetro que seja linear com a dimensão da partícula ( $x$ ), ou seja, fazemos  $S = ax^2 = \alpha V/x$  e  $S/V = \alpha/x$ , onde  $a$  e  $\alpha$  são constantes características da forma da partícula, logo temos :

$$\left( \frac{dS}{dV} \right)_{S_v} = S_v \frac{dS/S}{dV/V} = \frac{2}{3} S_v = \frac{2}{3} \cdot \frac{\alpha}{x}$$

onde finalmente encontramos :

$$\boxed{\mu - \mu_0 = \gamma \Omega \frac{2}{3} \frac{\alpha}{x}} \quad (1)$$

A variação da concentração ao redor da partícula é proporcional ao aumento do potencial químico e da concentração inicial, e tal variação sendo pequena pode ser escrita como :

$$\Delta c = (\mu - \mu_0) \frac{c_0}{kT} \quad (2)$$

Considerando-se que as partículas sejam esféricas, isto é,  $\alpha = 3$  e  $x = r$ , podemos combinar as equações (1) e (2) e chegamos a :

$$\Delta c = \frac{\gamma c_0 \Omega}{RT} \frac{2}{r} \quad (3)$$

que é conhecida como equação de Thomson-Freundlich (3).

A partir desta equação foi desenvolvida uma teoria para o crescimento das partículas (3,4,5 e 6), onde se procurava determinar a variação do aumento do raio da partícula em função do tempo. Tal teoria é conhecida como LSW devido aos seus autores, e foi desenvolvida encontrando-se a análise de dois processos distintos, para o crescimento de grãos, ou seja, crescimento controlado por reação ou por difusão.

Para o caso do crescimento controlado por reação, onde a difusividade é muito alta (2), a variação do número de moles em função do tempo pode ser dada através de :

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi K_r (c_r - c')$$

onde  $c_r$  é a concentração de equilíbrio e  $c'$  é a concentração na superfície atual, que é aproximadamente a concentração média do soluto ( $c$ ).

Combinando esta relação com a dada pela equação (3), a teoria LSW chegou ao resultado de que o raio das partículas cresce com a raiz quadrada do tempo, isto é :

$$\bar{r}^2(t) - \bar{r}^2(0) = \left( \frac{8}{9} \right)^2 \frac{\gamma \Omega^2}{RT} c_0 K_r t$$

onde  $K_r$  é a constante da velocidade de crescimento.

Esta solução só é válida quando o sistema tiver alcançado sua distribuição de tamanho estacionário (14,15), isto é  $dc/dt \approx 0$ .

Para o caso do crescimento controlado por difusão, a variação do número de moles em função do tempo é proporcional ao gradiente de concentração, isto é :

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi r^2 D \left( \frac{c_r - c}{r} \right)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão e  $c$  a concentração média do soluto.

Combinando-se esta equação com a equação (3), teremos o resultado final da variação do raio das partículas em função do tempo, que tem uma forma cúbica, como a seguinte :

$$\bar{r}^3(t) - \bar{r}^3(0) = \frac{8}{9} \frac{\gamma c_0 \Omega^2}{RT} Dt$$

Da teoria LSW só utilizaremos a variação do raio das partículas com o tempo, apesar dela ser mais completa, pois também considera a variação do número de partículas e a variação da distribuição das partículas com o tempo. Esses dois modelos analisados são simples em sua conceituação, e para o caso do crescimento controlado por difusão, os modelos estão baseados no modelo de Zener (16).

Para os valores experimentais que serão citados adiante, foi necessário expandir a teoria LSW, o que será feito por meio da esquematização dada por Hanitzsch e Kahlweit (8,9).

Estes autores começaram com a equação fundamental de Gibbs-Thomson, isto é,  $c_r = c_o \exp(B/r)$ , e que através da transformação  $r_n = B / \ln(c/c_o)$  e por meio de uma expansão em série pode-se chegar a :

$$c_r = c_o (1 - (B/r)(r/r_n - 1))$$

que é a equação de Thomson-Freundlich, já encontrada anteriormente (equação (3)).

A variação do número de moles em função do tempo, que está relacionada com a geometria da partícula, pode ser escrita na forma :

$$dn/dt = \begin{cases} -A r^k (c_r - c)^l & \text{para } c \leq c_r \\ A r^k (c - c_r)^l & \text{para } c \gg c_r \end{cases}$$

onde os valores das constantes A, k e l devem ser discutidos utilizando-se do modelo físico para os processos que controlam o crescimento.

O valor de A está relacionado diretamente ao coeficiente de difusão ou à constante de velocidade da reação, e l está ligado ao tipo de reação, para processos controlados por reação na interface.

Os resultados desses autores mostram que quando consideramos uma reação na interface de 2ª ordem, a lei temporal para o crescimento das partículas é igual à controlada por difusão, e o método mais usado para distinguir os processos que controlam a reação, que estava baseado principalmente na lei temporal do crescimento das partículas, passa a ter certas limitações, pois a lei tem

poral não mais diferencia os processos.

Por isso, a análise de um sistema tem que incluir ou -  
tras variáveis, como por exemplo, a variação da distribuição e a mu-  
dança do número das partículas, o que é normalmente mais complica-  
do para ser analisado.

Além disso, é necessário considerar outros parâmetros,  
como a energia de ativação do processo, e especialmente no caso de  
reação na interface, analisar os modelos sobre a reação na própria  
interface.

Quando consideramos o crescimento do carbeto de tungstê-  
nio em cobalto líquido, citamos dois valores específicos e alguns  
para sistemas semelhantes, conforme a tabela 1.

Quando a lei do tempo não decidir o modelo de crescimen-  
to, precisamos ter os diversos fatores que podem influir no trans-  
porte, cujo comportamento geral é dado pela energia de ativação do  
processo.

Analisaremos agora os fatores que podem influenciar os  
processos por difusão ou por reação na interface, e que já foram  
dados anteriormente. São eles : concentração do soluto na fase lí-  
quida (  $c_0$  ), energia de superfície (  $\gamma_{SL}$  ), coeficiente de difu-  
são da fase líquida (  $D$  ) e a constante da velocidade da reação  
(  $K_T$  ).

Para a comparação dos valores experimentais com a teo-  
ria, precisamos, não só dos valores absolutos, como também de sua va-  
riação com a temperatura.

Os valores da energia de superfície (  $\gamma_{SL}$  ), da concen-  
tração na fase líquida (  $c_0$  ) e a temperatura utilizada, estão na  
tabela 2.

A dependência desses valores com a temperatura é peque-  
na, conforme a literatura, resultando numa variação da energia de a-  
tivação de algumas kcal/mol no máximo. Alguns desses valores estão  
na tabela 3 .

Os dois fatores de maior importância, ou seja,  $D$  e  $K_T$  se-  
rão discutidos de maneira mais geral, nos capítulos seguintes, onde  
são usados para os coeficientes de difusão na fase líquida, uma -  
temperatura entre 1400 e 1600 °C , e coeficientes de difusão da

ordem de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , sendo que a energia de ativação característica está entre 5 e 20 kcal/mol.

O conhecimento fornecido pela literatura, para os parâmetros de reação na interface, são insuficientes, além de que, na obtenção das fórmulas das páginas 8 e 9, só foi incluído um fator, quando temos realmente duas reações, uma no lado da interface sólido-líquido e a outra no lado da interface líquido-sólido.

Skolnick (64) foi o único que fez até agora a determinação da velocidade de reação para sistemas carbetos e metais líquidos, e analisou a solução do WC dentro do cobalto líquido na região de 1375 a 1475 °C. As dificuldades experimentais, como a retirada de partículas inteiras de WC sinterizado, e a definição do tamanho da superfície dos grãos, diminuíram os valores dessa determinação, assim como as considerações sobre a energia de ativação desse processo.

Para 1400 °C, Skolnick determinou o valor da constante de velocidade de reação como sendo de  $1,25 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  e para 1475 °C encontrou um valor de  $15 \times 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , e uma energia de ativação de ( 175 ± 45 ) kcal/mol.

Uma análise dos valores experimentais encontrados na literatura ( Chermant et al, Gurland, Exner et al, Warren et al, Grewe et al ) ( 17, 18, 28, 19, 13 e 29 ) para o crescimento do WC em cobalto líquido, deve ser feita baseada nos dois modelos de reação na interface, que têm a seguinte formulação :

$$D^2 - D_0^2 = \left( 4 \times (64/81) \times \frac{\gamma_{SL} c_0 \Omega^2}{RT} \right) K_T t = A K_T' t = K' t \quad (1)$$

$$D^3 - D_0^3 = \left( 16/9 \times \frac{\gamma_{SL}^2 c_0 \Omega^3}{(RT)^2} \right) K_T t = B K_T'' t = K'' t \quad (2)$$

Com os parâmetros para 1450°C, que são :

$$\begin{array}{l} \text{caso I} \\ (15) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{SL} = 1 \text{ J/m}^2 \\ c_0 = 0,05 \text{ mol/cm}^3 \\ \Omega = 15,5 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{caso II} \\ (13) \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{SL} = 0,25 \text{ J/m}^2 \\ c_0 = 0,025 \text{ mol/cm}^3 \\ \Omega = 15,5 \text{ cm}^3/\text{mol} \end{array} \right.$$

Podemos determinar o valor das constantes A e B

$$\text{caso I} \quad A = 2,6 \times 10^{-9} \text{ m} \\ B = 1,6 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$\text{caso II} \quad A = 0,33 \times 10^{-9} \text{ m} \\ B = 5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$$

Os valores de  $K'$  e  $K''$  experimentais são :

$$K' = ( 2 \text{ a } 8 ) \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s} \quad ( 18,28,30 )$$

$$K' = 1,6 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s} \quad (17)$$

$$K'' = 10^{-24} \text{ a } 10^{-23} \text{ m}^3/\text{s} \quad ( 19,28,30 )$$

$$K'' = ( 7 \text{ a } 7,7 ) \times 10^{-22} \text{ m}^3/\text{s} \quad (17)$$

As constantes para a reação na interface estão mostradas na tabela 4 .

Independentemente do modelo da reação utilizado, podemos notar pela tabela 4, que existe uma diferença de até 7 décadas, nos diversos valores, sendo que a comparação com o único valor determinado por uma experiência direta ( solução do WC no Co ) (64) mostra grandes diferenças.

Comparando-se as energias de ativação encontradas, notamos que seus valores mostram certas discordâncias, o que, em nossa opinião, depende da falta de experiências básicas que analisem a reação na interface.

Nossa intenção com este trabalho está justamente em modificar o sistema da reação, isto é, usando uma reação sólido-sólido. Analisaremos, com os métodos mais adequados, a constante de velocidade de reação, e a energia de ativação, para conseguirmos uma melhor concordância entre os valores experimentais para crescimento de grãos, independente das teorias complexas de crescimento de partículas.

## TERMODINÂMICA CLÁSSICA

### a) Diagramas de fase

Para que possamos compreender bem a difusão e as reações de fase, é necessário conhecermos as condições estacionárias do sistema em estudo. Essas condições são impostas pela termodinâmica clássica e devem ser consideradas.

Os princípios básicos envolvidos na metalurgia são as leis da termodinâmica, envolvendo calores específicos, entropias, calores de formação e de reação, energias livres e outras grandezas fundamentais (7).

Para se entender a termodinâmica dos diagramas de fase precisamos conhecer alguns termos, como por exemplo : fase será definida como uma parte homogênea e fisicamente distinta de um sistema, onde as partes se separam através de superfícies de contorno bem definidas. O número de componentes de um sistema é o menor número de constituintes necessários para se obter a composição de cada fase envolvida no equilíbrio. O número de graus de liberdade corresponde às variáveis do sistema, tais como temperatura, pressão e composição de cada fase, e são necessários para que as condições de equilíbrio fiquem completamente definidas.

Existem vários métodos para a determinação de um diagrama de fase. Entre eles podemos citar os métodos químicos, microscópicos, térmicos e análises por raio-X (31), mas que nem sempre são suficientes para a determinação exata das posições de equilíbrio (32,33,34,35,36).

Para o sistema que estudaremos, teremos a presença de elementos distintos, tais como o tungstênio, titânio e carbono, e é importante termos em mente o diagrama de fase das diversas combinações deles, principalmente o W-Ti e Ti-C. Tais diagramas estão mostrados nas figuras 2,3 e 4, onde se nota a inexistência dos dados totais.

Para uma análise do sistema W-Ti-C, é conveniente conseguirmos a construção do diagrama ternário, pelo menos numa região de temperatura, mas infelizmente não é possível sua determinação quantitativa, devido a inexistência de dados experimentais.

Podemos fazer uma construção qualitativa, baseada nos di

agramas binários e nos resultados encontrados. Para 1200 °C, tal diagrama apresenta valores de concentração característicos, e que estão assinalados no diagrama ternário da figura 5, onde as linhas tracejadas indicam as possibilidades da formação dos compostos. As porcentagens são atômicas e as duas regiões de TiC dentro do diagrama se referem à sua formação obtida experimentalmente, e que será discutida em outro capítulo.

### b) Funções Termodinâmicas

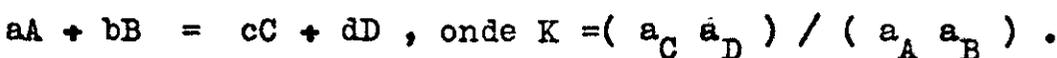
Ao estudarmos metalurgia, é importante obtermos valores das constantes de equilíbrio para os cálculos termoquímicos (39). A melhor maneira seria a determinação das concentrações relativas das substâncias a uma dada temperatura, e interpolarmos tais resultados para as demais temperaturas. Infelizmente, estas concentrações não podem ser determinadas diretamente.

O que normalmente se faz, são aproximações nos cálculos termoquímicos, onde se utilizam funções características dos compostos, que podem ser computadas para determinarmos os processos metalúrgicos em equilíbrio.

Uma das funções que está tabelada e que pode ser utilizada em lugar das constantes de equilíbrio, é a variação da energia livre para um dado processo. Tal função é representada por  $\Delta G$ , e pode ser escrita como :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{ou}$$

$G_i = G_i^0 + RT \ln a_i$ , onde  $a_i$  é a atividade de  $i$  em relação ao estado padrão (65). Tal expressão pode ser escrita como  $\Delta G^0 = -RT \ln K$  onde  $K$  é a constante de equilíbrio e é igual numericamente ao quociente de atividade, que está relacionado com uma reação geral do tipo



Para soluções ideais a atividade pode ser descrita pela lei de Raoult (39), e sua variação com a concentração é linear.

Pela 2ª lei da termodinâmica,  $H$  e  $S$  têm valores fixos para uma certa temperatura. Tal fato é fundamental, pois sem o qual, haveria produção de calor a partir do nada, o que contraria outros princípios. A entalpia ou quantidade de calor está na substância,

na forma de energia potencial e cinética. Podemos determinar a entalpia de um sistema à temperatura ambiente, por meio da expressão

$$H_{300} = H_0 + \int_0^{300} C_p dT$$

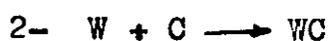
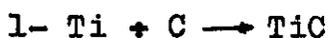
onde  $C_p$  é a capacidade calorífica. O valor da integral pode ser calculado, mas o valor de  $H_0$  não, e por isso precisamos definir uma entalpia arbitrária para o zero absoluto, e os demais valores estarão relacionados a ele.

O calor de formação de uma reação varia com a temperatura e pode ser calculado através da expressão :

$$\Delta H_T = \Delta H_{300} + \int_{300}^T C_p dT$$

onde os valores de  $\Delta H_{300}$  e de  $C_p$  são encontrados tabelados em (38,39).

Para os materiais que utilizamos, temos que considerar as seguintes reações :



A sequência dos cálculos (39) nos fornece resultados semelhantes aos calculados diretamente por meio da reação final, ou seja

$WC + Ti \rightarrow TiC + W$  que é uma reação, do ponto de vista químico, característica de óxido-redução.

Esses resultados estão mostrados na tabela 5, onde os valores diretos foram determinados por (37).

Nos dois casos, foi determinada a energia livre em função da temperatura absoluta, de acordo com a expressão :

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S$$

onde a variação do valor da energia livre e da entalpia do sistema em função da temperatura, está mostrada na figura 6, indicando a semelhança dos métodos adotados para esses cálculos.

A conclusão mais importante que se pode obter é que o TiC tem maior valor absoluto do calor de formação, de onde se conclui que o mesmo se forma mais facilmente do que o WC, sendo possível obtermos TiC fazendo-se a reação entre WC e Ti puros.

Estes resultados teóricos foram os que nos levaram a estudar o sistema ternário W-Ti-C, devido à facilidade em ocorrer a reação.

Admitindo-se que ocorra uma reação do tipo

$WC + Ti \rightarrow TiC + W$ , devemos determinar o calor da reação em função da temperatura(38).

Os resultados estão incluídos na tabela 5, mas a sequência dos cálculos é a seguinte :

$$\Delta S_T = \int_0^T (C_p/T) dT \quad \text{e a energia livre pode ser}$$

finalmente expressa como :

$$\Delta G_T = \Delta H_{300} + \int_{300}^T \Delta C_p dT - T\Delta S_{300} - T \int_{300}^T \Delta C_p dT$$

As tabelas (38,39) fornecem os valores de  $C_p$ , mas não sua variação, e por isso são calculadas, fazendo-se  $C_p = a + bT + cT^2$ , sendo que seu valor numérico é  $\Delta C_p = -4,3 + 3,1 \times 10^{-3} T$ .

Os valores de  $\Delta H_{300}$  e  $\Delta S_{300}$  são também determinados de maneira análoga, isto é, sempre baseados na direção de formação de uma reação. O cálculo realizado no sentido inverso da reação - nos fornece um valor diferente do esperado. Calculando-se os valores das integrais, obteremos o seguinte resultado final :

$$\Delta G_{1000^\circ C} = -31,4 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{1100^\circ C} = -30,4 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{1200^\circ C} = -29,3 \text{ kcal/mol}$$

Para que tais resultados pudessem ser considerados válidos, foram comparados com algumas reações já calculadas anteriormente (40), e a coerência dos resultados mostrou sua validade.

Os resultados encontrados, tanto pelo método das determinações diretas (39), como os já tabelados (37), mostraram que a energia livre das reações decresce com a temperatura.

Ao estudarmos um sistema qualquer, para se compreender as cinéticas de reação envolvidas, é preciso conhecermos alguma coisa sobre os estados ativados ou as transições do sistema, assim como sua energia de ativação.

Quando um átomo se move de um estado inicial de equilíbrio para um estado final que tem energias livres bem definidas,

o mesmo passa por uma série contínua de estados intermediários, sendo a energia final mais baixa(7).

Genericamente temos uma configuração como a da figura 7, onde a diferença de energia entre os estados inicial e final é negativa, e dada por :  $\Delta G_A = G_F - G_I$  , onde  $G_A$  é a energia de ativação do sistema.

Essa energia é conhecida como "driving force", e tem como característica principal, segundo (7), ser independente dos processos de transporte envolvidos, e para sistemas em que o processo por difusão é predominante, a "driving force" está relacionada - com o gradiente de concentração.

Para o sistema WC-Ti, calculamos anteriormente a energia livre, cujo valor foi da ordem de 30 kcal/mol . Essa energia é jus-tamente a "driving force" do sistema, onde podemos notar, pelo menos em primeira aproximação, que tal resultado independe da energia de ativação.

Para os fenômenos de transporte, o que realmente deve ser considerado é o fato de haver a necessidade de um átomo ou grupo de átomos conseguir uma energia suficiente para alcançar o esta - do de transição metaestável. Havendo "driving force", e o sistema ter alcançado o estado de transição, o mesmo irá procurar estados de energia mais baixo, isto é, tendo partido do estado inicial, irá para o final, e quem fornece a energia para se ultrapassar o esta - do de transição são as flutuações térmicas.

Para que haja "driving force", especialmente em siste - mas sólidos, algumas grandezas são fundamentais, como por exemplo as diferentes energias de superfície dos sólidos, as entalpias - químicas e muitas vezes os valores genéricos de super saturação.

Os casos analisados neste trabalho, com as considerações acima, mostram que as velocidades de reação são independentes da energia livre, mostrando que os parâmetros de transporte não in - fluem nos estados inicial e final do sistema.

## DIFUSÃO

De maneira mais geral, a difusão é fundamentalmente um mecanismo para transporte de material, cujo processo dominante é o de mais baixa energia. Entre estes mecanismos (41), podemos citar:

- troca direta dos átomos adjacentes
- mecanismos de anel, que requerem a ação cooperativa de diversos átomos que giram num círculo fechado
- movimento de defeitos de pontos da rede para vacâncias, ou de um interstício para a vacância vizinha
- movimento de átomos intersticiais na rede, produzindo um novo interstício.

Se dois metais não formam uma série contínua numa solução sólida, cada fase presente no diagrama de equilíbrio do sistema, se formará na zona de reação (42) devido à variação de temperatura. No caso de sistemas binários, tanto a posição das interfaces como a largura das camadas de difusão seguem uma lei parabólica com o tempo (8,9,43), o que significa que haverá um fluxo de matéria entre os metais, criando um gradiente de concentração nas camadas de difusão.

O fluxo  $J$  de um dos componentes, considerado numa direção  $x$  paralela ao gradiente de concentração, pode ser descrito pela 1ª lei de Fick (44), isto é :

$J_1 = - D_1 \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_t$  , onde  $D_1$  é o coeficiente de difusão.

Se a concentração variar com o tempo, tal expressão continua válida, mas não é conveniente para ser utilizada, por isso usamos a 2ª lei de Fick, ou seja :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

Considerando-se  $D$  constante, foram encontradas algumas soluções para tal lei, e para um par de sólidos semi-infinitos encontrou-se que :

$$c(x, t) = \frac{c' - c_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

Considerando-se  $D$  variável com a posição, isto é  $D=D(x)$ , a 2ª lei de Fick pode ser escrita na forma :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

A transformação dessa equação para a forma

$$- \frac{\eta_c}{2} \frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left( D \frac{dc}{d\eta} \right) \quad \text{onde } \eta = x/\sqrt{t}, \text{ é devido}$$

do a Boltzmann, e o método para determinar a variação de D com a concentração é devido a Matano, o que pode ser feito graficamente através da expressão :

$$D(c') = - \frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{dc} \right)_{c'} \int_0^{c'} x dc$$

Análises mais apuradas levaram outros autores a outras dependências para a concentração (45), envolvendo a difusão entre dois materiais, usando-se a interferência da rede cristalina e dos contornos de grão. Estas duas características dos materiais contribuem de maneiras diferentes para a difusão como um todo.

Apesar da difusão através dos limites de grão ser sensivelmente mais contributiva do que a difusão pela rede cristalina, pelo simples fato de envolver energias de ativação menores para o processo, pode ocorrer o contrário em certos casos especiais.

Fisher (46) analisou um modelo simples para estudar a difusão por contorno de grão, onde temos a configuração da figura 8.

A largura  $\delta$  foi considerada como uma camada fina entre o contorno de dois grãos. Interessa-nos determinar a concentração  $c(x, y, t)$ , que dentro dessa camada fina é dada por :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \left( D_B \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) + \frac{2}{\delta} D_L \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

onde o primeiro termo se refere à difusão dentro da camada, e o segundo termo se refere à difusão de dentro para fora dessa camada, onde a difusão fora dessa camada é dada pela 2ª lei de Fick, isto é :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_L \nabla^2 c$$

Reescrevendo estas equações em forma mais adequada, chegamos à solução final, ou seja :

$$c(x, y, t) = c_0 \exp \left( - \frac{y\sqrt{2}}{(\pi D_L t)^{1/4} (\delta D_B/D_L)^{1/2}} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2(D_L t)^{1/2}} \right)$$

Tal solução é semelhante à anterior (par semi-infinito) a menos do fator exponencial previsto por Fisher.

Whipple (48) encontrou uma solução mais geral, pois a de Fisher não considera a contribuição da difusão por volume, o que a tornou mais complexa, podendo ser calculada por técnicas de integração numérica (45)...

A conclusão de Whipple é que a relação entre  $D_B$  e  $D_L$  deve ser maior do que  $10^4$  sob certas condições, pois caso contrário não haverá material suficiente para distorcer o contorno de grão, devido ao fato de que a camada é muito estreita (44).

Sabemos também que o coeficiente de difusão é função da temperatura absoluta do metal (44,46) e tal dependência é descrita pela lei de Arrhenius, isto é :

$$D = D_0 \exp(-\Delta Q / RT)$$

onde  $\Delta Q$  é a energia de ativação do processo ; R é a constante dos gases e  $D_0$  é o termo pré-exponencial que inclui a variação da entropia, e é dado por  $D_0 = (\gamma a_0^2 \nu) \exp(S/R)$ , onde  $\gamma$  é a constante de geometria,  $a_0$  está relacionado com a rede cristalina e  $\nu$  é a frequência média de vibração de um átomo em torno de sua posição de equilíbrio (44).

Podemos comparar alguns dados experimentais para mostrar a relação entre  $D_B$  e  $D_L$  e suas respectivas energias de ativação, o que está mostrado na tabela 6, sendo que seus resultados mostram que  $D_{oL} > D_{oB}$ , e que as energias de ativação para a difusão por contorno de grão são menores, indicando que o processo é mais rápido, por haver maior facilidade no transporte de materiais.

De maneira geral, a relação entre a energia de ativação por contorno de grão e por volume, varia entre os valores de 2/3 e 1/2, embora em certos casos, como os mostrados na tabela 7, tal relação não seja totalmente verdadeira.

Em sistemas metálicos (41) a relação entre  $D_L$  e  $D_B$  deve variar entre  $10^4$  e  $10^6$ , enquanto que para os carbetos essa relação varia em torno de  $10^3$ .

Por meio de dados experimentais podemos conseguir os diagramas de fase binários entre a maioria dos elementos (32), sendo que os mesmos limitam a constituição de ligas metálicas a certas configurações de equilíbrio, fazendo com que o coeficiente de difusão não varie continuamente, mas sim através de "gaps" (47), onde um exemplo genérico é mostrado na figura 9.

Considerando-se essa descontinuidade, e para aplicarmos a 1ª lei de Fick, consideraremos um acoplamento por difusão entre dois metais puros, de modo que não haja solubilidade limitada nas fases primárias, e nem a formação de fases intermediárias (42).

Admitindo-se que as concentrações na interface sejam constantes e iguais aos seus valores de equilíbrio, a razão do avanço da interface  $\xi$  será dado por :

$$[c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}] \frac{d\xi}{dt} = J_{\alpha\beta} - J_{\beta\alpha}$$
 , onde a utilização da 1ª lei de Fick nos leva a :

$$\frac{d\xi}{dt} = \left[ \frac{(DK)_{\alpha\beta} - (DK)_{\beta\alpha}}{c_{\alpha\beta} - c_{\beta\alpha}} \right] \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{onde}$$

$K_{ij} = (dc/d\lambda)_{ij} = \sqrt{t} (\partial c / \partial x)_{ij}$  que é a típica equação parabólica no tempo, mencionada anteriormente.

Essa mesma lei pode ser escrita de uma forma mais simples, ou seja  $\Delta x = K t^{1/2}$  , onde  $\Delta x$  é a variação da posição da interface inicial e  $K$  é a constante da razão parabólica, termo esse que inclui o coeficiente de difusão, energia de ativação e temperaturas absolutas.

A concentração, utilizando-se do modelo de "gaps", pode ser determinada de maneira análoga às anteriores, e os resultados, apesar de serem mais sofisticados, incluem uma correção nas penetrações, e tem a seguinte forma :

$$\frac{\frac{c'}{c'' - c'} \exp(-\gamma^2)}{\gamma \sqrt{\pi} [1 + \Theta(\gamma)]} - \frac{\frac{1 - c'}{c'' - c'} \exp(-\gamma^2)}{\gamma \sqrt{\pi} [1 - \Theta(\gamma)]} = 1$$

onde  $\Theta(\gamma) = \text{erf} ( x / 2\sqrt{Dt} )$

Ao estudarmos a difusão por contorno de grão (49), podemos encontrar resultados que alteram a lei do crescimento parabólico.

Admitindo-se que não haja a formação de compostos , Whipple (48) considerou uma geometria semi-infinita, com um contorno de grão isolado e perpendicular ao plano de concentração fixa, onde a variação da concentração tem a forma :

$$D_B (\partial^2 c / \partial y^2) + D_L/a (\partial c / \partial x) = \partial c / \partial t$$

onde  $D_B$  e  $D_L$  são, respectivamente, o coeficiente de difusão por contorno de grão e por volume, e  $a$  é metade da largura do grão.

A partir desta análise, pode-se mostrar que um ponto de concentração constante no contorno de grão pode se mover com uma dependência temporal menor do que a parabólica, existindo uma diferença entre a difusão no contorno de grão na presença ou na ausência da formação de compostos.

Esta diferença é a presença de um contorno de fase no crescimento da interface, o que altera física e matematicamente as soluções, sendo que tal situação se aproxima mais da lei parabólica do que a ausência de formação de compostos (49).

As considerações sobre a lei temporal e mais a lei de Arrhenius nos permite a determinação dos parâmetros necessários para a análise dos dados que encontramos, que será analisado posteriormente.

Analisando-se a difusão por volume, o coeficiente de difusão para materiais isotrópicos é igual para todas as direções cristalinas (fcc, bcc). Para cristais hexagonais (anisotrópicos) o coeficiente de difusão depende de cada direção cristalográfica, podendo haver diferenças em até  $10^6$  vezes, dependendo da direção e do material, onde considerações puramente geométricas podem comprovar tal fato (41).

A difusão por volume é um processo dominante próximo à superfície do material, ao passo que a difusão por contorno de grão é dominante para grandes concentrações. Um processo que pode determinar tais diferenças é a autoradiografia, onde, para a difusão por volume a fotografia se apresenta nítida e clara, e no processo por contorno de grão as fotografias se mostram manchadas, indicando a presença dos contornos dos grãos.

Dados experimentais sobre os valores dos coeficientes de difusão, energias de ativação, processo de determinação, faixas de temperatura, de diversos sistemas, contendo principalmente carbono, estão mostrados na tabela 7.

## REAÇÃO NA INTERFACE

A formação das fases durante uma reação entre dois sólidos, ou durante a reação sólido-sólido, pode ser controlada pelas leis de difusão, resultando num crescimento parabólico com o tempo, como mostrado no capítulo anterior.

As variações na lei de crescimento dependem da influência na região dos limites de grão. Para o crescimento de partículas no modelo de Ostwald, esta mudança pode ser mostrada na figura 10, onde (a) indica um processo de difusão lenta, (b) é um processo de difusão rápida e (c) é um processo controlado por reação na interface.

A discussão do caso de reações controladas por reação na interface resulta de duas definições principais, que foram introduzidas por Darken (52), Burke (7) e Hillert (53).

Como primeira grandeza consideraremos o equilíbrio local, definindo um equilíbrio químico em cada volume  $\Delta V$  das regiões que reagem, o que pode ser dado pela variação contínua do potencial químico. A segunda grandeza é a definição do estado de transição ou dos complexos ativados, com valores reais das funções termodinâmicas  $G_A$ .

Consideraremos a situação numa interface determinada pelas concentrações  $c_p$  e  $c_p^\alpha$  para uma dada temperatura, onde os átomos que ultrapassam esta interface movem-se por somente um processo de difusão, conforme a figura 11a. O transporte vai ser determinado pelos valores da energia de ativação  $G_A$ , assim como pelo valor da "driving force".

Consideraremos agora um processo na própria interface, onde os átomos, para chegarem ao estado ativado, precisam de uma energia maior, e por causa da probabilidade de distribuição das flutuações térmicas, o fluxo vai ser retardado.

Em casos extremos, a situação na região da interface será conforme a figura 11b, onde o extremo aumento da energia de ativação na interface será responsável pela dissipação da "driving force". Normalmente teremos um controle da reação constituído por uma mistura dos dois processos, ou seja  $\Delta G_A = \Delta G_A^B + \Delta G_A^D$  onde B representa a interface e D a difusão.

A relação entre a velocidade dos átomos e a "driving force" é dada pela equação  $v = M ( \Delta G_A^B / V_A )$ , onde  $M$  é a mobilidade da interface, que pode ser explicada por meio de modelos atomísticos (53).

Experimentalmente a mobilidade  $M$  pode ser relacionada com o tempo e com a temperatura por meio de uma relação do tipo da de Arrhenius, somente se a lei do tempo for suficientemente caracterizada.

Os valores das constantes de velocidade da reação estão relacionados, para alguns sistemas, na tabela 4, e representam a velocidade mencionada acima.

## MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### a) Preparação de amostras

O titânio puro que conseguimos fazia parte de uma barra obtida por fusão com feixe de elétrons, e que foi cortada, tendo da ordem de 0,5 cm de espessura, e a seguir retificada para obtermos faces paralelas, o que facilitaria a fixação. A seguir foram cortados vários pedaços, tendo dimensões da ordem de  $1 \times 1 \times 0,5 \text{ cm}^3$ , tamanho esse ideal para a fabricação das amostras.

Para conseguirmos uma boa fixação, é necessário que a superfície a ser fixada esteja plana e polida, para que se aumente ao máximo a área de contacto. Para isto, cada peça de titânio foi lixada com cuidado, para se tirar as imperfeições da retífica sem destruir o paralelismo das faces, o que foi conseguido com a utilização de lixadeiras rotativas.

Usou-se a técnica de manter a amostra parada sobre a lixa em rotação, para que todos os sulcos estivessem na mesma direção. A superfície ia sendo controlada através de um microscópio ótico, para termos a certeza que cada lixa executasse o serviço por completo, isto é, não deixasse traços de uma lixa mais grossa. A seguir trocava-se por uma lixa mais fina e girava-se a amostra de noventa graus, para que as novas marcas ficassem bem visíveis em relação às anteriores, e assim que desaparecessem, tínhamos a indicação para passarmos para uma nova lixa mais fina, e assim por diante. Foram usadas várias lixas, para se desgastar o mínimo possível cada amostra, para evitarmos arredondamentos nas bordas, o que prejudicaria a fixação.

Após o uso destas técnicas, as amostras precisavam ser polidas, pois as irregularidades da superfície eram ainda muito acentuadas, e para isso utilizamos pasta de diamante para polimento, usando-se discos rotativos e lubrificante especial. Foi também usado o polimento químico, constando de uma solução de ácido fluorídrico com ácido nítrico, a 50 % em volume.

Esses polimentos não precisavam ser perfeitos, pois o tipo de fixação conseguiria juntar as amostras de Ti e WC numa penetração maior do que a rugosidade das amostras iniciais, onde realizamos determinações precisas da rugosidade e paralelismo (54).

Para deixarmos o carbeto de tungstênio nas mesmas condições do titânio, precisamos adotar uma técnica diferente, pois o mesmo é muito duro e a lixa não efetuava alterações em sua superfície. Para isto, foram usados diversos pós de carbeto de silício, para deixarmos a superfície plana, o que se conseguia com a lapidação do WC sobre a superfície plana de um vidro grosso. A seguir, o WC era polido com pasta de diamante, e sua superfície sempre era controlada por um microscópio ótico.

A preparação final das amostras consistia ainda em limpamos as superfícies a serem postas em contato por meio de ultra som, onde os materiais ficam embebidos em acetona, e assim o par WC-Ti, ou qualquer outra amostra metálica estava pronto para ser fixado.

A fixação, chamada por difusão, consiste em prensarmos as peças por meio de uma rosca, e depois submetermos o sistema a um tratamento térmico durante 2 horas a 600 °C. A pressão exercida sobre as peças não pode ser muito grande, pois trinca o WC que é muito quebradiço, ou deforma o Ti que é mole, criando possíveis passagens de oxigênio entre as peças, provocando oxidação das superfícies e impedindo a fixação, o que poderia mascarar os fenômenos que seriam analisados posteriormente. A temperatura e o tempo foram escolhidos de modo a apenas iniciar a difusão ou a reação, numa penetração reduzida, suficiente para manter os dois materiais como um só.

As amostras prensadas eram colocadas num forno apropriado onde a atmosfera poderia ser controlada pela passagem de argônio puro ou vácuo, para evitarmos a oxidação das superfícies dos metais, principalmente o titânio.

Após estarem corretamente fixadas, as amostras estavam prontas para o tratamento térmico final, que era realizado com as amostras encapsuladas a vácuo em tubos de quartzo, e depois levadas a um forno especial, para o término da fase preliminar de preparação.

As cápsulas de quartzo eram introduzidas e retiradas do forno o mais rápido possível, para evitarmos a passagem por temperaturas indesejáveis durante muito tempo, o que poderia mascarar os efeitos a serem analisados, sendo que, ao sair do forno, as cápsulas

eram postas em contacto imediato com água fria, e quebradas. Os tempos envolvidos nesse processo eram da ordem de 10 segundos, o que garantia a eficiência do tratamento térmico.

A seguir, as amostras eram embutidas em resina sintética e cortadas por uma serra de diamante a baixa rotação, reembutidas para aumentarmos a superfície de polimento, e depois polidas com pasta de diamante em discos rotativos ( 200 a 400 rpm ), onde os grãos de diamante variavam entre 7 e 0,25  $\mu\text{m}$ .

Essas amostras polidas eram limpas com ultra-som e fotografadas por um microscópio ótico, para que ficassem evidenciadas, em pequena ampliação, a região ou as regiões que seriam analisadas detalhadamente.

Preparamos também amostras de W e Ti puros da mesma maneira descrita anteriormente, além de amostras com WC monocristalino, que por ser muito frágil e muito pequeno não foi preparado da maneira convencional. Tal material foi orientado pelo método de Laue e colocado dentro de um orifício realizado no titânio, e depois fundido por arco voltáico em atmosfera inerte. As demais operações foram semelhantes.

As amostras que foram utilizadas nesse trabalho, isto é, o sistema metálico, tempo e temperatura de tratamento térmico estão mostradas nas tabelas 8 e 9.

#### b) Microscópio Ótico e Microdureza

As amostras foram fotografadas por um microscópio ótico para termos uma ideia geral dos fenômenos ocorridos durante o tratamento térmico, conforme mostram as figuras 12, 13 e 14.

A configuração geral das regiões encontradas serviu para escolhermos o tratamento térmico mais adequado, para realizarmos as análises detalhadas de cada região, onde o microscópio não tinha resolução suficiente, sendo necessária a utilização de equipamentos mais sofisticados, e que serão tratados posteriormente.

Para iniciarmos um estudo mais detalhado de cada região, realizamos medidas de microdureza Vickers (55) em vários locais da amostra escolhidos ao acaso, o que consiste em exercermos uma certa carga sobre a amostra, sendo que a mesma é transferida para uma

ponta de diamante calibrada, que provoca marcas permanentes na superfície, como mostra a figura 12. Estas marcas têm a forma de pirâmides, e suas dimensões fornecem o valor da microdureza ( $\text{kp/mm}^2$ ).

Para termos uma ideia das diferentes microdurezas de cada uma das regiões, esquematizamos a figura 15, onde indicamos a microdureza média de cada uma das regiões.

### c) Microsonda Eletrônica e Microscópio de Varredura Eletrônica com detecção de raio-X (SEM)

Para conhecermos a composição química dos diversos elementos que estamos estudando, é necessário que usemos equipamentos convenientes, que sejam capazes de fornecer todas as informações relevantes, e que tais informações possam ser obtidas em pequenas regiões ( ordem de  $\mu\text{m}$  ).

Um dos equipamentos adequados para tal fim é a Microsonda eletrônica ( ME ) ou o Microscópio de varredura eletrônica (SEM) onde seus princípios de funcionamento estão baseados em bombardearmos uma amostra com um feixe de elétrons bastante colimados (da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$  ). Esses elétrons, ao atingirem o material a ser analisado, provocam a emissão de raio-X característico (57), que pode ser detectado por meio de contadores apropriados e identificados por meio um espectrômetro.

Para a utilização correta desses equipamentos, são necessários alguns cuidados especiais, onde a amostra deve ser bem polida, pois este detalhe permite que possamos acompanhar com um microscópio ótico a posição do feixe sobre a amostra, procurando regiões de interesse de análise. A escolha da posição adequada permite que possamos ampliar as imagens e localizá-las exatamente na posição desejada. O feixe de elétrons incidentes tem a grande vantagem de não danificar a superfície da amostra, que deve ser plana para não haver problemas de focalização (profundidade de foco ).

O raio-X emitido pela amostra não pertence somente à superfície do material, mas também ao seu interior ("bulk"), sendo que o lugar geométrico dessa emissão se faz numa esfera, cujo raio  $R$  varia com o material utilizado e com as condições iniciais do fei

xe, isto é, tensão de aceleração. As dimensões dessa esfera são fatores importantes para uma análise, pois havendo dois tipos de materiais diferentes, numa pequena região da amostra, é possível que a esfera atinja simultaneamente os dois, fazendo com que as análises quantitativas sejam incorretas.

Através da expressão  $R = k( E_o^{1,7} - E_c^{1,7} )$  (14), podemos determinar com razoável precisão, até onde está a geração dos raios-X emitidos, e pelo ajuste de  $E_o$  podemos controlar a aceleração do feixe eletrônico, evitando medidas errôneas.

Nas condições em que se encontra a microsonda eletrônica podemos determinar qualitativa e quantitativamente, materiais que tenham número atômico superior a 12, em vista da falta de cristais apropriados ( Pb stearat ).

Para elementos com número atômico maior do que 50, começam a aparecer outras dificuldades de detecção, mas que podem ser contornadas medindo-se outras linhas de emissão de raios-X que não as linhas provenientes da camada K do modelo atômico. A maior dificuldade, quando isto ocorrer, é que as intensidades das outras linhas subsequentes são menores.

Todas as análises quantitativas devem ser comparadas com uma análise efetuada sobre um elemento padrão, pois o equipamento não dispõe de padrões internos. Isto se deve ao fato de só podermos analisar a relação entre a intensidade de raios-X emitido pela amostra, em comparação com o emitido pelo padrão, o que equivale a podermos interpretar intensidades relativas e não absolutas.

Devido às indeterminações específicas dos equipamentos, nunca podemos assegurar que um certo material, mesmo puro, forneça dados suficientes para garantirmos uma precisão absoluta. No caso específico desses equipamentos, todas as análises quantitativas vêm acompanhadas por indeterminações, devido principalmente à contagem de fundo ( "background" ), constantes de tempo morto ( "dead-time" ), fluorescência, absorção e correção de número atômico.

Todos esses fatores associados, representam um montante de correções que pode ser significativo. Para eliminarmos estes fatores, submetemos todos os dados a um programa de computador ( MAGIC IV ) (59), que consegue atenuá-los.

Basicamente, esses equipamentos podem ser utilizados de

maneiras diferentes, dependendo do que se deseja obter. Para uma análise qualitativa, podemos fazer com que a amostra se desloque continuamente ao longo de um eixo pré-fixado, onde o raio-X a ser medido fica registrado em intensidade. A variação da intensidade do raio-X, ao longo da amostra, nos fornece diretamente o perfil de concentração. Para essas análises qualitativas, podemos dispor também da possibilidade de fazermos uma varredura do feixe eletrônico, onde os elétrons refletidos poderão formar uma imagem da superfície varrida, o que pode ser conseguido com o auxílio de um tubo de raios catódicos, sendo que tal imagem pode ser fotografada para uma posterior análise ( SEM ).

A maneira mais adequada que encontramos para fazer uma análise quantitativa, é a de deixarmos o feixe incidindo sobre a amostra durante cerca de 30 segundos, onde se faz a contagem de raio-X. Após esse tempo, mudamos a posição da amostra paralelamente a um eixo fixo, e realizamos novamente a contagem em outro local. Como a variação da posição pode ser controlada com um micrômetro acoplado ao instrumento, podemos conseguir diretamente o gradiente de concentração em função da posição.

A microsonda utilizada é o modelo XMA-5B da Hitachi-Perkin-Elmer, e o Microscópio de Varredura Eletrônica com detecção de raio-X (SEM) é o modelo CAMEVAX da Cameca, sendo que suas características principais são :

- a. Corrente de filamento - da ordem de  $10^{-9}$  A
- b. Tensão de aceleração dos elétrons - 5 a 40 KV
- c. Cristais - LiF para Ti  $K\alpha$  e KAP para W  $M\alpha$  ( ME ) e  
- LiF para Ti  $K\alpha$  e W  $L\alpha$  ( SEM )
- d. Diâmetro médio do feixe - 0,5  $\mu\text{m}$  ( ME )  
- 100 a 150  $\text{Å}$  ( SEM )
- e. Resolução espacial média - 1 a 2  $\mu\text{m}$
- f. Resolução espacial para elétrons secundários de 100 a 150  $\text{Å}$  somente para a SEM .
- g. Vantagem principal - Dois espectrômetros ( ME )  
- maior estabilidade na corrente e grande profundidade de foco  
( da ordem de  $\mu\text{m}$  ) ( SEM ).

#### d) MÉTODOS GRÁFICOS

Baseado nas leis de difusão (42,44), podemos determinar, para um sistema metálico, alguns parâmetros importantes, e entre eles podemos demonstrar graficamente a lei parabólica com o tempo.

Variando-se o tempo de tratamento térmico, para uma temperatura constante, a variação da penetração de um material, dentro do outro também varia, o que pode ser observado experimentalmente com o auxílio de microfotografias, onde conseguimos ampliações de até 80.000 vezes (58), dependendo das dimensões a serem determinadas. Em certos casos, podemos também utilizar fotografias com microscópios óticos, permitindo ampliações da ordem de 1000 vezes, - mas com resolução bem inferior.

Conhecendo-se o tempo de tratamento térmico e medindo-se a largura de uma certa região, ou a distância entre duas concentrações pré-fixadas, podemos, para um processo controlado por difusão, determinar graficamente o valor da constante da razão parabólica de acordo com a lei de Arrhenius (44), onde sua variação com a temperatura, através da expressão :  $k = k_0 \exp ( -\Delta Q/RT )$  pode fornecer a energia de ativação do processo de difusão ( $\Delta Q$ ).

Para determinarmos diretamente o coeficiente de difusão entre dois metais, é necessário conhecermos o gradiente de concentração desses metais, o que pode ser conseguido utilizando-se de técnicas de microsondagem, e para o caso especial do sistema W-Ti, que apresenta uma particularidade no coeficiente de difusão, que é o aparecimento de um "gap" (32), só podemos medir altas e baixas concentrações dos metais, uma vez que o "gap" proíbe as concentrações médias.

Existem alguns métodos para a determinação de coeficientes de difusão, onde utilizaremos dois deles, que são o método de Matano-Boltzmann (44,47) que se aplica para regiões de concentrações médias e o método de Hall (47,60) que se aplica para regiões de altas e baixas concentrações ( entre 0 e 5 % e entre 95 e 100%).

A deficiência de um método será suprida pela eficiência do outro, o que tornará os dois métodos válidos.

Para a utilização do método de Hall (60) precisamos conhecer a posição da interface de Matano(44), que é determinada usan

do-se o método de Matano-Boltzmann, que consiste em fazermos uma divisão do gradiente de concentração em duas áreas iguais, conforme a figura 16, onde o plano que separa essas áreas iguais se caracteriza por ser o plano ou interface de Matano.

O método de Hall consiste basicamente em lançarmos graficamente o valor da concentração dos elementos, medida em porcentagem de volume dos materiais, em função da posição (distância) em que se encontram tais concentrações.

De acôrdo com as leis de difusão (47), a concentração varia como a função erro (61), e por isso utilizamos uma escala de probabilidade para as concentrações. Se o gradiente de concentração for típico de um processo controlado por difusão, o mesmo fornecerá uma linha reta nessa escala de probabilidade, que é o método de Hall, onde determinamos graficamente um coeficiente angular e um linear de uma reta, dados pela expressão de Hall (60) que é a seguinte :

$$D = (4 h^2)^{-1} ( 1 + K \sqrt{\pi} \exp( u )^2 2 c/c_0 ) \quad \text{onde}$$

h é o coeficiente angular

K é o coeficiente linear

u é dado pela expressão  $u = (hx/\sqrt{t}) + K$

x é a distância ao plano de Matano para a concentração  $c/c_0$

t é o tempo de tratamento térmico

O valor de D obtido dessa maneira pode ser utilizado na Lei de Arrhenius (43) para a determinação da energia de ativação do processo controlado por difusão.

A concentração dos elementos, por ter sido medida como intensidade de raio-X característico, vem acompanhada por uma série de perturbações, como descrito anteriormente, por isso, usamos a correção do Magic IV (59) para a determinação do gradiente de conçentração. Entre essas correções é realizada uma normalização a 100%, onde a soma de todos os elementos analisados é justamente 100%, o que nem sempre é verdadeiro, pois podem existir elementos que não foram analisados ( impurezas ), além do equipamento não ser perfeito.

Por causa dessa normalização, realizamos algumas correções manuais ( não é realizado o ajuste a 100 % ), mas os resulta-

dos encontrados mostraram uma semelhança muito grande com o sistema normalizado, conforme mostram as figuras 43 e 45, o que nos levou a utilizarmos o sistema de correção do Magic IV em todos os seus detalhes.

Pelo fato de haver um "gap" no gradiente de concentração do sistema W-Ti, realizamos a determinação do coeficiente de difusão para o  $Ti\alpha$  e  $Ti\beta$ , onde os coeficientes de difusão são diferentes, principalmente por termos materiais com pontos de fusão diferentes, conforme mostram as figuras 2, 3 e 4.

Para a difusão do W dentro do Ti (fase  $\beta$ ), o gradiente de concentração é mais suave, ao passo que a penetração do Ti dentro do W (fase  $\alpha$ ) é muito menor, fazendo com que a curva tenha uma inclinação maior e um coeficiente de difusão menor. Esse processo é adequado para determinarmos se a difusão é por volume ou por contorno de grão, sem a utilização de monocristais.

Os valores encontrados para as energias de ativação e coeficientes de difusão, serão mostrados em outro capítulo.

e) Método de Hall (47,60)

Baseados na expressão de Hall (60), determinamos o coeficiente de difusão (D) da seguinte maneira :

Tomemos dois pontos de concentração diferentes, e sejam eles  $z_1$  e  $z_2$ . Por simplicidade de cálculos, para todas as determinações experimentais, usaremos sempre esses dois pontos, de modo que teremos sempre  $\text{erfc}(z_1) = 0,05$  e  $\text{erfc}(z_2) = 0,01$ , valores esses que correspondem às concentrações de 5% ou 95% e 1% ou 99%.

Pela definição imposta por Hall à função erro, temos que  $\text{erfc}(z) = 1/2(1 + \text{erf}(z))$ , onde (61) fornece os valores da função erro e não de sua complementar, o que exige uma transformação, que fornecerá os valores :

$$2 \text{erfc}(z_1) - 1 = \text{erf}(z_1) = -0,9$$

$$2 \text{erfc}(z_2) - 1 = \text{erf}(z_2) = -0,98$$

Sabemos ainda que  $\text{erf}(z) = -\text{erf}(-z)$ , cujos valores tabelados são, respectivamente  $z_1 = -1,16$  e  $z_2 = -1,64$ , e para determinarmos o valor de  $h$  (coeficiente angular) tomaremos os dois pontos acima mencionados, de modo que  $z_2 - z_1 = \frac{h}{\sqrt{t}(x_2 - x_1)}$ , onde

$(x_2 - x_1)$  é a distância entre os pontos de concentração considerados, o que nos leva a fazermos :

$$h = \frac{(z_2 - z_1) \sqrt{t}}{(x_2 - x_1)} = \frac{0,48 \sqrt{t}}{(x_2 - x_1)} \left[ s^{1/2} \text{ cm}^{-1} \right]$$

O valor de K ( coeficiente linear ) é encontrado através de  $u = (hx/\sqrt{t}) + K$ , onde  $x=0$  é o plano de Matano, e seu valor pode ser positivo ou negativo, dependendo se a intersecção com o plano de Matano está acima ou abaixo de 50 % de concentração, de tal modo que  $u > 0$  para  $c/c_0 > 50\%$  e  $u < 0$  para  $c/c_0 < 50\%$ .

O valor de K é importante para o resultado final, pois existe um termo no coeficiente de difusão que só depende dele e de  $c/c_0$ , que será fixado para que os cálculos sejam efetuados a uma mesma concentração. Um valor pré-fixado e conveniente é o de 5 %, onde o termo formado  $(K \exp(u^2) 2c/c_0)$  assume o valor 0,68 K.

Devemos notar que esses cálculos são válidos para 95 %, pois é a parte simétrica da função erro em relação aos 50 %, mas devemos trocar o sinal de K e de  $c/c_0$ , de modo a obtermos o mesmo valor para o coeficiente de difusão, sendo agora indiferente medirmos altas concentrações de Ti ou baixas de W.

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### a) Análise qualitativa das regiões da reação entre WC e Ti

As análises qualitativas, feitas por microscópios óticos, microdureza, microsondã eletrônica (ME) e microscópio de varredura eletrônica (SEM), indicaram a formação e a configuração de diversas regiões, sendo que cada uma delas apresenta as seguintes configurações, conforme a figura 17.

Região I : Formada por praticamente W puro, conforme análises realizadas pela SEM, onde encontramos uma concentração de W entre 96 e 98 % em peso ( ponto 2 da figura 18 ) e nenhum traço de carbono<sup>-o-</sup> ou titânio ( ponto 6 da figura 19 ).

Devemos notar que análises semelhantes realizadas no WC original apresentou uma concentração de 94 % em peso de W ( ponto 1 da figura 18 ), e da ordem de 6 % em peso de C<sup>-o-</sup> ( pontos 7 e 8 da figura 19 ).

Sendo esta região muito estreita, isto é, da ordem de 3  $\mu$ m para a amostra tratada a 1150 °C/ 49 horas, conforme a figura 20, não foi possível a realização de marcas de microdureza.

De acôrdo com a figura 21, podemos notar que tal região é formada a partir dos grãos de WC que perderam o carbono, sendo que o contorno do grão inicial permanece com suas dimensões originais, onde notamos uma linha praticamente reta ao longo de toda a amostra original.

Região II : Formada por uma mistura de W puro proveniente da região I e uma matriz de TiC. O W puro forma canais (filamentos) ao longo dessa região, e foram assim identificados através de polimentos sucessivos da amostra, onde fotografamos as diversas fases de polimento. A evolução desses canais pode ser vista nas figuras 22 e 23, onde podemos notar a variação no tamanho desses canais após cada polimento, comprovando assim a sua morfologia.

As análises quantitativas mostraram que esses filamentos têm uma concentração média de 96 % em peso de W ( ponto 3 da figura 18 ), não apresentando traços de carbono<sup>-o-</sup> e nem de Ti ( ponto 5 da figura 19 ).

-o- medidas realizadas em Paris por gentileza da Cameca

À medida que nos aproximamos da região seguinte, notamos que os canais vão se estreitando, sem contudo alterar sua composição de 96 % em peso de W (ponto 4 da figura 18).

O tratamento térmico influi na configuração desses canais, pois para tempos menores eles formam um emaranhado sem muita definição de contorno, ao passo que para tempos maiores esses contornos ficam mais nítidos, conforme as figuras 24, 25 e 26.

A matriz TiC que envolve os canais foi comprovada por análises de concentração, apresentando cerca de 20 % de  $C^{-0-}$  e 80 % de Ti ( ponto 9 da figura 18 e pontos 6 e 7 da figura 19 ).

Analisamos a microdureza dessa região, que apresentou um valor médio de  $760 \text{ kp/mm}^2$  (HV), onde as marcas penetraram também nos canais de W que são mais moles.

A formação do TiC decorre da reação do Ti com o C que saiu dos grãos de WC. Nessa região ocorreu a reação principal, isto é,  $WC + Ti \rightarrow TiC + W$ , e por isso é a região mais importante entre todas as demais, e que também forma uma linha divisória bem acentuada com a região seguinte, embora essa separação seja menos pronunciada para menores tempos de tratamento térmico (figura 25 ).

Região III : Formada por uma mistura de canais de W e uma matriz Ti. A concentração de W nos canais ( ponto 5 da figura 18 ) apresentou um valor de 90% ao invés dos 96 % conseguidos na região anterior, mas esse valor está mascarado pelas condições da análise, devido à mistura com a matriz.

As medidas de  $C^{-0-}$  e de Ti ( pontos 8 e 9 da figura 27) mostraram a ausência de carbono devido a problemas de detecção e por haver grande solubilidade do C no Ti, e uma concentração de Ti muito variada ( em torno de 80 % ) por causa da mistura com o W.

Essa região é sensivelmente mais larga do que a anterior e apresenta uma grande quantidade de Ti por estar mais próxima da interface original, sendo que os canais de W, que vinham se afinando desde que se formaram na região I, acabam se dissolvendo totalmente no limite desta região, fazendo com que a linha divisória fique bem acentuada. A partir dessa linha foi possível medirmos um gradiente de concentração de W dentro do Ti.

À medida que o tempo e a temperatura vão aumentando, no-

tamos diferenças na largura dessa região, pois a mesma começa a ficar mais estreita do que a região II até desaparecer por completo na amostra tratada a 1400 °C / 1 hora, conforme a figura 28.

Além disso, há uma diferença no limite com a região seguinte, pois até 1200 °C / 49 horas notamos variações no contraste das matrizes, indicando que o material seguinte à região III é Ti, por apresentar uma semelhança com a matriz da região IV ( figura 24 ). Para a amostra tratada a 1250 °C / 81 horas ( figura 19 ), notamos uma diferença nos contrastes das regiões distintas, o que pode ser provocado pela influência do tratamento térmico.

As análises de microdureza realizadas nessa região apresentaram valores variando entre 370 e 410  $\text{kp/mm}^2$  (HV), indicando que há uma consistência razoavelmente homogênia.

Região IV : Formada fundamentalmente de Ti, mas com uma concentração que varia de um extremo para outro, devido à difusão do W, que se inicia no limite com a região III. O gradiente de concentração de W apresentado por esta região está mostrado na figura 29, e será utilizado depois para a determinação da energia de ativação dessa região.

A largura dessa região varia com o tempo e com a temperatura e contém a interface inicial, que pode ser caracterizada pela formação de porosidades ( figuras 20, 24, 30 e 31 ) que são devido às imperfeições na zona de fixação, sendo esta a razão de não terem sido feitas marcas para identificação.

Essa região se estende depois da região V, tendendo a se obter o titânio puro originário da matriz inicial. A microdureza dessa região vai diminuindo à medida que nos aproximamos de concentrações mais altas de Ti, e seus valores se iniciam em 410, passando para 300 e depois para 165  $\text{kp/mm}^2$  ( HV ), já no fim da amostra.

A difusão do W dentro dessa região foi determinada para conhecermos a influência no processo de reação, verificado na região II, e depois foi comparada com a difusão para o sistema metálico W-Ti puros.

Região V : Formada estritamente por placas de TiC, onde a concentração de carbono<sup>-0-</sup> ( pontos 1, 2 e 3 da figura 27 ), é de 20 % , e a de Ti é de cerca de 80 % em peso, sendo uma região com

pacta, e seu início forma uma linha limítrofe bastante acentuada e paralela às demais regiões.

Em certas amostras essa região apresenta alguns claros, isto é, há uma quebra na continuidade das placas de TiC. Quando isto ocorre, notamos que a interface original não aparece, e que há um ligeiro aumento na largura da região II, indicando uma reação mais rápida.

A microdureza dessa região é de  $1800 \text{ kp/mm}^2$  (HV), e é a mais dura de todas elas, conforme mostram as marcas da figura 12.

Para termos uma ideia mais geral do perfil de concentração de W e de Ti ao longo de todas as regiões, o mesmo foi realizado por meio da Microsonda Eletrônica (ME) e seu esboço está mostrado na figura 32.

#### b) Análise quantitativa das regiões de reação do sistema WC-Ti

Esta análise corresponde à determinação da largura das diversas regiões, em função do tempo e da temperatura de tratamento térmico, e que estão na tabela 10, permitindo a determinação da forma da lei temporal, isto é  $\Delta x = K_T t^n$ , onde o valor de  $K_T$  nos fornecerá a energia de ativação para o processo, onde analisaremos as regiões 1 e 3 mostradas na figura 17, por serem as mais importantes, por estarem relacionadas com a região da reação.

A determinação da lei temporal, através das figuras 33 e 34, mostrou que há uma variação no expoente  $n$  ao aumentarmos os tempos de tratamento térmico. Os resultados encontrados foram de  $0,74 \pm 0,05$  e  $0,8 \pm 0,1$  para a região 1 (até 9 horas de tratamento térmico), e de  $0,4 \pm 0,1$  e  $0,3 \pm 0,1$  (acima de 9 horas), e de  $0,63 \pm 0,07$  e  $0,8 \pm 0,1$  para a região 3 (figura 34).

As figuras 35 e 36 indicam a alteração nos processos que controlam a reação, mostrando que para menores tempos de tratamento térmico, a variação nas larguras das regiões 1 e 3 são mais rápidas, tendendo a um valor menor depois de um certo tempo (da ordem de 10 horas).

A determinação da constante de velocidade da reação  $K_T$  foi feita apenas para 1 hora de tratamento térmico, pois a lei temporal sofre variação no decorrer do tempo.

tivação, e o valor de  $K_0$  e  $K_T^{1450 \text{ } ^\circ\text{C}}$  estão na tabela 11.

Por métodos semelhantes, a região 4 ( zona de reação total ) mostrou uma energia de ativação de  $(40 \pm 4)$  kcal/mol, próximo ao valor estimado para a difusão do W dentro do Ti. Determinamos também a energia de ativação analisando-se o gradiente de concentração do W no Ti, a partir da região III, conforme a figura 29, sendo que o resultado da lei de Arrhenius forneceu o valor de  $(50 \pm 5)$  kcal/mol.

### c) Análise dos erros e desvios experimentais

Para a determinação das distâncias das diversas regiões encontradas no sistema WC-Ti, e medidas a partir da intersecção entre o WC e a região I, como indicado na figura 17, devemos considerar as seguintes fontes de erro.

i - erro sistemático : imprecisão no equipamento eletrônico da SEM para as ampliações desejadas. Tal indeterminação ocorre da calibração da ampliação por meio de uma tela metálica padronizada. As diferenças encontradas são iguais para as diversas ampliações, sendo da ordem de 2 %.

: os negativos originais foram medidos e determinada a relação com a fotografia ampliada. O fator de ampliação encontrado depende do desvio avaliado de um paquímetro, e equivale a 3 % de erro para a menor dimensão encontrada.

ii - erro grosseiro : os polimentos não são feitos exatamente em planos perpendiculares ao plano de fixação, provocando erros da ordem de 2 % (  $10^0$  ).

iii - erros acidentais : são decorrentes do fato das regiões medidas não terem limites bem definidos. Para as fotografias com maior ampliação, esses erros têm maior influência do que para ampliações menores. Além disso, as larguras das diversas regiões não são iguais, apresentando variações ao longo da amostra, mas foram medidas onde as configurações eram mais homogêneas. Como estamos interessados em dados numéricos para as regiões 1 e 3, seus valores estão mostrados na tabela 10 acrescidos de seus respectivos desvios, sendo que os demais estão afetados por desvios que variam entre 5 e 15 % .

Os erros cometidos na determinação das contagens de ra-

io-X , para a determinação dos gradientes de concentração são da ordem de 2 % e por isso não estão mostrados nas respectivas figuras,mas o desvio mostrado se deve à incerteza no traçado das curvas.

d) Sistema Ti-WC monocristalino

Tal sistema foi utilizado por apresentar uma configuração mais adequada,pois o carbeto de tungstênio é monocristalino e não apresenta porosidades em sua constituição,tendo uma estrutura hexagonal com os seguintes parâmetros de rede :  $a = b = 2,90 \text{ \AA}$  e  $c = 2,83 \text{ \AA}$  (37).

As figuras 39 e 40,obtidas por meio da SEM indicam que houve uma reação semelhante à encontrada para o sistema policristalino,onde as regiões I,II e III são fundamentalmente as mesmas,mostrando uma variação na largura das regiões II e III devido à diferença na orientação cristalina ( figura 40 ).

A diferença principal,quando comparada com o sistema policristalino,está no fato de que,para o sistema monocristalino não identificamos a interface original,pois não existe,assim como não aparece a formação das placas de TiC ( correspondente à região V). Em alguns locais da amostra essa região aparece,mas formando placas muito esparsas.

A análise da lei temporal indicou que a região II cresce com um expoente (  $0,9 \pm 0,1$  ),conforme a figura 33,mesmo para os tempos de 25 e 49 horas utilizados para o tratamento térmico, sendo que este valor está condizente com os esperados,pois não há a formação da região V,que bloqueia os processos de reação e difusão. A energia de ativação não pode ser medida por não terem sido fabricadas mais amostras em outras temperaturas.

e) Sistema ( Ti,W ) C - Ti

Os resultados da reação estão mostrados nas figuras 41 e 42,onde em comparação com o sistema WC-Ti,podemos notar que as regiões I,II e III têm configurações semelhantes,apesar dos canais de tungstênio serem diferentes,mas que não puderam ser analisados quantitativamente devido à sua formação muito esparsa,onde o feixe eletrônico não poderia ser concentrado.

A região de TiC em placas ( região V ) se encontra sôbre a interface original, e comparado com o sistema WC-Ti, tratado à mesma temperatura e tempo, notamos que as dimensões das regiões II e III são menores ( da ordem de 12  $\mu\text{m}$  ), o que se deve à formação das placas de TiC, que nesse caso são bem mais compactas e fechadas, e que bloqueiam a reação e difusão, influenciando na velocidade da reação.

f) Difusão no sistema metálico puro W-Ti

Utilizamos tal sistema para podermos determinar as constantes de difusão entre dois metais puros, para que possamos comparar com os resultados encontrados para o sistema WC-Ti, onde a difusão do W dentro do Ti se faz a partir da região III.

Tal sistema é conhecido, em parte, pela literatura (50) e podemos usá-lo para a determinação de alguns parâmetros relevantes, como por exemplo, o coeficiente de difusão (D) e energia de ativação ( $\Delta Q$ ), o que foi conseguido por meio da utilização da Microsonda eletrônica e Microscópio de Varredura eletrônica.

Todos os dados encontrados para as contagens de raio-X foram submetidos ao Magic IV (59), para fazermos as devidas correções nas intensidades finais, conforme um exemplo mostrado na tabela 14 .

Devido às diferenças de temperatura de fusão dos dois metais utilizados, isto é, 1670  $^{\circ}\text{C}$  para o Ti e 3410  $^{\circ}\text{C}$  para o W , o gradiente de concentração não é simétrico em relação aos 50 % atômico dos metais, mas tem uma forma que pode ser vista na figura 43, fazendo com que os processos de difusão para as regiões extremas de concentração sejam diferentes.

Analisamos inicialmente o comportamento da lei temporal, que deveria ter a forma  $\Delta x = K t^{1/2}$ , sendo que os valores de  $\Delta x$  foram determinados usando-se uma variação de concentração entre 5 % e 1 % de W ( Ti $\beta$  ), dados esses obtidos por meio de análises na SEM, e que são semelhantes aos mostrados na tabela 14.

O resultado encontrado, como o da figura 44, indicou uma lei temporal com expoente  $n = 1/2$ , bastante próximo ao esperado, onde as retas obtidas se aproximam da origem dos tempos e distân-

cias.

Para cada uma dessas regiões de concentração, foi calculado o coeficiente de difusão e a energia de ativação separadamente, mas usando-se o mesmo processo, isto é, o método de Hall (60), o que apresenta a vantagem de podermos medir, se for o caso, o coeficiente de difusão por volume ou por contorno de grão, sem a utilização de monocristais, sendo que esses valores são totalmente diferentes, e se fazem prevalecer num dos lados do diagrama de fase (  $Ti\alpha$  ou  $Ti\beta$  ).

A difusão por contorno de grão prevalece para as regiões de temperatura abaixo da relação  $2/3 T_f$  ( K ) (62), e a difusão por volume acima desta temperatura, o que para o sistema analisado corresponde a 1020 °C para o Ti e 2180 °C para o W.

O gradiente de concentração foi determinado utilizando-se da correção e normalização do Magic IV (59), e também sem a normalização. As figuras 43 e 45 mostram as intensidades no eixo das ordenadas, mas em escala de probabilidade ( função erro ) e a distância em  $\mu m$  no eixo das abcissas. Para a utilização do método de Hall (60), as concentrações foram transformadas em porcentagem de volume.

Os resultados encontrados para os coeficientes de difusão e energia de ativação<sup>-00-</sup> estão na tabela 12.

Para os tempos de 25 e 49 horas, com normalização, os resultados encontrados para a energia de ativação estão de acordo com os encontrados na literatura (50), que fornece o valor de 49 kcal/mol para a energia de ativação do tungstênio dentro do titânio beta, sendo que tal valor só é encontrado acima de 900 °C.

Nessas regiões de temperatura, o valor encontrado para o coeficiente de difusão é da ordem de  $1,0 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s (50), e é da mesma ordem de grandeza dos por nós encontrados, uma vez que os métodos quantitativos foram diferentes.

-00- O tungstênio puro para a fabricação das amostras não era suficiente para obtermos uma série completa de amostras, e por isso, os resultados da energia de ativação só podem ser considerados como estimativos.

Esses resultados mostram que a difusão se produz principalmente por um processo de volume e não por contorno de grão, onde a faixa de temperatura para o tratamento térmico está acima da difusão por contorno de grão, sendo que o valor do coeficiente de difusão confirma tal fato.

Por considerações análogas, determinamos os parâmetros coeficiente de difusão e energia de ativação<sup>-00-</sup> para o Ti alfa, sendo que os resultados estão mostrados na tabela 13, onde as energias de ativação<sup>-00-</sup> foram determinadas conforme a figura 46.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### a) Modelo qualitativo e quantitativo da reação WC e Ti.

As reações dos sólidos são difíceis de serem caracterizadas, pois parte delas podem ocorrer fora do equilíbrio, o que dificulta as comparações com os diagramas de fase, além de haver a possibilidade de formação de produtos metaestáveis que desaparecem com o tempo, mas que dependem da cinética durante a reação.

A reação do WC com Ti é um exemplo típico, e pela termodinâmica temos simplesmente  $WC + Ti \rightarrow TiC + W$ , por causa da diferença na energia livre de Gibbs ( 30 kcal/mol ).

As amostras compactas tratadas entre 1000 e 1400 °C, mostram uma variedade de fases formadas, onde especialmente o produto TiC pode ser encontrado em duas regiões distintas, o que poderia ser explicado pelo diagrama de atividade proposto por (66), onde a constante de equilíbrio (K) é dada pelo produto das atividades de cada elemento. Se a atividade de cada elemento for linear com a concentração (65), o valor da constante de equilíbrio ( $K_1$ ) será parabólica, resultando numa configuração como a da figura 47 a, onde apenas um composto se formará para uma dada temperatura. Se a atividade de cada elemento tiver uma forma parabólica com a concentração, o produto entre elas, que é a constante de equilíbrio ( $K_2$ ), terá agora uma forma biquadrada ( 4º grau ), e o resultado será uma curva conforme a figura 47 b, onde poderia existir a possibilidade de formação do composto em duas regiões distintas, para uma dada temperatura, o que poderia justificar o aparecimento do produto TiC na região II e V.

A existência das fases não em equilíbrio podem ser dadas pela mudança da lei do tempo durante a reação, assim como pelas variações locais da energia de ativação, onde a formação das fases durante a reação WC-Ti pode ser distinguida por tres processos cinéticos principais.

O primeiro é a decomposição do carbeto de tungstênio por meio de uma reação do tipo  $WC \rightarrow W + C$ , e a formação de uma mistura microscópica dos componentes W e do produto da reação dada por  $Ti + C \rightarrow TiC$ .

O segundo processo é uma solução do TiC por meio de uma reação do tipo  $TiC \rightarrow Ti + C$ , onde o carbono reprecipita formando grandes cristais de TiC na zona de difusão, e o Ti se liga ao W por meio de uma reação do tipo  $W + Ti \rightarrow Ti(W)$ .

O terceiro processo se realiza mais próximo à interface original, onde ocorre uma difusão do W no Ti metálico.

A situação esquemática desses processos pode ser vista na figura 48.

As fases formadas pela primeira reação são típicas para materiais policristalinos e monocristalinos, tendo-se encontrado também um esquema semelhante para o sistema  $(Ti,W)C - Ti$ , sendo que a segunda reação nem sempre se processa, e no caso dos monocristais falta a segunda reprecipitação do TiC, mas a espessura da primeira camada ( região II ) aumenta.

A zona de difusão do W no Ti, apesar de certas distorções provocadas pela reprecipitação do TiC, não mostra, mesmo em valores absolutos, diferenças no comportamento da difusão entre W e Ti puros, tanto na distância de penetração como na energia de ativação, em concordância com os valores encontrados na literatura (50).

O interesse especial deste trabalho é a análise da solução do W pela presença do Ti, analisando-se a lei do tempo e energias de ativação de formação da primeira camada ( região II ), onde o expoente  $n$  da lei do tempo, assim como a penetração da interface de reação ( distância  $z$  ), medida desde a interface original, segue uma lei apresentando uma variação desde próximo de  $1$ , para tempos curtos ( da ordem de 1 hora ), até  $0,3$  para tempos maiores.

Uma condição necessária para a decomposição do WC é a presença do Ti perto da interface, onde as camadas finas do produto W metálico e Ti não devem influir muito no transporte de Ti, que pode estar fluindo no limite dos grãos dessa região de duas fases, e com o aumento da mesma, o número de átomos vai diminuindo, resultando num crescimento mais lento ( variação de  $n$  ).

A energia de ativação encontrada, variando entre  $15$  e  $20$  kcal/mol é bem baixa, e pode ser explicada por uma difusão do carbono no limite do grão de tungstênio ( a energia de ativação do C no limite do grão de tungstênio é da ordem de metade da energia de ativação do C no W pelo volume, como mostrado na tabela 7 ),

A transformação do WC para um grão de W bem fino e espalhado nessa primeira zona de reação, mantém o caminho da difusão dos átomos sempre igual, resultando numa lei linear com o tempo, onde o transporte pode se assemelhar a um curto-circuito, e não como no caso encontrado em outros sistemas, onde o produto de reação se forma e cresce como em camadas de revestimento, resultando numa lei parabólica de crescimento.

b) Comparação com a velocidade da solução do WC em Co.

A outra experiência da decomposição do WC, mas usando a fase líquida do Co é o único resultado comparável encontrado na literatura.

Como foi explicado na parte de termodinâmica, podemos postular uma certa independência dos parâmetros de transporte da "driving force", que é certamente diferente nos casos de WC-Ti e WC-Co, mas que, no caso de Skolnick (64) é dada pela sobressaturação da fase líquida de cobalto.

Para a temperatura de 1450 °C, obtivemos as constantes de crescimento, para este trabalho e o de Skolnick, como sendo de  $1,5 \times 10^{-8}$  m/s (por extrapolação) e  $3 \times 10^{-6}$  m/s, respectivamente, mostrando uma solução de Skolnick da ordem de 200 vezes maior, mas se extrapolarmos os valores de Skolnick para 1200 °C, obteremos um valor de  $5,4 \times 10^{-10}$  m/s, contra  $5 \times 10^{-9}$  m/s deste trabalho, o que mostra que a velocidade relativa dos dois processos mudou por causa da grande diferença entre as energias de ativação que foram determinadas.

Na região de temperatura entre 1200 e 1450 °C, a diferença entre as duas velocidades de reação é desprezível, mas continuam as grandes diferenças entre as energias de ativação, onde o valor determinado por Skolnick (64) está afetado por muitos erros experimentais, devido a problemas com a determinação das superfícies e da retirada de partículas de WC inteiras. Esses erros são notados pelo próprio autor, mas não foram considerados, o que certamente provocará uma diminuição na velocidade de reação.

Um valor correto desta grandeza poderia ter consequências sérias para a discussão das leis de crescimento de grãos, por -

que poderia ser realmente significativo para a reação básica que controla o crescimento.

c) Consequências na interpretação das leis de crescimento de partículas .

A aplicação da teoria LSW para sistemas controlados por uma reação na interface, como no caso do WC-Co, contém, no valor da constante  $K_r$ , uma grandeza que pode ser interpretada como um processo de solução de partículas, ou no crescimento das mesmas.

A consequência nas experiências de solução do WC no Co, realizadas por Skolnick (64), com energias de ativação de (  $175 \pm 45$  ) kcal/mol, fez com que as experiências de crescimento fossem interpretadas por um processo de solução, porque os valores mostrados na tabela 4, para  $K_T'$ , assim como o valor de  $1,5 \times 10^{-8}$  m/s deste trabalho, são da mesma ordem de grandeza.

O valor de 15 a 20 kcal/mol deste trabalho, para o processo de decomposição do WC, é contraditório aos de Skolnick, e por isso, parece proibir uma interpretação do crescimento dos grãos por um processo controlado na solução (64).

Experiências recentes no crescimento do WC com Co (17) como também a nova interpretação de análises mais antigas (19), foram feitas com uma lei de crescimento utilizando-se de um modelo de uma reação de 2ª ordem controlada na interface de crescimento (8), ou seja, quem controla a velocidade é uma reação do tipo :



O fato da velocidade ser maior durante a dissolução do que no crescimento, faz com que o último controle a reação, o que é geralmente encontrado na literatura (63), apesar das diferenças serem pouco acentuadas.

Só encontramos um único valor analisando o crescimento, que foi o puxamento de monocristais de WC a partir de uma solução Co( WC ) (30). Na temperatura de 1475 °C, encontrou-se uma velocidade crítica de crescimento entre 0,5 e 1,0 mm/h, o que corresponde a  $1,4 \times 10^{-7}$  m/s, que é comparável aos valores citados anteriormente, mas infelizmente não foi dado um valor da energia de ativação para esse processo.

As conseqüências de um modelo por reação de 2ª ordem necessitam de novas determinações nas suas velocidades, pois as apresentadas na tabela 4 mostram valores que são pouco realísticos, e bem diferentes dos encontrados para o crescimento de monocristais e os desse trabalho.

## CONCLUSÃO

O modelo de reação de 2ª ordem deve sofrer uma reformulação nas grandezas que influem na reação ( equação 2 da página 11 ), para que possam fornecer velocidades mais significativas, ajudando, talvez, numa melhor interpretação dos processos que ocorrem na interface.

O valor de 85 kcal/mol, para a energia de ativação encontrado por Chermant et al (17), pode ser interpretado como um processo em que dois tipos de átomos, ou seja, W e C, são responsáveis pelo crescimento de WC. Para a difusão no limite do grão de WC, foi encontrada por Bushmer (41) uma energia de ativação de 76 kcal/mol, condizente com o valor anterior.

Nossos resultados mostraram que o processo de solução do WC apresenta energias de ativação bem baixas ( 15 a 20 kcal/mol ) e quando comparadas às mencionadas acima, mostram que o processo de solução não pode controlar o crescimento de grãos.

Quem realmente controla o crescimento de grãos ou partículas é a reprecipitação das partículas de W e C nos grãos que crescem, pois requer energias de ativação mais elevadas ( da ordem de 80 kcal/mol ), como as encontradas por Chermant et al (17).

Uma análise de reações semelhantes, mas com a utilização de outros metais puros, como o Hf, por exemplo, poderão comprovar esses resultados por nós encontrados, o que concorreria para um melhor entendimento dos processos de crescimento de grãos controlados na interface de uma reação.

Utilizando-se a formação de óxidos, parece possível encontrarmos processos semelhantes, o que provocará uma expansão dos modelos de reação na interface, que contribuiria para um melhor esclarecimento dos processos de crescimento de partículas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pesquisas em Metalurgia Física e Aplicada ao Nióbio - Projeto apresentado ao Ministério do Planejamento e Coordenação Geral Instituto de Física e Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual de Campinas - 1975
2. Fischmeister, H. and Grimvall, G. - Ostwald Ripening - A survey "Materials Science Research " vol 6 pag 119 - Plenum Press - ( 1973 )
3. Freundlich, H. - Kapilarchemie, Akad. Verlag. Leipzig - 1922
4. Wagner, C - Z. Elek. 65 (1961) 243 -pag 581
5. Lifshitz, I.M. and Slyosov, V.V. - Zh.Exp.Teor.Fiz. 35(1958)
6. Lifshitz, I.M. and Slyosov, V.V. - J.Phys.Chem.Sol. 19(1961)
7. Burke, J.E. "The Kinetics of Phase Transformation in Metals" cap 1 - Pergamon Press - (1965)
8. Hanitzsch, E. and Kahlweit, M. - Symp. on Industrial Crystallisation -pg 130 (1969)
9. Kahlweit, M. - Faraday Discussions of the Chemical Society nº 61 -(1976)
10. Sarian, S. and Weart, H.W. - J.Appl.Phys. 37 nº 4 (1966) pag 1675
11. Ardell, A.J. - Acta Metall. 20 (1972) pag 61
12. Warren, R. and Waldrom, M.B. - Nat.-Phys.Sci. 72 pg 235 (1972)
13. Warren, R. and Waldrom, M.B. - Powder Metall. 15 nº 30 (1972)
14. Beaman, D.R. and Isasi, J.A. -"Materials Research and Standards" ASTM - STP 506 -pag 8
15. May, W. - Techn.Mitt.Krupp. Forsch-Ber.Band 30 -1972-H1-pag 15
16. Zener, C. -J.Appl.Phys. 20, 950-953 (1949)
17. Chermant, J.L.; Coster, M.; Deschanvres, A. et Iost, A. - J.Less Comm. Met. 52 (1977) pag 177
18. Coster, M.; Chermant, J.L.; Deschanvres, A. - Rev. Metall. 69 nº 6 (1972) pag 465
19. Exner, H.E.; Fischmeister, H. - Arch. Eisenhüttenwesen -37 (1966) pag 117
20. Exner, H.E.; Santa Marta, E. and Petzow, G. -Mod. Dev. Powder Metall- vol 4 (1971) pag 315
21. Stjernberg, K.G. - Powder Metall. 13 nº 25 (1970) pag 1

22. Grüter, H. - Untersuchungen in den Systemen Co-C, Co-W, und Co-W-C (1959)-Münster, Diss
23. Rautala, P. and Norton, J.T. - Trans. Aime-J. Met. pg 1405 (1952)
24. Kieffer, R.; Benesovsky, F. : Hartmetalle, Wien , New York, 1965 s. bes. S. 98 (Brownlee, L.D.; Raine, T.)
25. Livey, D.T.; Murray, P. " The Wetting Properties of Solid Oxides and Carbides by Liquid Metals "; Wien. (1956)
26. Grace, R.E.; Derge, G. - Trans. Metall. Soc. Aime 212 (1958)
27. Heisterkamp, F.; Löhberg, K. - Arch. Eisenhüttenwes, 37 (1966) p 313
28. Gurland, J. Trans. Aime - J. Metall. (1954) pag 285
29. Grewe, H.; Exner, H.E.; Walter, P. - Z. Metallkd. 64 (1973) pag 85
30. Gerk, A.P. and Gilman, J.J. - J. Appl. Phys. 30 nº 10 (1968) p 4497
31. Rao, Y.K. "Refractory Materials" cap 1 (1951)
32. Hansen, M. "Constitution of Binary Alloys" Mc Graw Hill N.Y. (1958)
33. Pearson, W.B. - "Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metal" - Pergamon Press (1967)
34. Elliot, R.P. "Constitution of Binary Alloys" - Mc Graw Hill (1965)
35. Shunk, F.A. - "Constitution of Binary Alloys"-Mc Graw Hill (1969)
36. Rhines, F.N. - "Phase Diagrams in Metallurgy" - Mc Graw Hill (1956)
37. Storms, E.K. - "The Refractory Carbides"-Academic Press New York (1967)
38. Fast, J.D. - "Interaction of Metals and Gases"-Academic Press New York (1965)
39. Kubaschewski and Evans - "Metallurgical Thermochemistry " Pergamon Press (1955)
40. Relatório Pessoal - Cálculo para a Termodinâmica da formação de TiC e TiN por deposição química - Dr. Guillery -(1971)
41. Bushmer, C.P. - PhD Thesis - "Carbon Self-Diffusion in Polycrystalline Tungsten Carbide" maio (1968)
42. Kidson, G.V. - J. Nucl. Mat. 3 nº1 (1961) pag 21

43. Jost, W. - "Diffusion in Solids, Liquids and Gases" - Academic Press - N.Y. (1969)
44. Shewmon, P.G. - "Diffusion in Solids" - Mc Graw Hill - N.Y. (1963)
45. Canon, R.F. and Stark, J.P. - J. Appl. Phys. 11 nº40 (1969) p 4361
46. Fisher, J.C. - J. Appl. Phys. 22 nº 1 (1951) pag 74
47. Adda, Y. and Philibert, J. - "La Diffusion dans les Solides" vol I - INSTN - Paris (1966)
48. Whipple, R.T. - Phil. Mag. 45 ,1225 (1954)
49. Farrel, H.H.; Gilmer, G.H. and Suenaga, M. - J. Appl. Phys. 45 nº 9 (1974) pag 4025
50. Jaffee and Burte - "Titanium Science and Technology" - vol 4 pag. 2299 (1973)
51. Kovenskii, I.I. - "Diffusion in Body-Centered Cubic Metals" - cap 22 pag 286 - American Society for Metals (1964)
52. Darken, L. - Trans. Metall. Soc. Aime, 221 (1961) pag 654
53. Hillert, M. - Metall. Trans. A vol 6A (1975) pag 5
54. Manual de Rugosímetros - C.T. Unicamp
55. Microdureza Vickers - Manual do C.T. Unicamp
56. Manual da Micro-sonda Eletrônica (ME) - Hitashi-Perkin Elmer
57. Cullity, B.D. - "Elements of X-Ray Diffraction" - Addison Wesley - Mass (1959)
58. Manual do Scanning Electron Microscope (SEM) Cameca
59. Colby, J.W. - "Magic IV - A computer program for quantitative electron microprobe analysis" - Bell Tel. Lab. Inc.
60. Hall, L.D. - J. Chem. Phys. 21 nº 1 (1953) pag 82
61. Abramowitz, M. "Mathematical Handbook - Error Function" N.Y. Dover (1968)
62. Adda, Y. et Philibert, J. - "La Diffusion dans les Solides" - vol II - INSTN - Paris (1966)
63. Mullin, J.W. "Crystallisation" CRC Press - Cleveland (1972)
64. Skolnick, L. "Kinetics of High Temperature Process" Technology Press, Wiley pag 92 (1959)
65. Gaskell, D.R. "Introduction to Metallurgical Thermodynamics" - Mc Graw-Hill ( 1973 ).
66. Maak, F. Comunicação Pessoal - (1971).

TABELAS

TABELA 1

Sistema	$\Delta Q$ (kcal/mol)	lei temporal	temperatura	referência
WC-Co	85 ± 20	cúbica	1350-1700°C	17,18
WC-Co	142 ± 25	cúbica		
WC-Co	142 ± 25	quadrada	1280-1580°C	19
VC-Co	26	quadrada	1200-1500°C	20
VC-Ni	37	quadrada	1200-1500°C	20
TaC-Ni	55	quadrada	1370-1500°C	20
TaC-Co	55	quadrada	1370-1500°C	20
NbC-Co	95 ± 15	cúbica	1400-1550°C	12
TaC-Co	84 ± 10	cúbica	1400-1550°C	12
TiC-Co	70	cúbica	1500°C	18
Ti(W)-Co	120 ± 15	-----	1350-1550°C	21
Ti(W)-Co	123 ± 20	quadrada	1450-1600°C	15

TABELA 2

Sistema	Temperatura (°C)	$\gamma_{SL}$ ( mJ/m <sup>2</sup> )	$c_o$ (x10 <sup>3</sup> mol/cm <sup>3</sup> )
TiC-Co	1450	437	9,0
HfC-Co	1500	385	10(estimado)
VC-Co	1450	464	21,0
NbC-Co	1450	497	8,0
	1550	482	11,0
TaC-Co	1450	470	7,0
WC-Co	1450	250	25,0

Todos esses dados foram obtidos pela referência (13).

TABELA 3

Sistema	$dc_o/dT$ ( %/K )	referência	$d\gamma_{SL}/dT$ ( mJ/m <sup>2</sup> K )
WC-Co	0,03 - 0,05	22,23	
TiC-Co	0,03 - 0,05	24	
TiC-Cu		25	-4,3

TABELA 4

Ref.	caso	$K_T^I$ ( m/s )	$K_T^{II}$ ( m/s )	Q(kcal/mol)
19	I	$2 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-5}$	$142 \pm 25$
17	I	$6 \times 10^{-8}$	$4,3 \times 10^{-4}$	85
19	II	$1,5 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-3}$	
17	II	$5 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-2}$	
28	det. dire ta	$3 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-7}$ ( Gerk ) (30)	$175 \pm 45$

TABELA 5

WC + Ti → TiC + W							
T(°K)	TiC			WC			$\Delta G_1 - \Delta G_2$
	$-\Delta H_T$	$\Delta S$	$-\Delta G_1$	$\Delta H_T$	$\Delta S$	$-\Delta G_2$	
900	37,3	17,6	53,1	-3,2	20,2	21,4	31,7
1000	36,1	18,9	55,0	-2,0	21,5	23,5	31,5
1100	34,9	20,0	56,9	-0,8	22,6	25,7	31,2
1200	33,6	21,1	58,9	0,3	23,7	28,1	30,8
1300	32,4	22,1	61,1	1,6	24,7	30,6	30,5
1400	31,1	23,0	63,3	2,9	25,6	32,9	30,2
1500	29,9	23,9	65,8	4,2	26,5	35,6	30,2
1600	28,6	24,7	68,1	5,4	27,3	38,3	29,8
1700	27,3	25,5	70,7	6,7	28,1	41,1	29,6
1800	25,9	26,3	73,2	8,1	28,9	43,9	29,3

TABELA 6

Metal	$D_{OB}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_{OL}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\Delta Q_B$ (kcal/mol)	$\Delta Q_L$ (kcal/mol)	Ref
Ag	0,09	0,7	21,5	45	44
Zn	0,14	0,4	14	23	44
Cd	0,7	0,1	13	18,5	44
Fe	8,8	18	40	64	44

TABELA 7

Sistema	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	Q (kcal/mol)	Temperatura	Processo	ref
C-W	$0,7 \cdot 10^{-1}$	53,5	1200-1600°C	traçador	15
C - WC	$1,2 \cdot 10^{-6}$	76	1965-2370°C	cont.de grão	41
	$4,0 \cdot 10^{-7}$	88	1965-2370°C	dif.volume	41
W - WC	7,6	138 ± 19	2130-2300°C	traçador	15
W - TiC	8,3	115 ± 8	2130-2300°C	traçador	15
Ti - W	0,36	50	760-930°C	dif.quím.	50
C - TiC	$2,4 \cdot 10^3$	17,5 ± 5,7	800-1400°C	traçador	41
C - TiC	0,1	58,7	1800-2700°C	traçador	41
C - TiC	$2,0 \cdot 10^{-3}$	33	900-1300°C	traçador	41
C - W <sub>2</sub> C	$1,6 \cdot 10^3$	104	1600-1700°C	traçador	41
C <sub>0,1</sub> -Ti	$3,2 \cdot 10^{-3}$	18,9	900-1650°C	traçador	51
C <sub>0,1</sub> -W	$9,2 \cdot 10^{-3}$	40,4	1800-2800°C	traçador	51

TABELA 8

T (°C)	1	4	9	25	36	49	81	horas
1000	X							Sistema WC-Ti
1100	X	X	X	X	X	X		
1150		X	X	X	X	X		
1200	X	X	X	X	X	X		
1250							X	
1300	X							
1400	X							

O quadro preenchido representa as amostras existentes.

TABELA 9

T (°C)	25	36	49	horas
1100	1,2,3	3	1,3	1 - Ti-WC monocristalino 2 - (Ti,W)C- Ti
1150	3	3	3	3 - Sistema W-Ti puros

TABELA 10

REGIÕES	TEMPOS (horas)					
1100 °C	1	4	9	25	36	49
1	$4,2 \pm 0,4$	$12 \pm 1$	$21 \pm 1$	$25 \pm 1$	$29 \pm 2$	$33 \pm 2$
2	11	25	42	60	75	82
3	$12 \pm 1$	$28 \pm 2$	$47 \pm 3$	$84 \pm 5$	$97 \pm 5$	$106 \pm 6$
4	13	34	61	112	138	140

REGIÕES	TEMPOS (horas)					
1150 °C	1	4	9	25	36	49
1	—	$11 \pm 1$	$21 \pm 1$	$26 \pm 2$	$27 \pm 2$	$35 \pm 2$
2	—	33	50	64	71	93
3	—	—	$56 \pm 2$	$101 \pm 4$	$114 \pm 6$	$124 \pm 6$
4	—	—	78	140	185	230

REGIÕES	TEMPOS (horas)					
1200 °C	1	4	9	25	36	49
1	$6,4 \pm 0,6$	$21 \pm 1$	—	$32 \pm 2$	$34 \pm 2$	$38 \pm 2$
2	15	42	36	74	38	87
3	$18 \pm 2$	$57 \pm 3$	—	$140 \pm 7$	$160 \pm 7$	$166 \pm 7$
4	19	63	—	220	315	334

REGIÕES	1	2	3	4	tempo de 1 hora
1000 °C	$2,0 \pm 0,3$	$\sim 8,4$	$8,0 \pm 0,8$	$\sim 8,4$	
1300 °C	$11 \pm 1$	20	$35 \pm 2$	54	

Obs : Todas as distâncias são medidas em  $\mu\text{m}$

TABELA 11

T ( °C )	Região 1		Região 3	
	$K_T (10^{-8} \text{ cm/s})$	$K_T (10^{-6} \text{ cm/s}^2)$	$K_T (10^{-7} \text{ cm/s})$	$1/T (\text{K}^{-1})$
1000	$5,6 \pm 0,8$	$3,3 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,2$	7,86
1100	$12 \pm 1$	$7,0 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,3$	7,28
1200	$18 \pm 1$	$11 \pm 1$	$5,0 \pm 0,5$	6,79
1300	$28 \pm 1$	$17 \pm 1$	$9,8 \pm 0,5$	6,36
	linear	parabólico	linear	
Q (kcal/mol)	$22 \pm 2$	$22 \pm 2$	$17 \pm 2$	
$K_0$ (cm/s)	$3,3 \cdot 10^{-4}$		$1,7 \times 10^{-4}$	
$K_T (1450^\circ\text{C})$			$1,1 \text{ a } 1,4 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$	

TABELA 12

T ( °C )	t ( horas )	$10^{-10} \times D (\text{cm}^2/\text{s})$	$\Delta Q$ (kcal/mol)
1100	25	$2,2 \pm 0,1$	$48 \pm 7$
1150	25	$3,9 \pm 0,2$	
1100	49	$1,5 \pm 0,1$	$46 \pm 6$
1150	49	$2,5 \pm 0,1$	
1100	25	$3,4 \pm 0,2$	$40 \pm 5$ -ooo-
1150	49	$6,9 \pm 0,3$	

TABELA 13

T ( °C )	t ( horas )	$10^{-12} \times D (\text{cm}^2/\text{s})$	$\Delta Q$ (kcal/mol)
1100	25	$1,5 \pm 0,1$	$61 \pm 9$
1150	25	$3,3 \pm 0,2$	
1100	49	$1,1 \pm 0,1$	$71 \pm 9$
1150	49	$4,3 \pm 0,2$	

Obs -ooo- sem normalização

TABELA 14

Sistema W-Ti amostra tratada a 1100 °C / 25 horas

MICROPROBE ANALYSIS R 113

20-DEC-77

ELEMENT	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT	VOLUME PERCENT	K-RATIO	DELTA	INTENSITIES		BACKGROUNDS	
						UNKN	STD	UNKN	STD
W LA	100.00	100.00	100.00	1.0000	0.00	6363	6363	194	194
Ti KA	0.00	0.00	0.00	0.0000	0.00	0	17640	234	234
W LA	98.10	93.09	92.39	0.9855	-0.45	6320	6363	194	194
Ti KA	1.90	6.91	7.61	0.0209	-0.19	339	17640	234	234
W LA	96.33	87.24	86.04	0.9819	-1.86	6342	6363	194	194
Ti KA	3.67	12.76	13.96	0.0411	-0.43	670	17640	234	234
W LA	94.56	81.91	80.32	0.8945	5.11	5813	6363	194	194
Ti KA	5.44	18.09	19.68	0.0565	-0.22	927	17640	234	234
W LA	91.37	73.40	71.32	0.8339	7.98	5486	6363	194	194
Ti KA	8.63	26.60	28.68	0.0872	-0.09	1436	17640	234	234
W LA	87.41	64.39	61.98	0.7188	15.53	4800	6363	194	194
Ti KA	12.59	35.61	38.02	0.1157	1.03	1917	17640	234	234
W LA	55.34	24.41	22.55	0.3001	25.31	2242	6363	194	194
Ti KA	44.66	75.59	77.45	0.2909	15.57	5014	17640	234	234
W LA	34.85	12.23	11.16	0.2700	7.85	2143	6363	194	194
Ti KA	65.15	87.77	88.84	0.6319	1.65	11103	17640	234	234
W LA	25.25	8.09	7.35	0.1795	7.30	1462	6363	194	194
Ti KA	74.75	91.91	92.65	0.6835	6.40	12092	17640	234	234
W LA	21.84	6.79	6.16	0.1621	5.63	1332	6363	194	194
Ti KA	78.16	93.21	93.84	0.7513	2.98	13210	17640	234	234
W LA	20.03	6.13	5.56	0.1451	5.39	1209	6363	194	194
Ti KA	79.97	93.87	94.44	0.7697	3.90	13380	17640	234	234
W LA	16.00	5.41	4.90	0.1307	4.93	1085	6363	194	194
Ti KA	82.00	94.59	95.10	0.7743	4.12	13705	17640	234	234
W LA	16.86	5.02	4.55	0.1232	4.51	1026	6363	194	194
Ti KA	83.14	94.98	95.45	0.7963	3.45	14026	17640	234	234
W LA	15.51	4.57	4.13	0.1119	4.32	935	6363	194	194
Ti KA	84.49	95.43	95.87	0.8019	4.31	14119	17640	234	234
W LA	14.80	4.34	3.92	0.1043	3.87	915	6363	194	194
Ti KA	85.20	95.67	96.08	0.8299	2.30	14600	17640	234	234
W LA	13.55	3.92	3.55	0.0999	3.65	831	6363	194	194
Ti KA	86.45	96.08	96.45	0.8346	2.99	14703	17640	234	234
W LA	12.23	3.50	3.17	0.0889	3.33	749	6363	194	194
Ti KA	87.77	96.50	96.83	0.8461	3.16	14909	17640	234	234
W LA	11.76	3.36	3.04	0.0863	3.13	728	6363	194	194
Ti KA	88.24	96.64	96.96	0.8591	2.30	15144	17640	234	234

W LA	11.48	3.27	2.96	0.0850	2.99	717	6363	194	194
TI KA	88.52	96.73	97.04	0.8696	1.56	15324	17640	234	234
W LA	10.56	2.99	2.70	0.0778	2.79	658	6363	194	194
TI KA	89.44	97.01	97.30	0.8762	1.81	15444	17640	234	234
W LA	9.91	2.79	2.52	0.0732	2.59	620	6363	194	194
TI KA	90.09	97.21	97.48	0.8863	1.46	15623	17640	234	234
W LA	9.02	2.52	2.27	0.0669	2.33	568	6363	194	194
TI KA	90.98	97.48	97.73	0.9015	0.83	15893	17640	234	234
W LA	8.33	2.31	2.09	0.0614	2.20	522	6363	194	194
TI KA	91.67	97.69	97.91	0.9028	1.39	15917	17640	234	234
W LA	8.32	2.31	2.09	0.0607	2.25	516	6363	194	194
TI KA	91.68	97.69	97.91	0.8946	2.22	15773	17640	234	234
W LA	7.89	2.18	1.97	0.0577	2.12	491	6363	194	194
TI KA	92.11	97.82	98.03	0.9015	1.96	15895	17640	234	234
W LA	6.98	1.92	1.73	0.0511	1.87	436	6363	194	194
TI KA	93.02	98.08	98.27	0.9139	1.63	16116	17640	234	234
W LA	6.90	1.90	1.71	0.0512	1.78	437	6363	194	194
TI KA	93.10	98.10	98.29	0.9263	0.46	16335	17640	234	234
W LA	6.56	1.80	1.62	0.0489	1.68	417	6363	194	194
TI KA	93.44	98.20	98.38	0.9335	0.08	16463	17640	234	234
W LA	5.85	1.59	1.44	0.0432	1.53	370	6363	194	194
TI KA	94.15	98.41	98.56	0.9353	0.62	16494	17640	234	234
W LA	6.09	1.66	1.50	0.0452	1.57	387	6363	194	194
TI KA	93.91	98.34	98.50	0.9373	0.16	16531	17640	234	234
W LA	5.14	1.39	1.26	0.0377	1.37	323	6363	194	194
TI KA	94.86	98.61	98.74	0.9359	1.18	16522	17640	234	234
W LA	4.57	1.23	1.11	0.0331	1.22	287	6363	194	194
TI KA	95.43	98.77	98.89	0.9425	1.18	16622	17640	234	234
W LA	4.01	1.08	0.97	0.0295	1.07	253	6363	194	194
TI KA	95.99	98.92	99.03	0.9507	0.91	16769	17640	234	234
W LA	3.91	1.05	0.95	0.0284	1.06	244	6363	194	194
TI KA	96.09	98.95	99.05	0.9435	1.74	16641	17640	234	234
W LA	3.98	1.07	0.96	0.0297	1.01	255	6363	194	194
TI KA	96.02	98.93	99.04	0.9667	-0.05	17050	17640	234	234
W LA	3.13	0.83	0.75	0.0227	0.86	195	6363	194	194
TI KA	96.87	99.17	99.25	0.9500	1.88	16756	17640	234	234
W LA	2.83	0.75	0.68	0.0204	0.75	179	6363	194	194
TI KA	97.17	99.25	99.32	0.9673	0.47	17057	17640	234	234
W LA	3.05	0.82	0.74	0.0224	0.79	196	6363	194	194
TI KA	96.94	99.18	99.26	0.9744	-0.50	17186	17640	234	234
W LA	2.32	0.64	0.58	0.0174	0.65	152	6363	194	194
TI KA	97.56	99.36	99.42	0.9644	1.14	17011	17640	234	234

W LA	2.37	0.63	0.57	0.0174	0.63	150	6363	194	194
TI KA	97.63	99.37	99.43	0.9725	0.38	17154	17640	234	234
W LA	3.17	0.84	0.76	0.0238	0.78	205	6363	194	194
TI KA	96.83	99.16	99.24	0.9852	-1.69	17377	17640	234	234
W LA	2.10	0.56	0.50	0.0155	0.55	134	6363	194	194
TI KA	97.90	99.44	99.50	0.9817	-0.27	17316	17640	234	234
W LA	2.00	0.53	0.48	0.0145	0.54	126	6363	194	194
TI KA	98.00	99.47	99.52	0.9689	1.11	17091	17640	234	234
W LA	2.58	0.68	0.62	0.0193	0.65	166	6363	194	194
TI KA	97.42	99.32	99.38	0.9862	-1.20	17395	17640	234	234
W LA	1.96	0.52	0.47	0.0117	0.48	127	6363	194	194
TI KA	98.04	99.48	99.53	1.0000	-1.96	17640	17640	234	234
W LA	1.71	0.45	0.41	0.0125	0.45	108	6363	194	194
TI KA	98.29	99.55	99.59	0.9781	0.46	17258	17640	234	234
W LA	1.26	0.33	0.30	0.0093	0.34	80	6363	194	194
TI KA	98.74	99.67	99.70	0.9841	0.33	17359	17640	234	234
W LA	0.99	0.26	0.24	0.0073	0.26	63	6363	194	194
TI KA	99.01	99.74	99.76	0.9870	0.30	17411	17640	234	234
W LA	1.31	0.34	0.31	0.0095	0.35	83	6363	194	194
TI KA	98.69	99.66	99.69	0.9817	0.50	17321	17640	234	234

ACCELERATING VOLTAGE

15.0 KEV

X-RAY EMERGENCE ANGLE

40.0 DEGREES

k-ratio = intensidade relativa (  $I_{\text{unkn}} / I_{\text{std}}$  )

delta = ( k-ratio ) x 100 - Weight percent

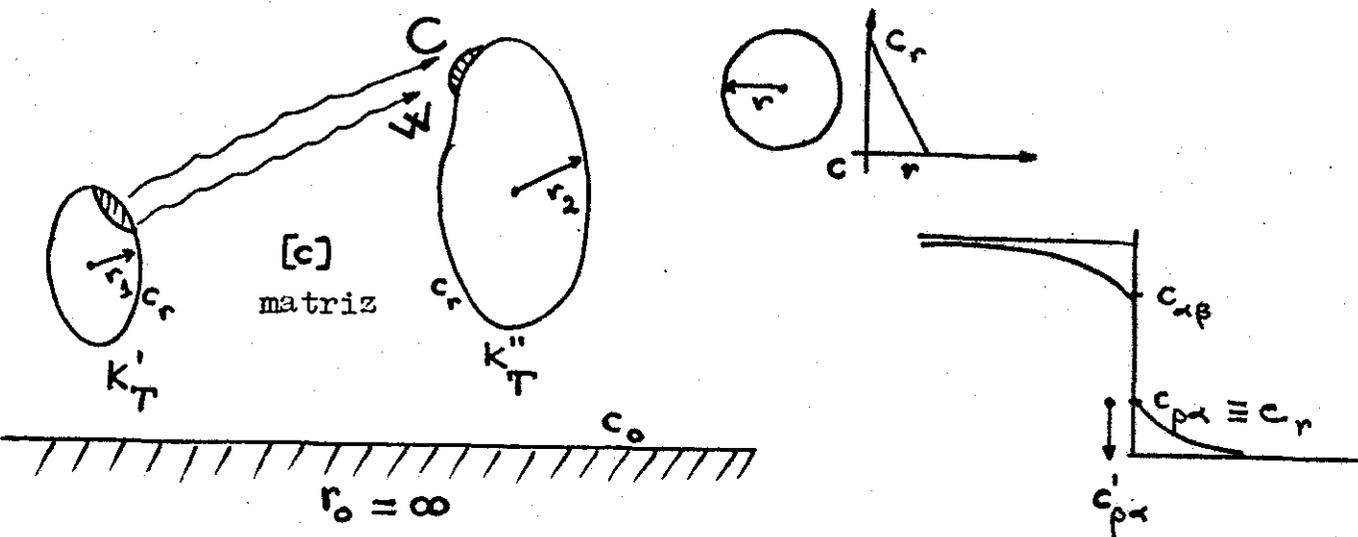


Figura 1 - Diagrama do crescimento de partículas

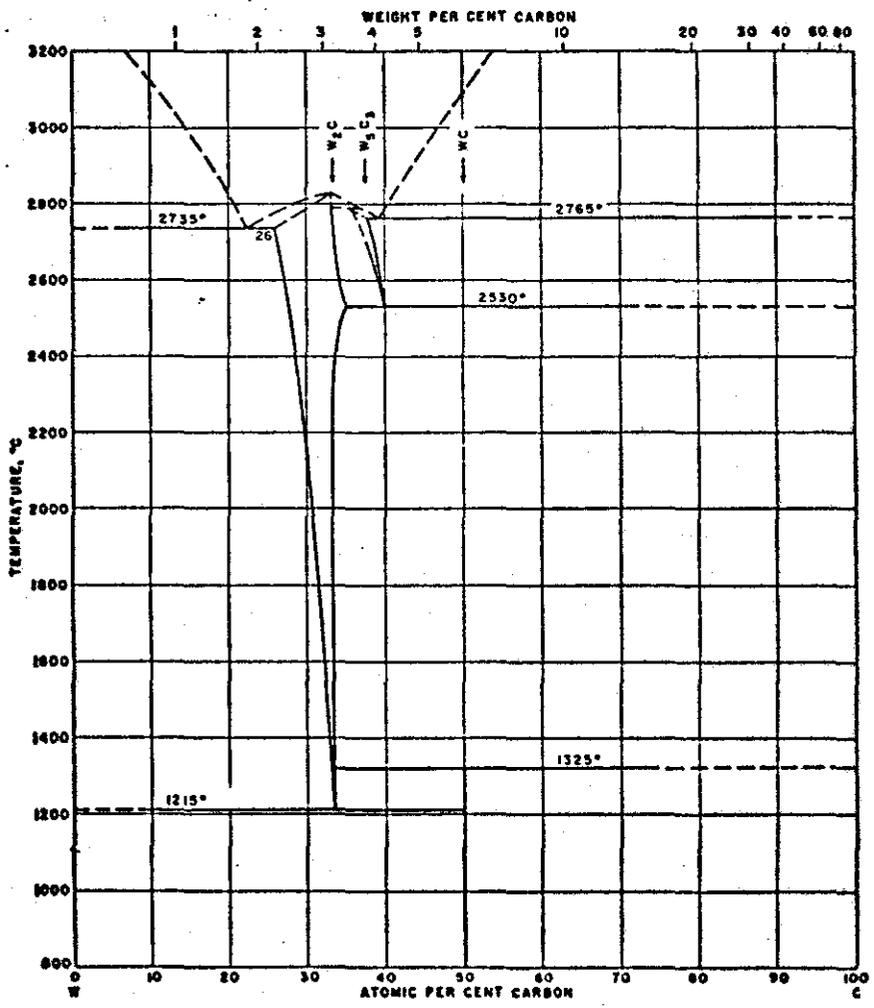


Figura 2 - Diagrama de fase do sistema W-C

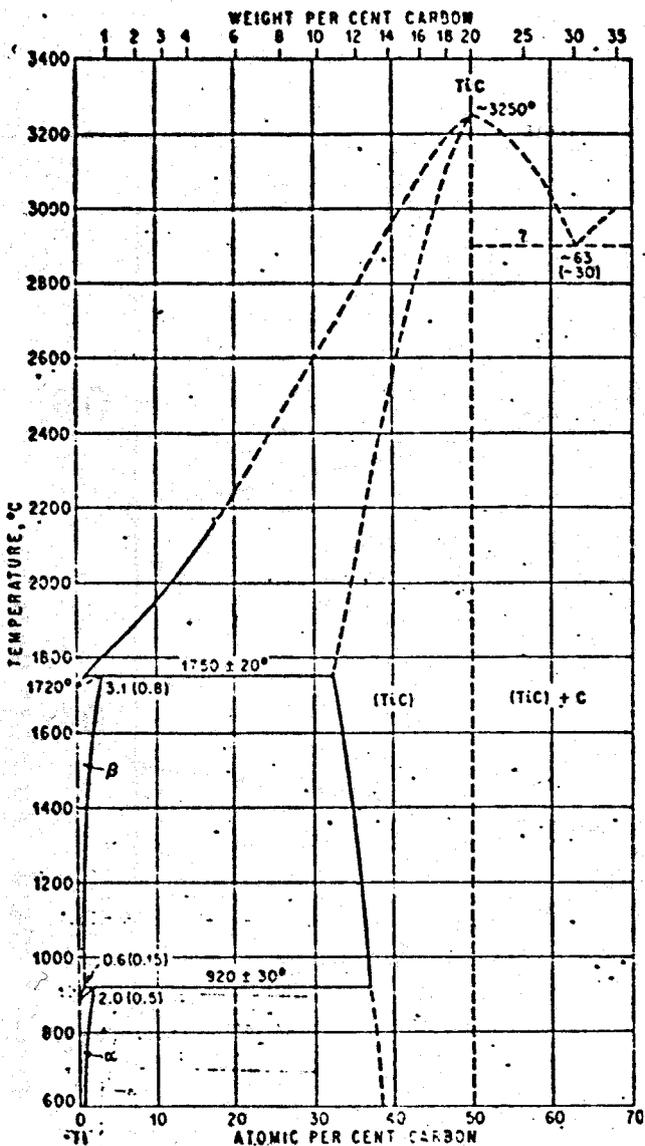


Figura 3 - Diagrama de fase do sistema Ti-C

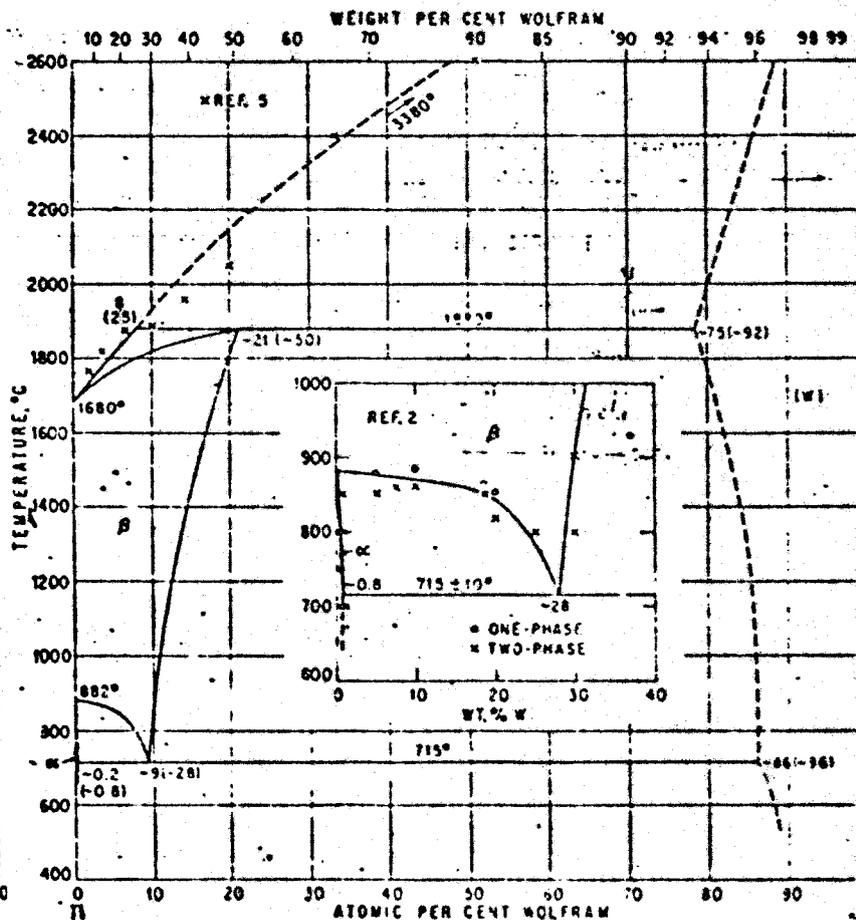


Figura 4 - Diagrama de fase do sistema W-Ti

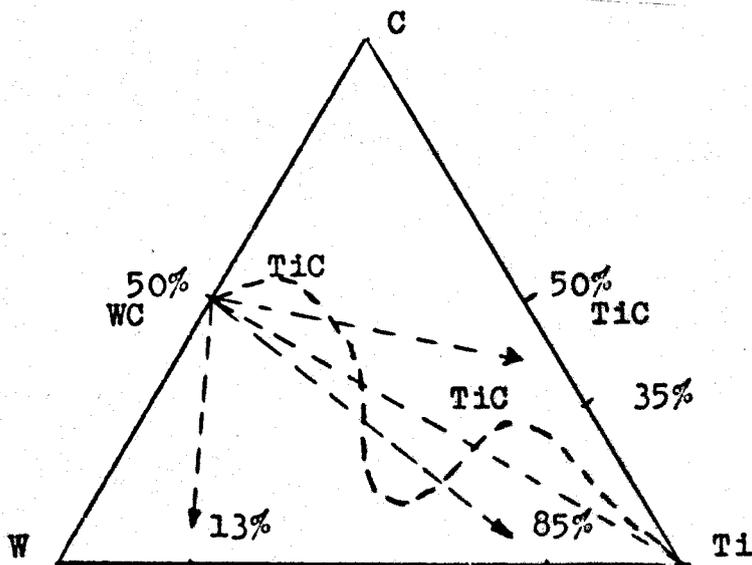


Figura 5 - Diagrama de fase ternário do sistema W-Ti-C

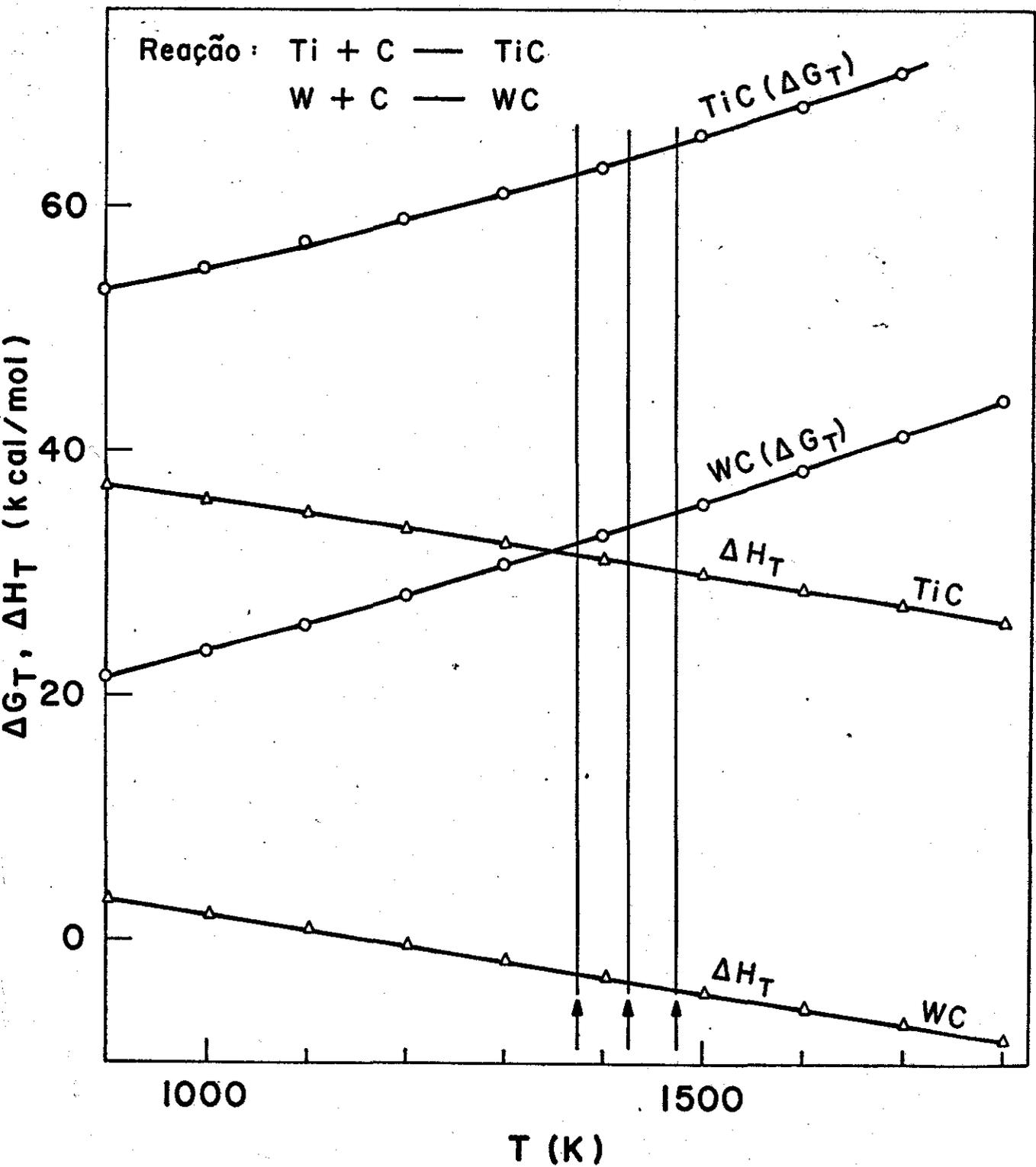


Figura 6 - Variação da energia livre e da entalpia em função da temperatura absoluta

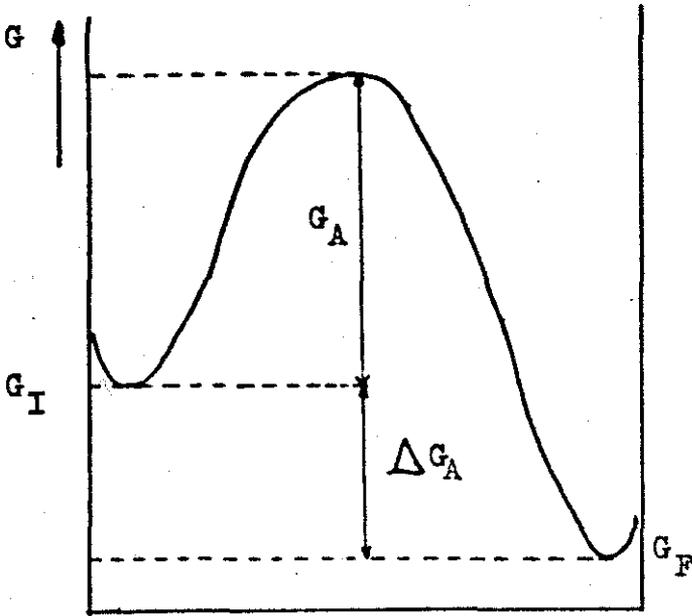


Figura 7 - Diagrama de energia livre

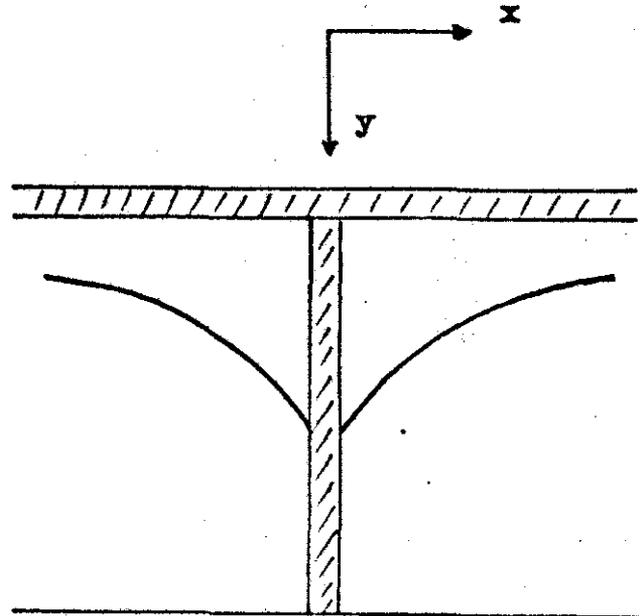


Figura 8 - Modelo de difusão por contorno de grão

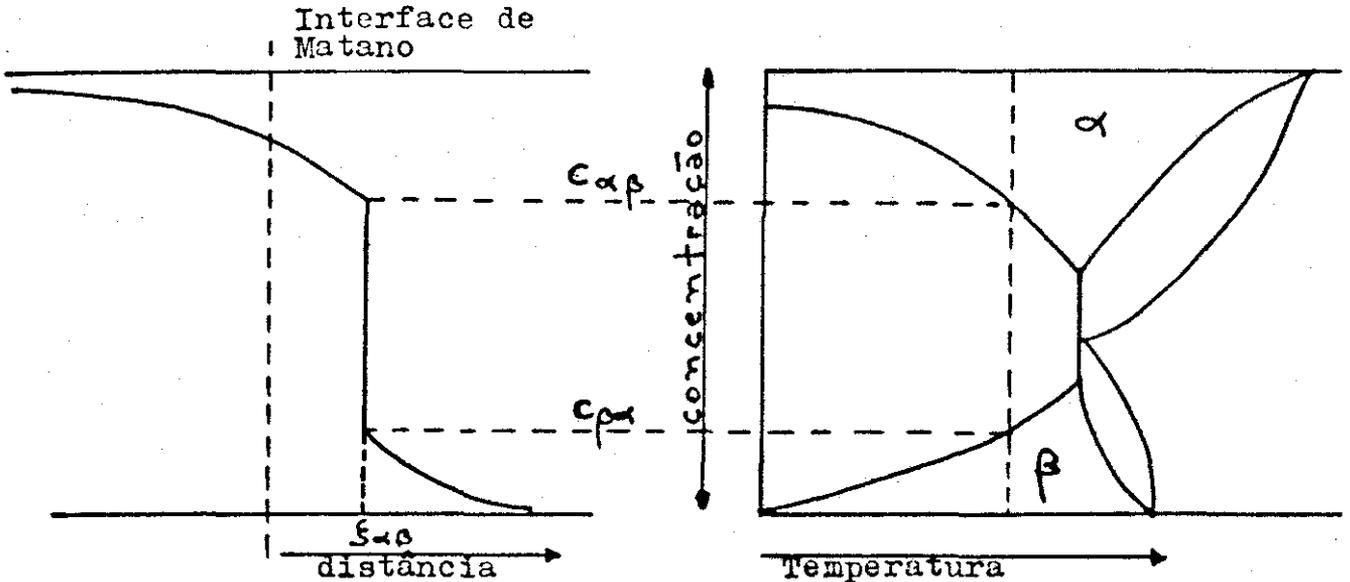


Figura 9 - Modelo de difusão por "gap"

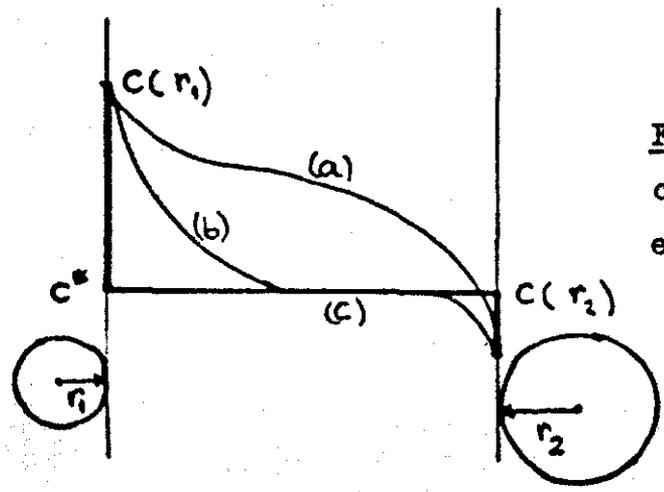
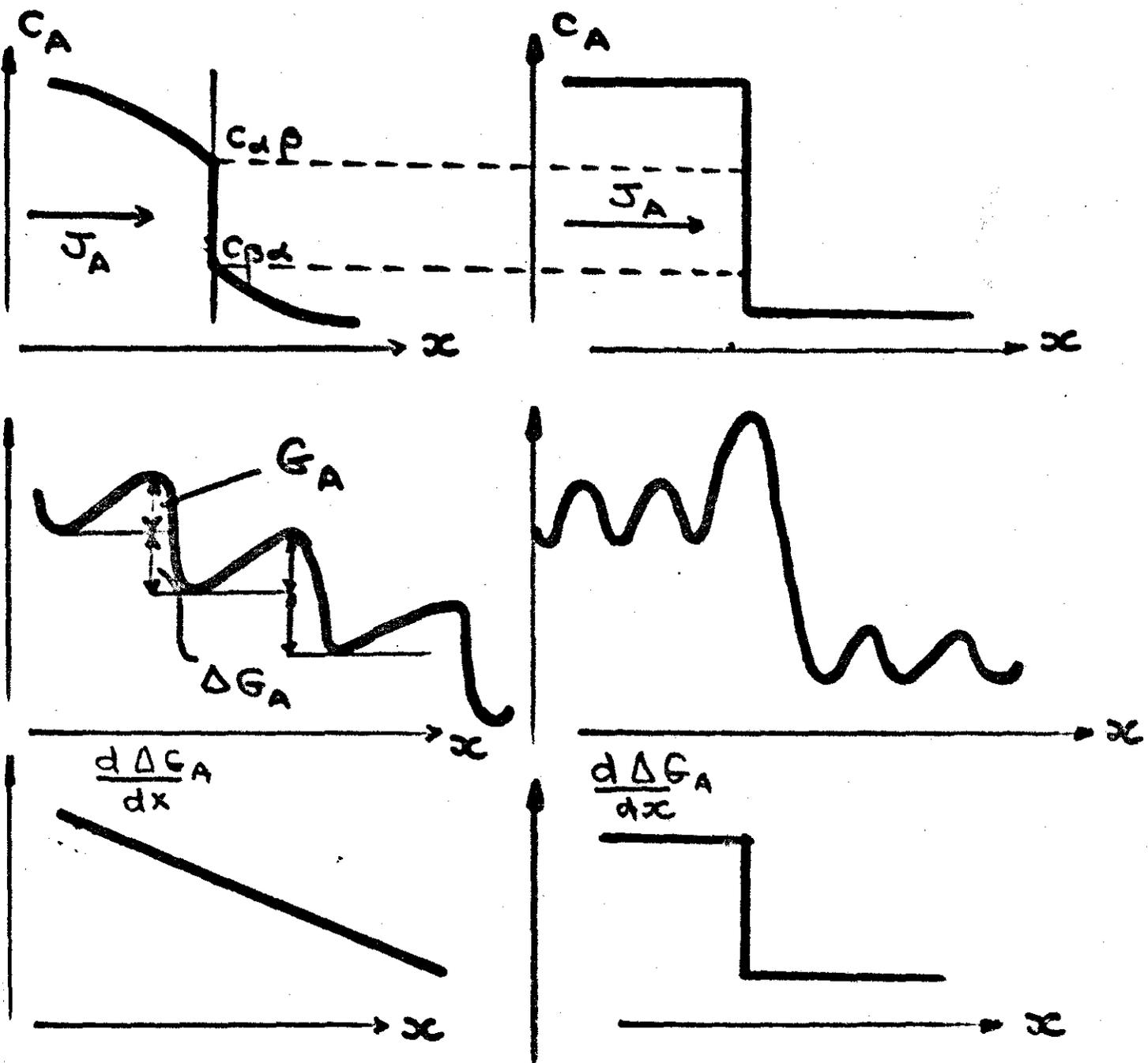


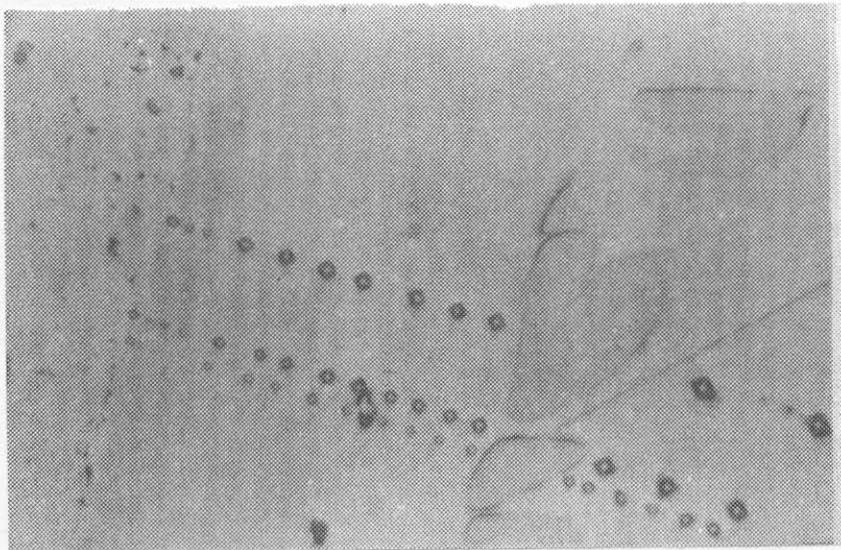
Figura 10 - Crescimento de partículas controlado por difusão(a,b) e por reação na interface(c)



equilíbrio  
local  
(a)

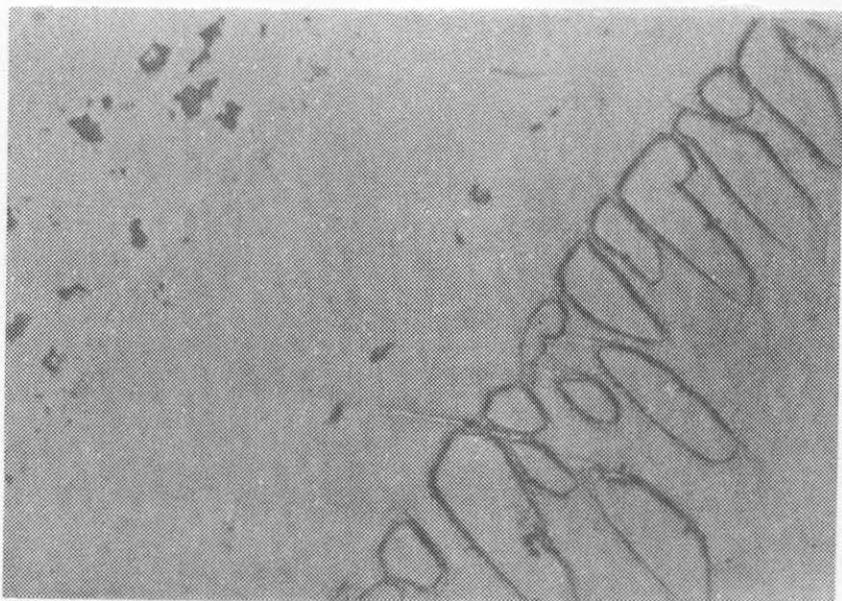
reação na  
interface  
(b)

Figura 11 - Representação esquemática do modelo de equilíbrio local (a) e reação na interface (b)



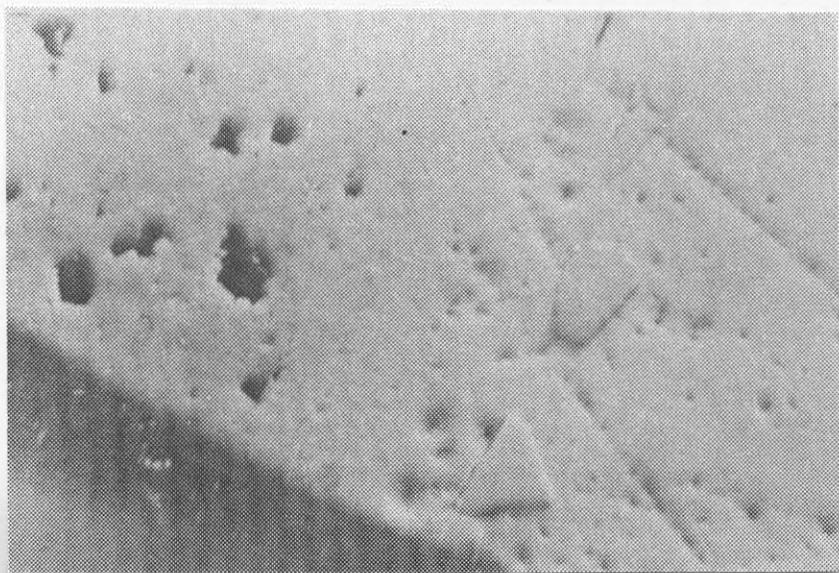
20 μm

Figura 12 - Sistema WC-Ti - 1100°C/25 h - MO - 300 X

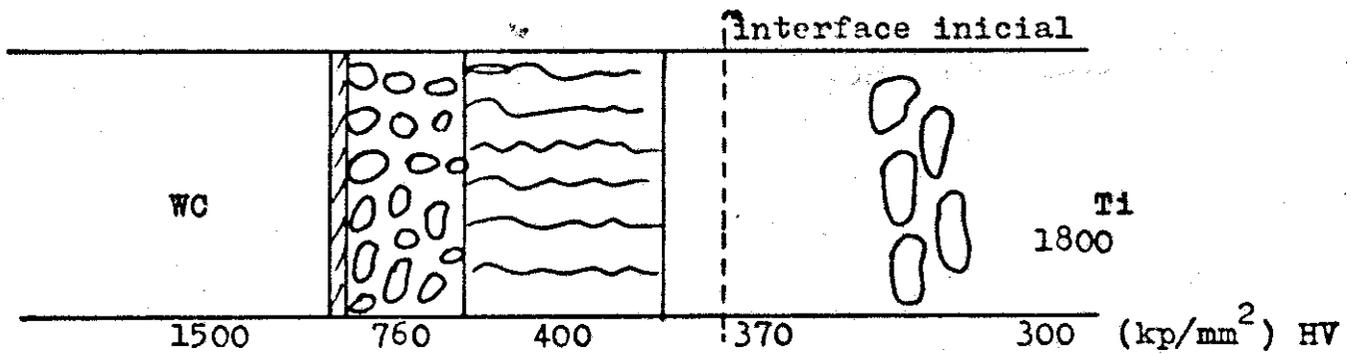


20 μm

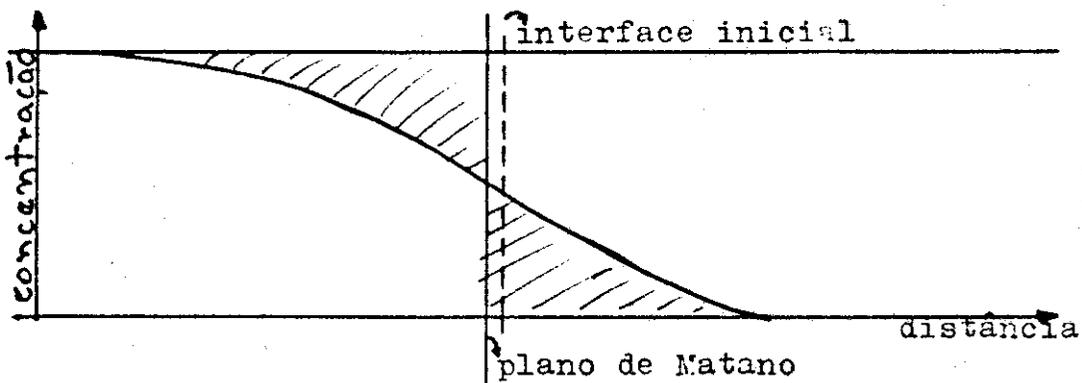
Figura 13 - Sistema WC-Ti - 1150°C/36 h -MO - 300 X



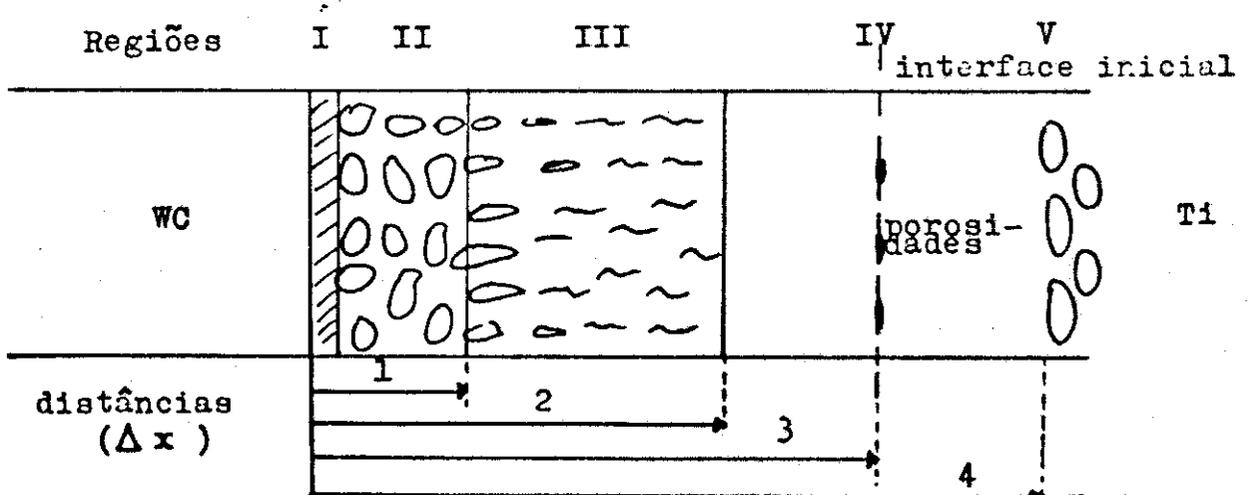
20 μm



**Figura 15-** Esquema das regiões formadas no sistema WC-Ti, indicando a dureza média das regiões.



**Figura 16 -** Determinação geométrica do plano de Matano



**Figura 17 -** Esquema das regiões formadas no sistema WC-Ti e indicação das distâncias ( $\Delta x$ ) correspondentes

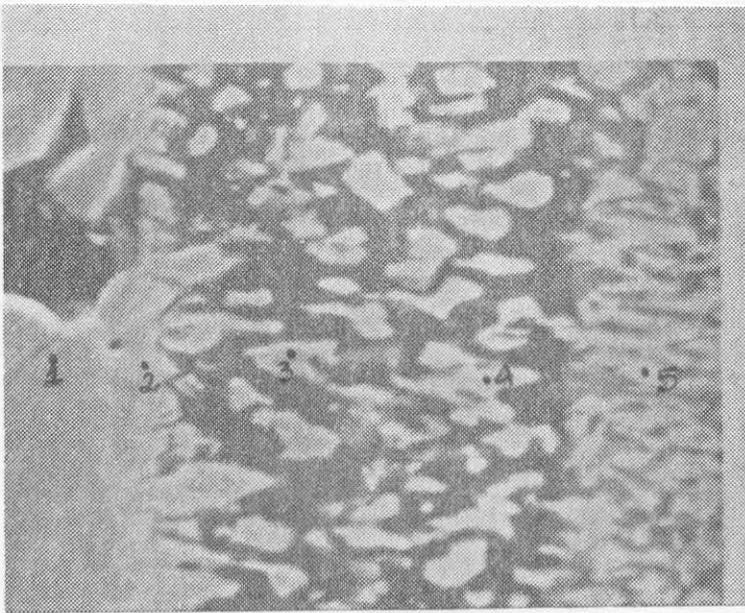


Figura 18 - Sistema WC-Ti - 1100°C/36 h -SEM-2000 X

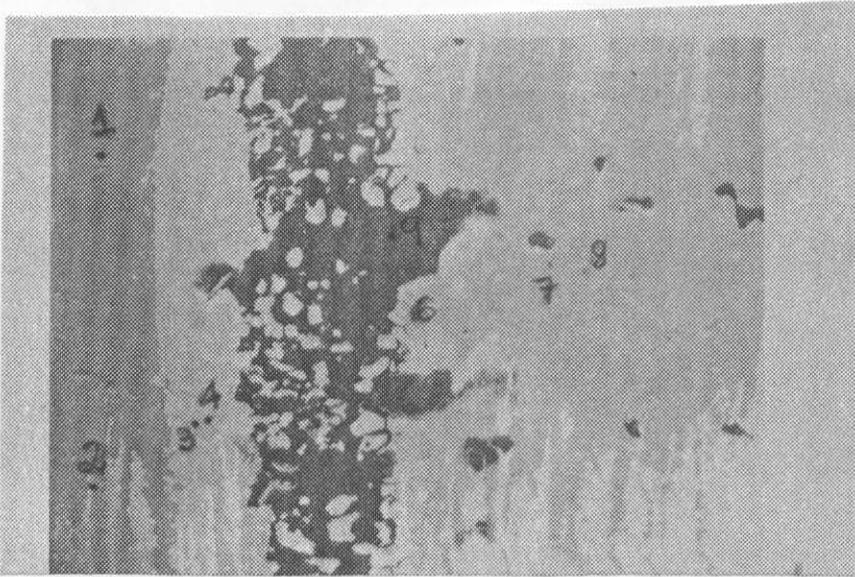


Figura 19 - Sistema WC-Ti - 1250°C/81 h -SEM-500 X

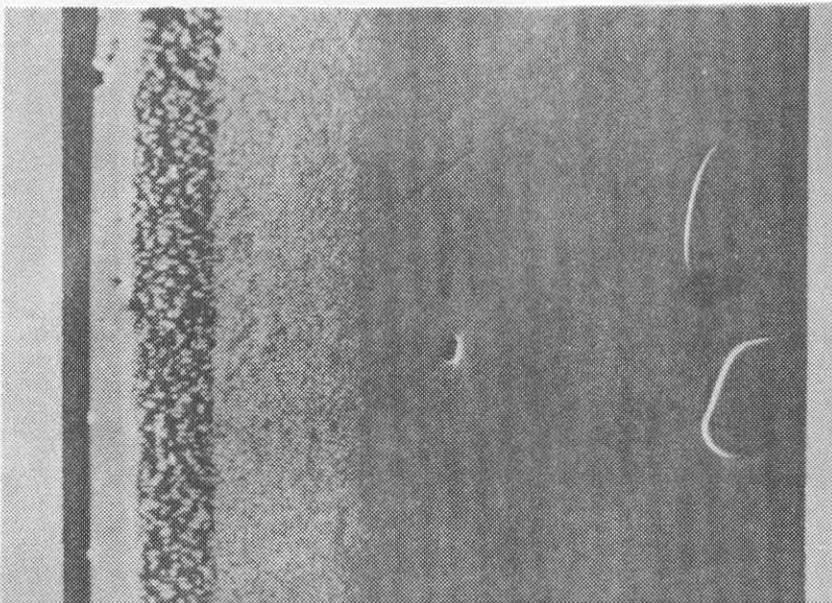
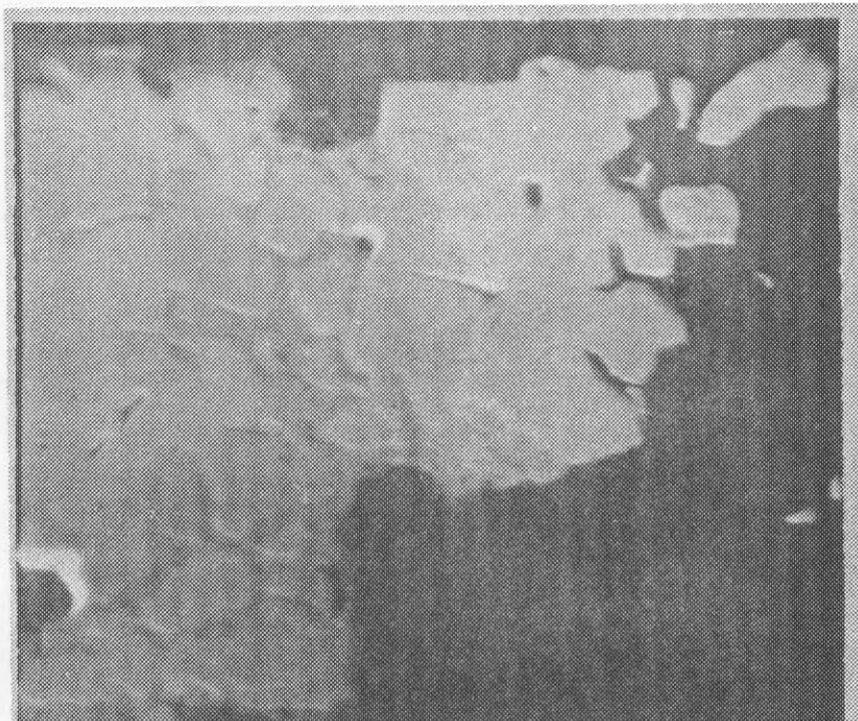
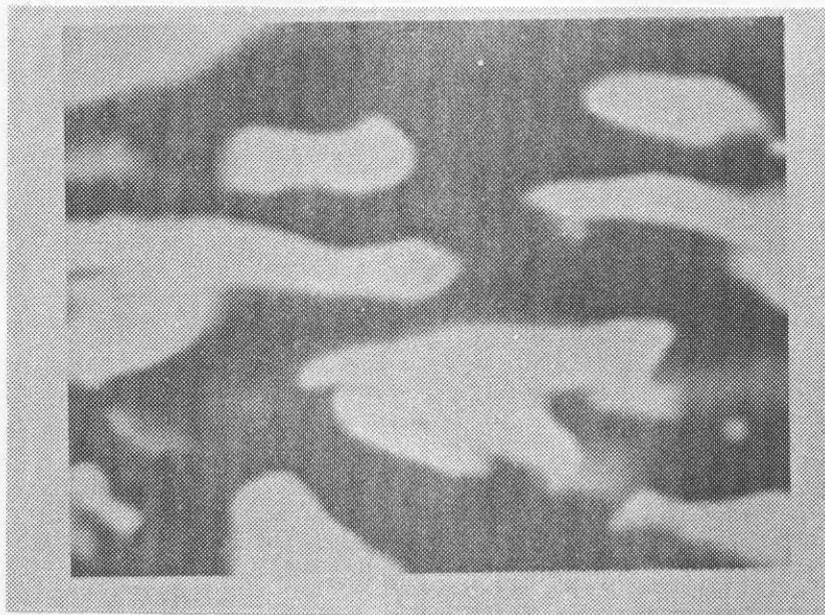


Figura 20 - Sistema WC-Ti - 1150°C/49 h -SEM-400 X



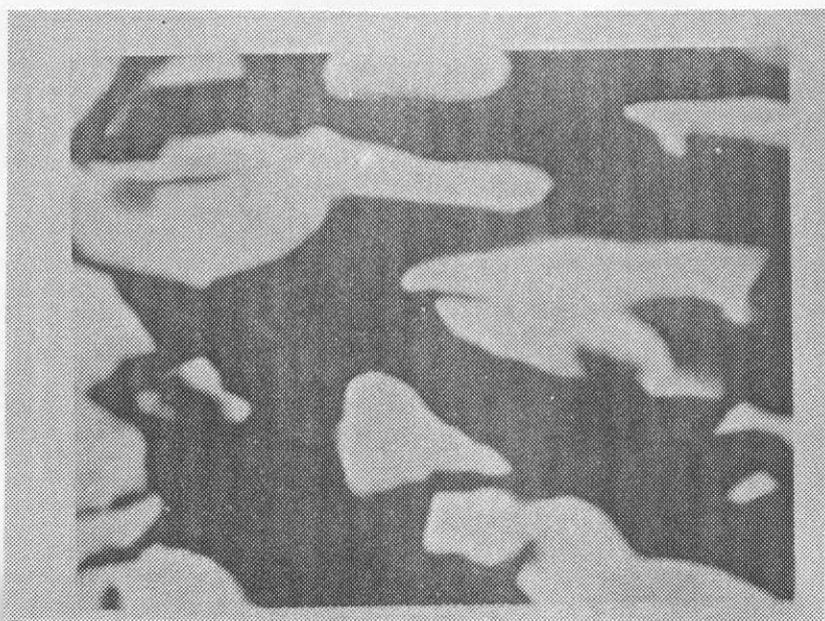
10  $\mu\text{m}$

Figura 21 - Sistema WC-Ti - 1250°C/81 h -SEM-2000 X



5  $\mu\text{m}$

Figura 22 - Sistema WC-Ti - 1100°C/25 h -SEM-10.000 X



5  $\mu\text{m}$

Figura 23 - Sistema WC-Ti - 1100°C/25 h -SEM-10.000 X

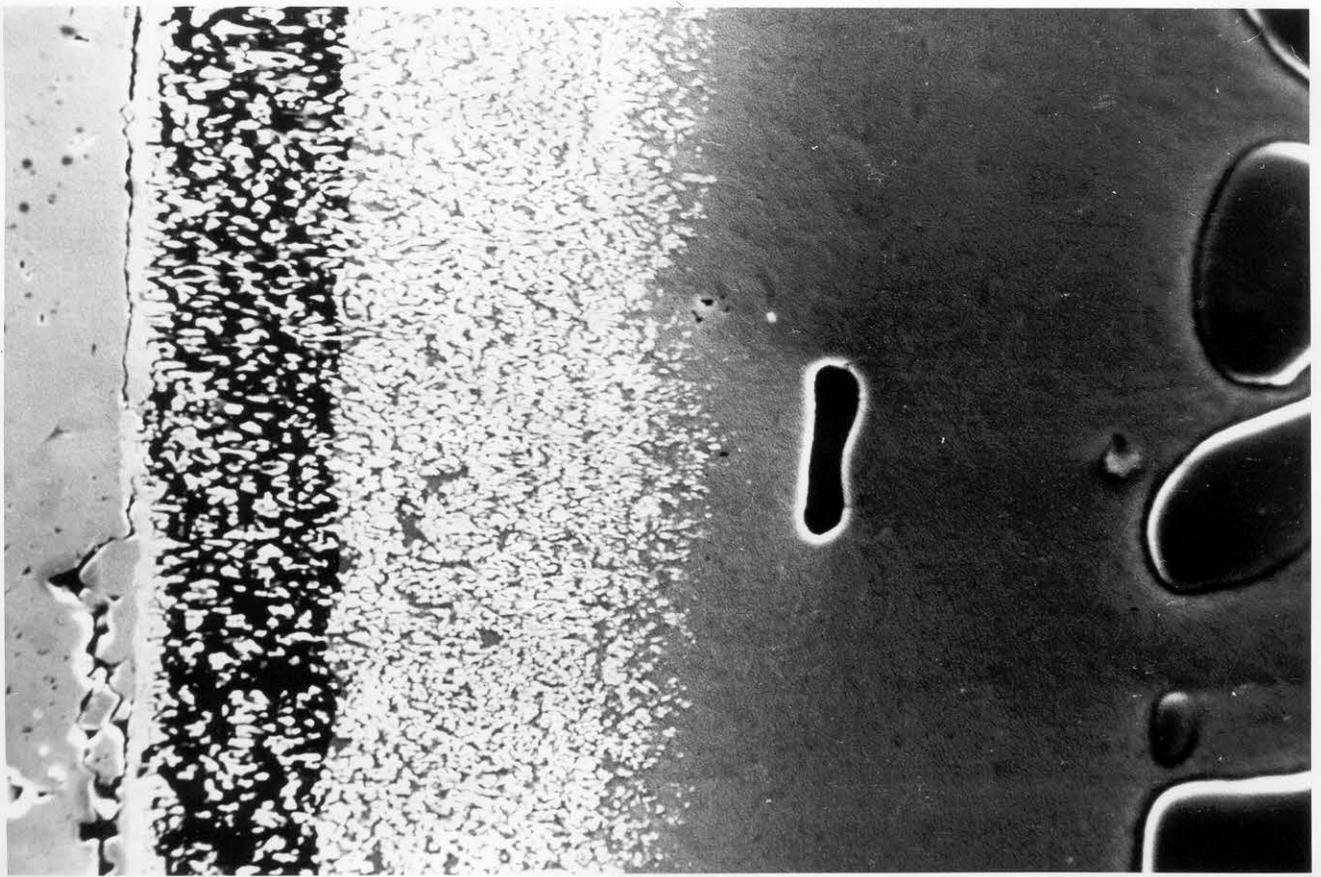


Figura 24 - Sistema WC-Ti - 1100°C/36 h -SEM-1250 X  
|-----| 20 μm

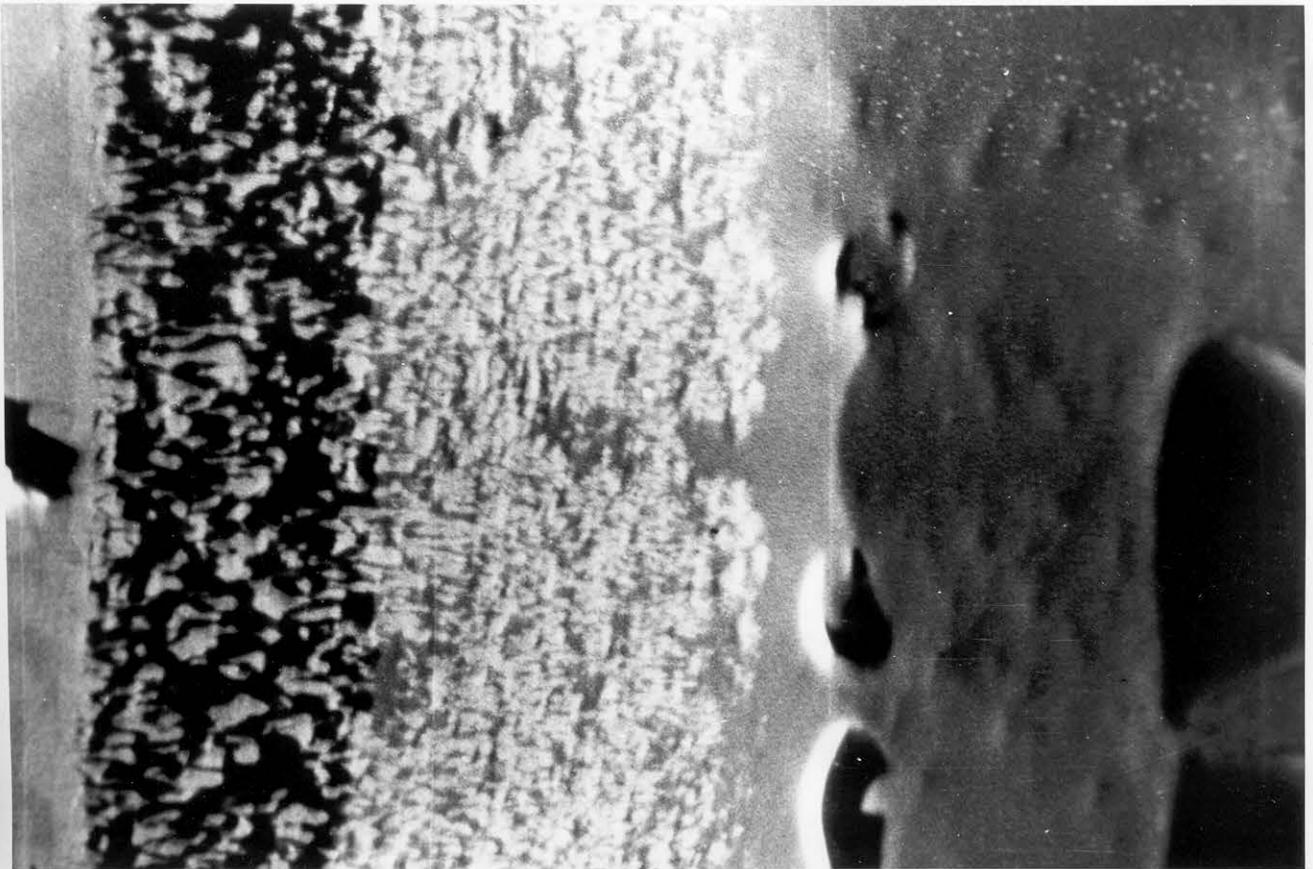


Figura 25 - Sistema WC-Ti - 1150°C/9 h -SEM-1200 X  
|-----| 20 μm

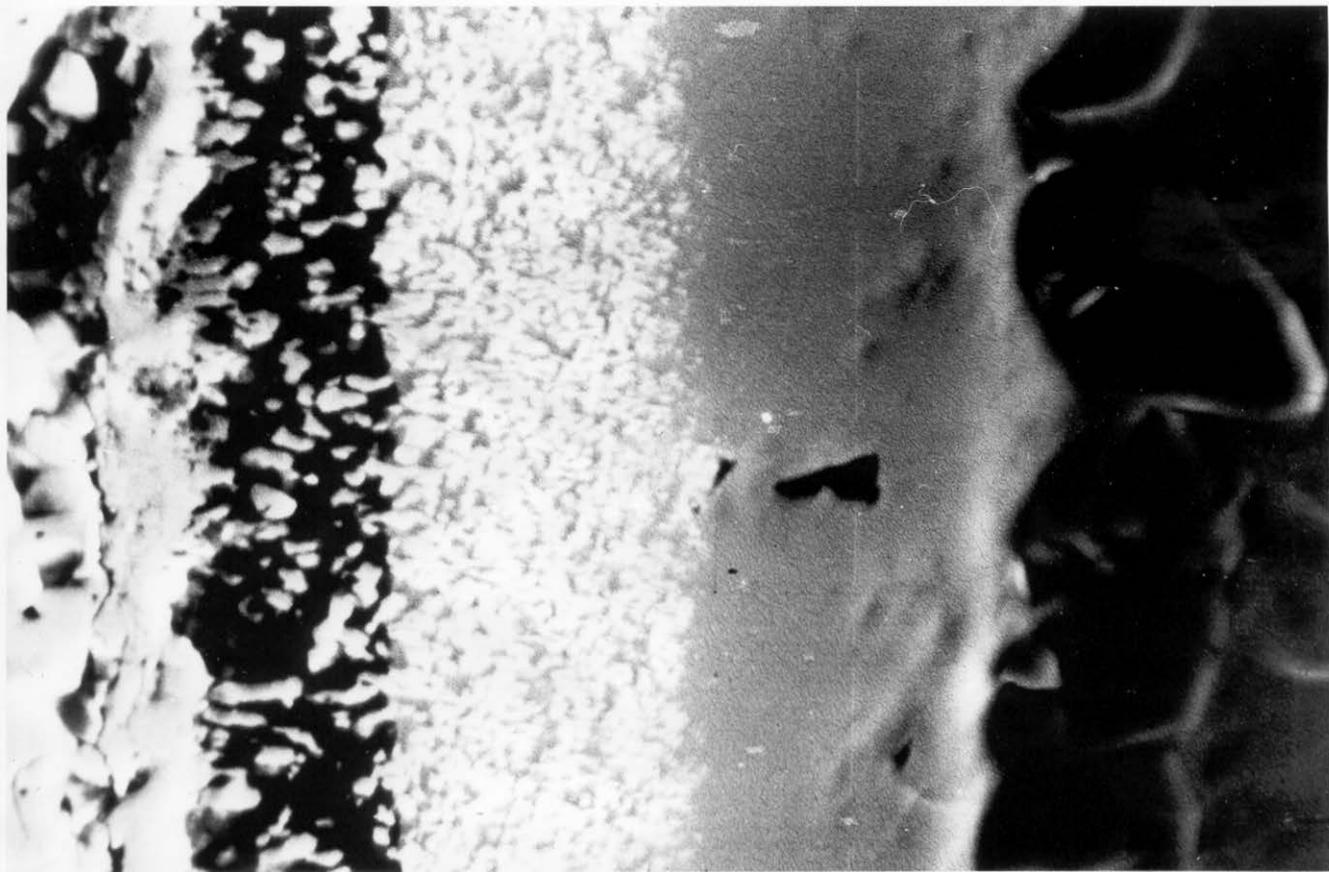


Figura 26 - Sistema WC-Ti - 1200°C/4 h -1200 X  
 ─────────── 20 μm

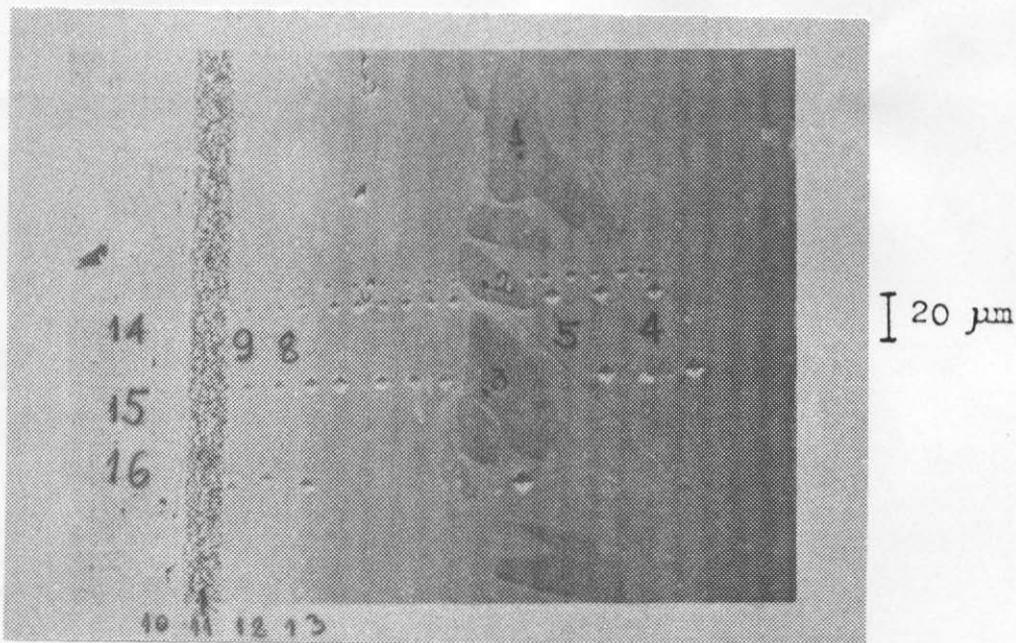


Figura 27 - Sistema WC-Ti - 1100°C/36 h -SEM-300 X

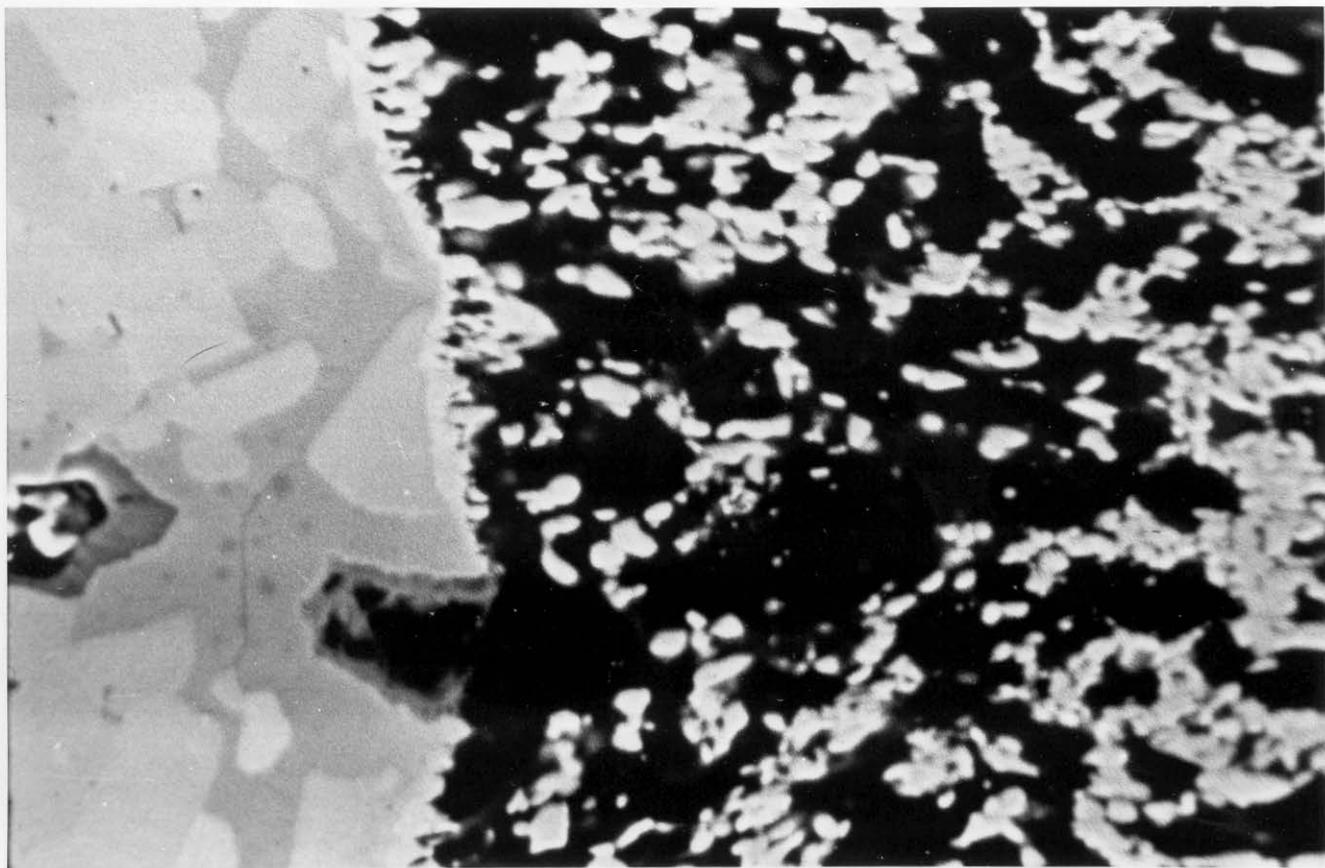


Figura 28 - Sistema WC-Ti - 1400°C/1 h -SEM-2160 X

————— 10  $\mu$ m

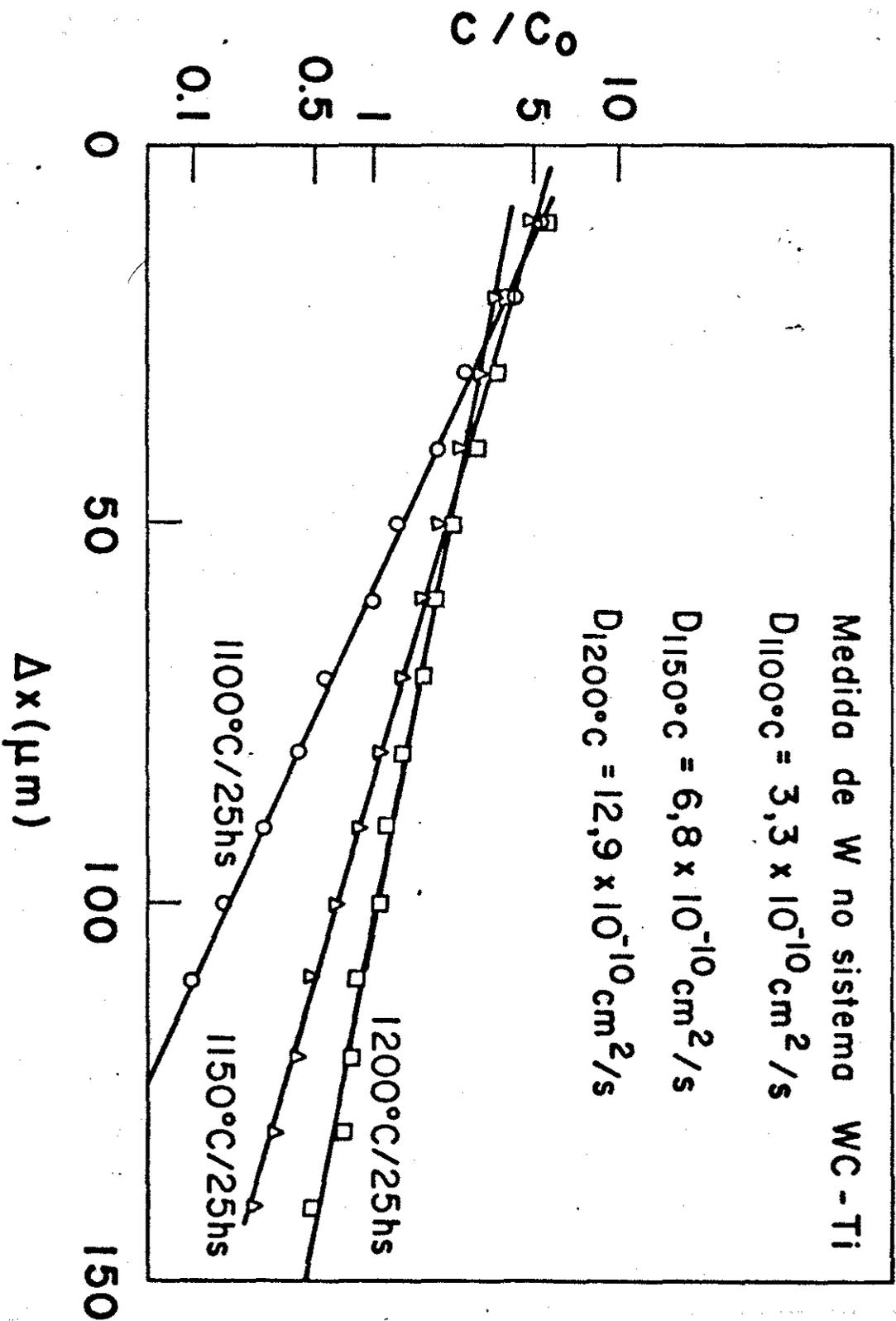


Figura 29 - Determinação do coeficiente de Difusão do sistema WC-Ti a partir da região III

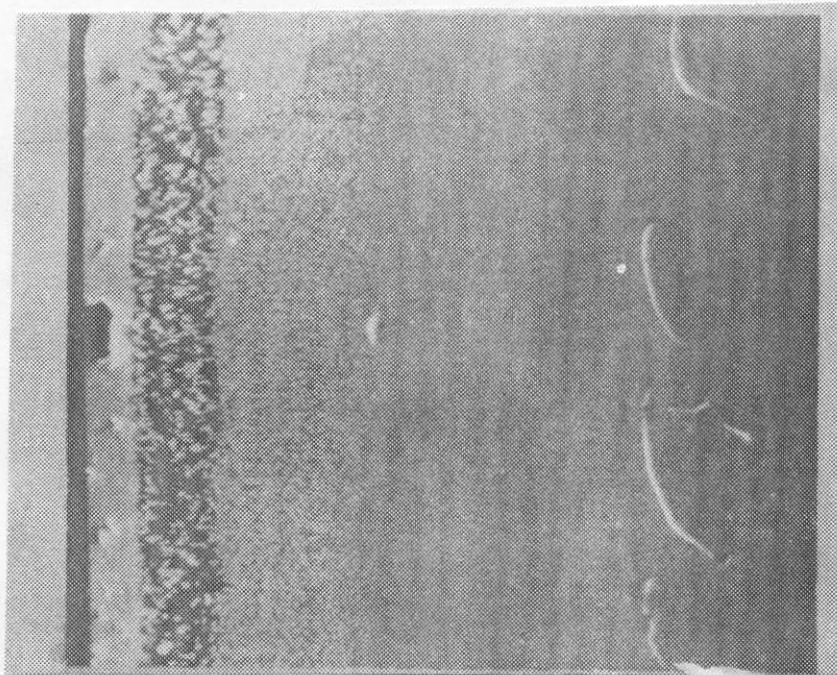


Figura 30 - Sistema WC-Ti - 1150°C/25 h -SEM-600 X

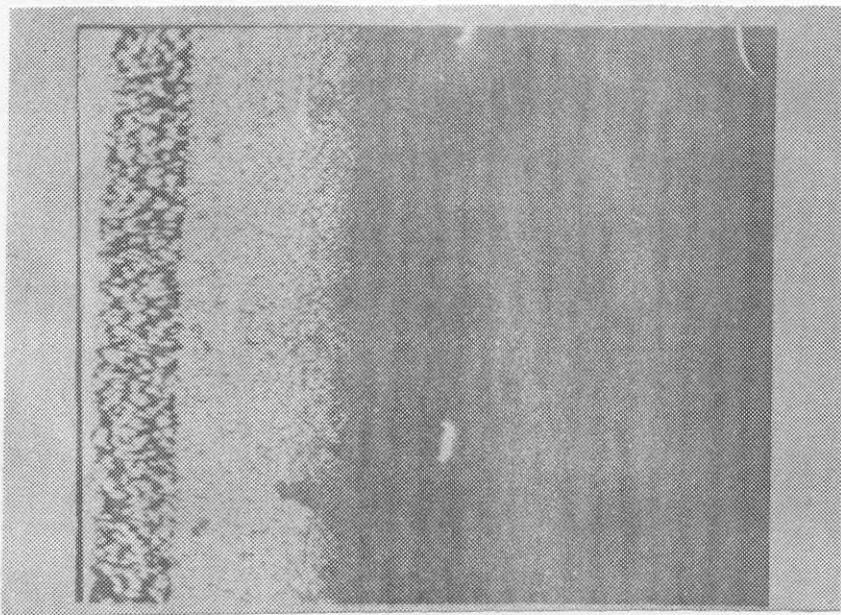


Figura 31 - Sistema WC-Ti - 1150°C/36 h -SEM-400 X

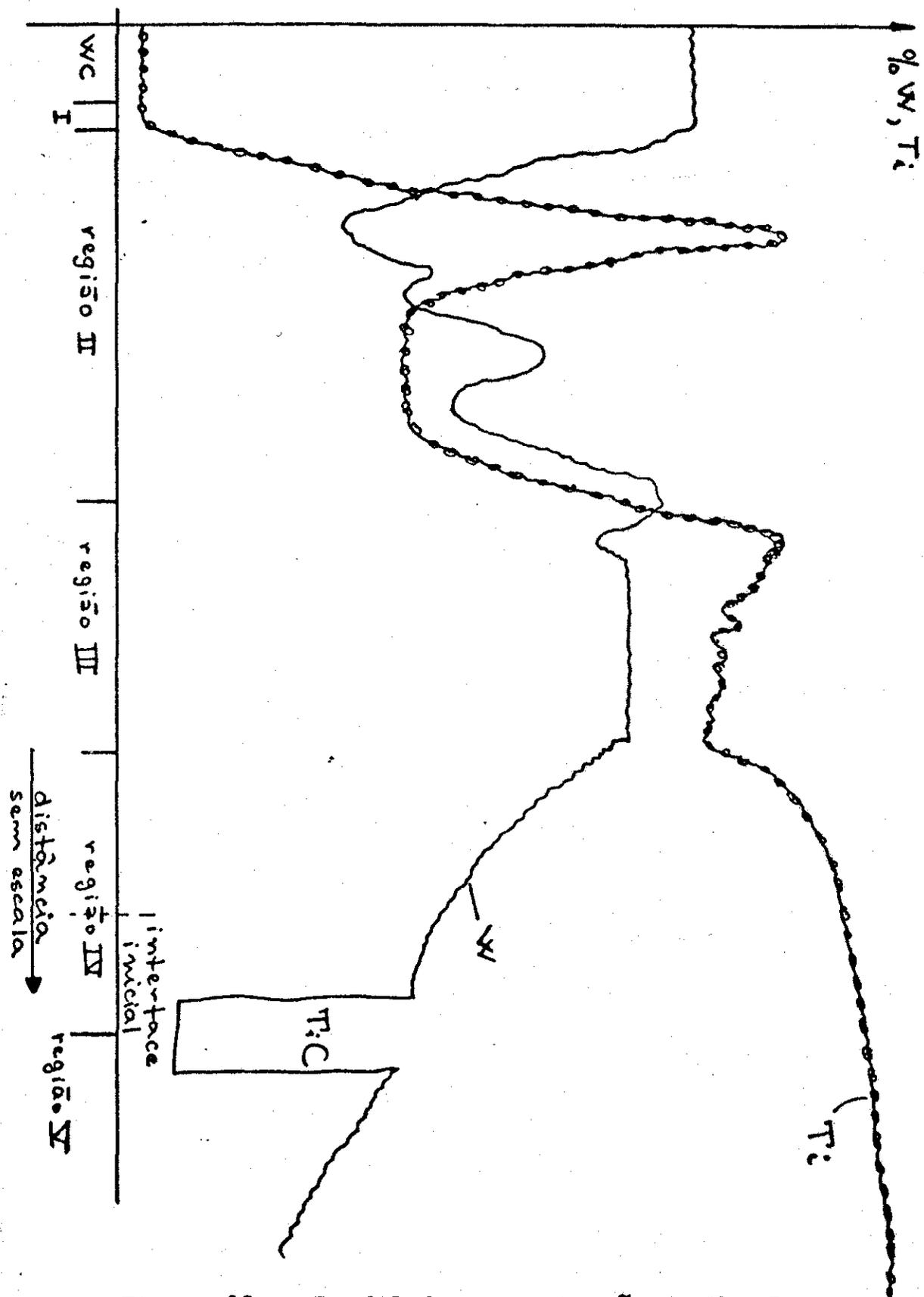


Figura 32 - Perfil de concentração de W e Ti no sistema WC-Ti obtido com a Microsonda Eletrônica.

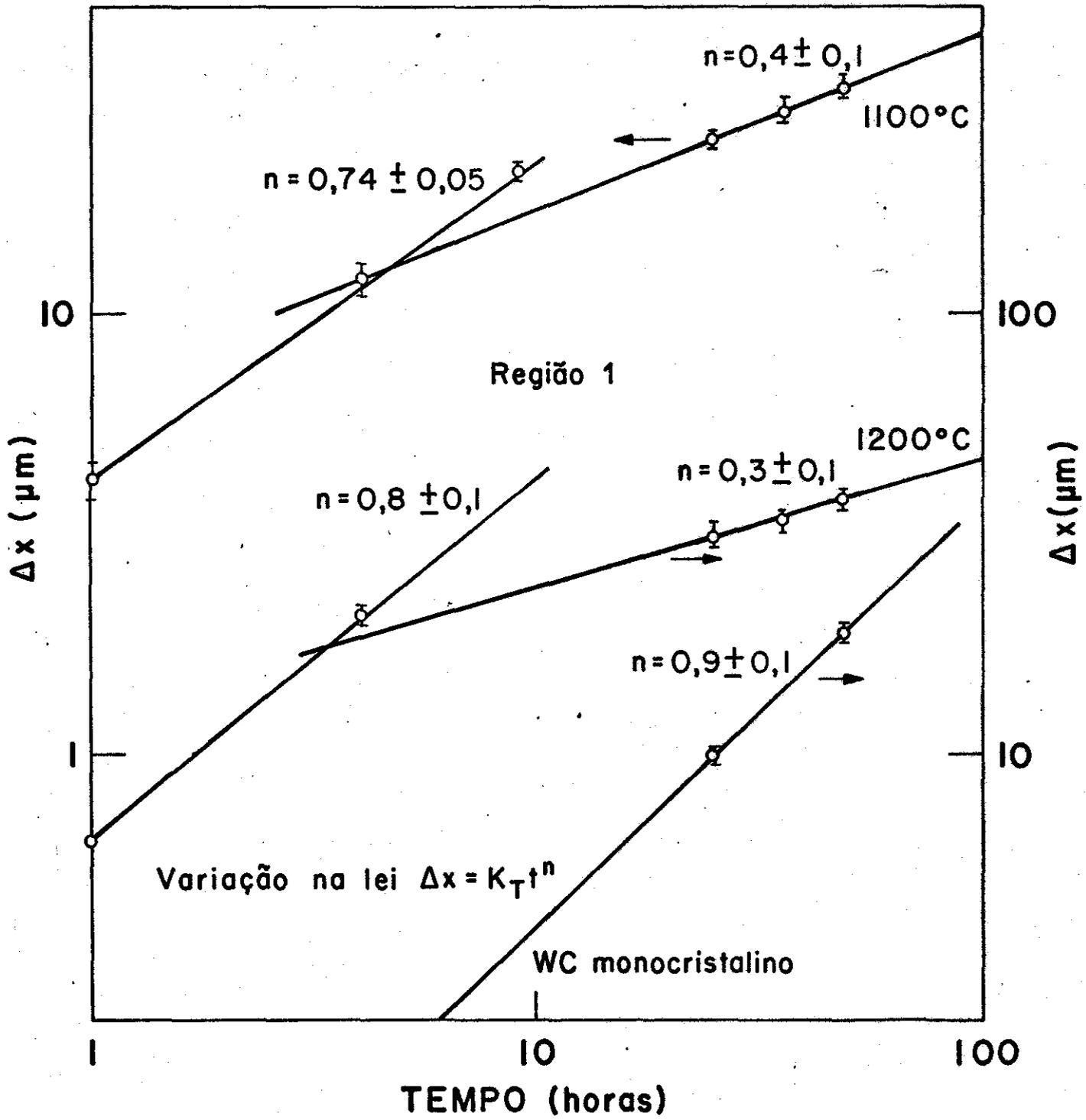


Figura 33 - Determinação da variação da lei do tempo para o sistema WC-Ti na região 1

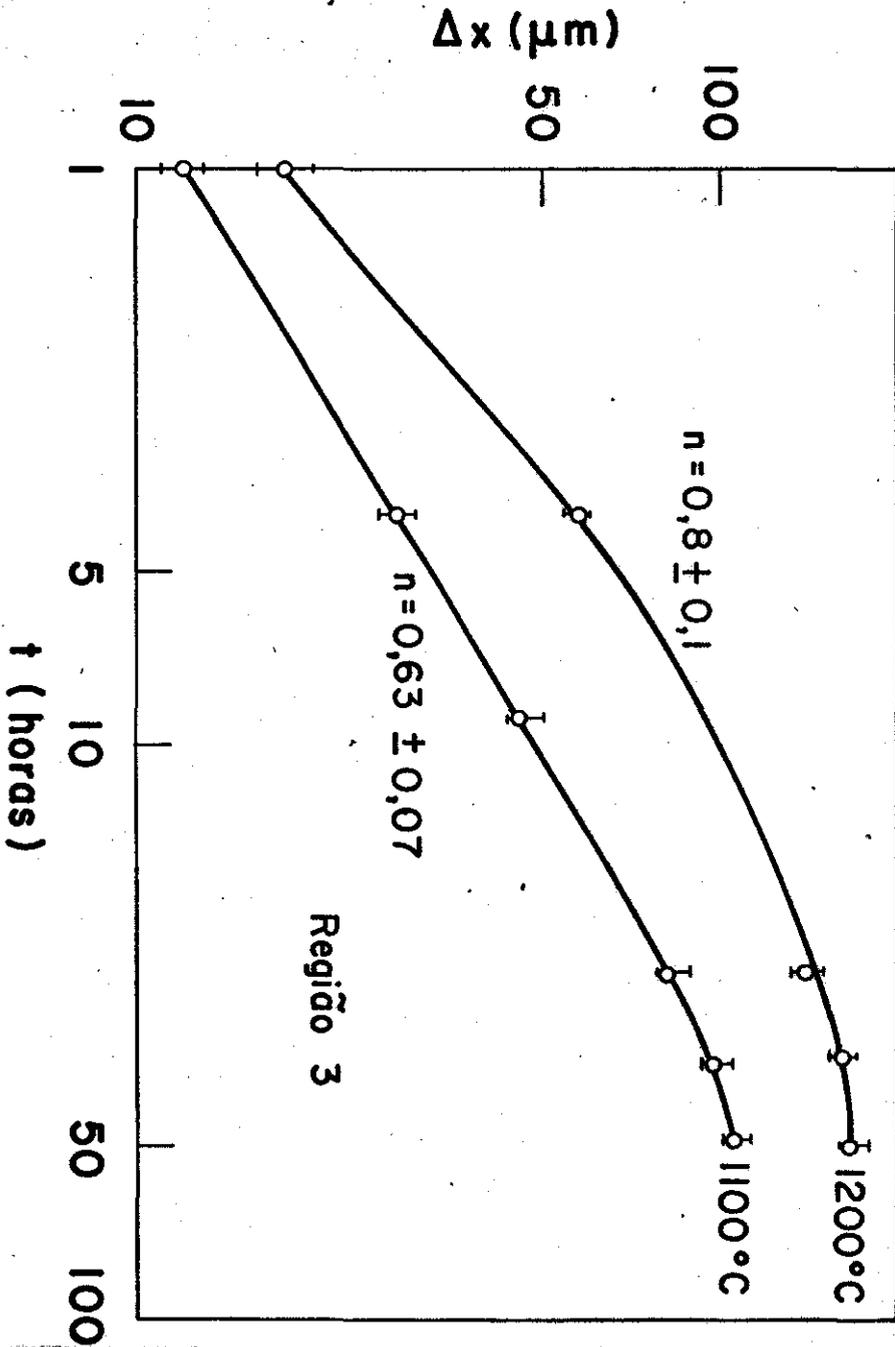


Figura 34 - Determinação da variação da lei do tempo para o sistema WC-Ti na região 3

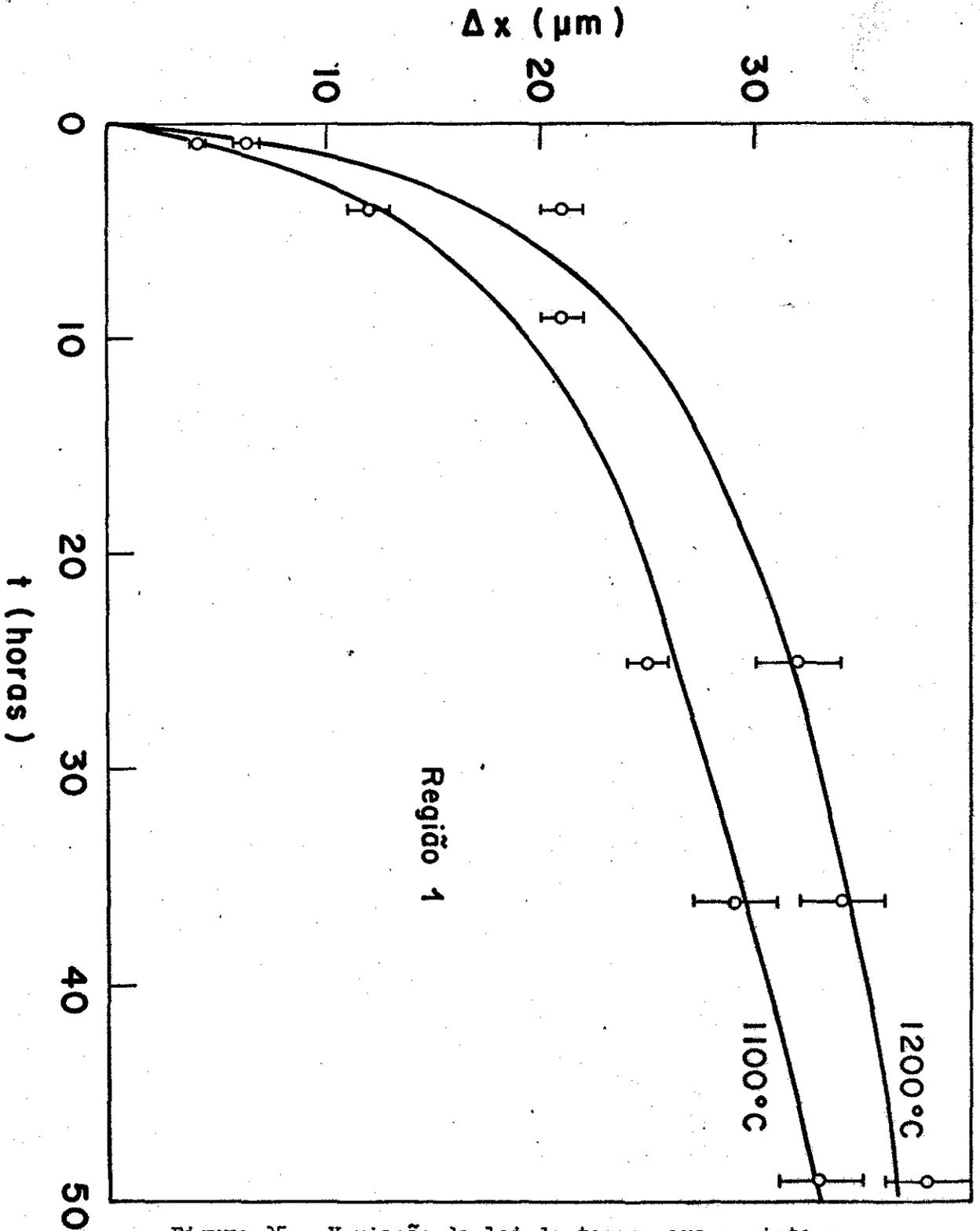


Figura 35 - Variação da lei do tempo para o sistema WC-Ti na região 1

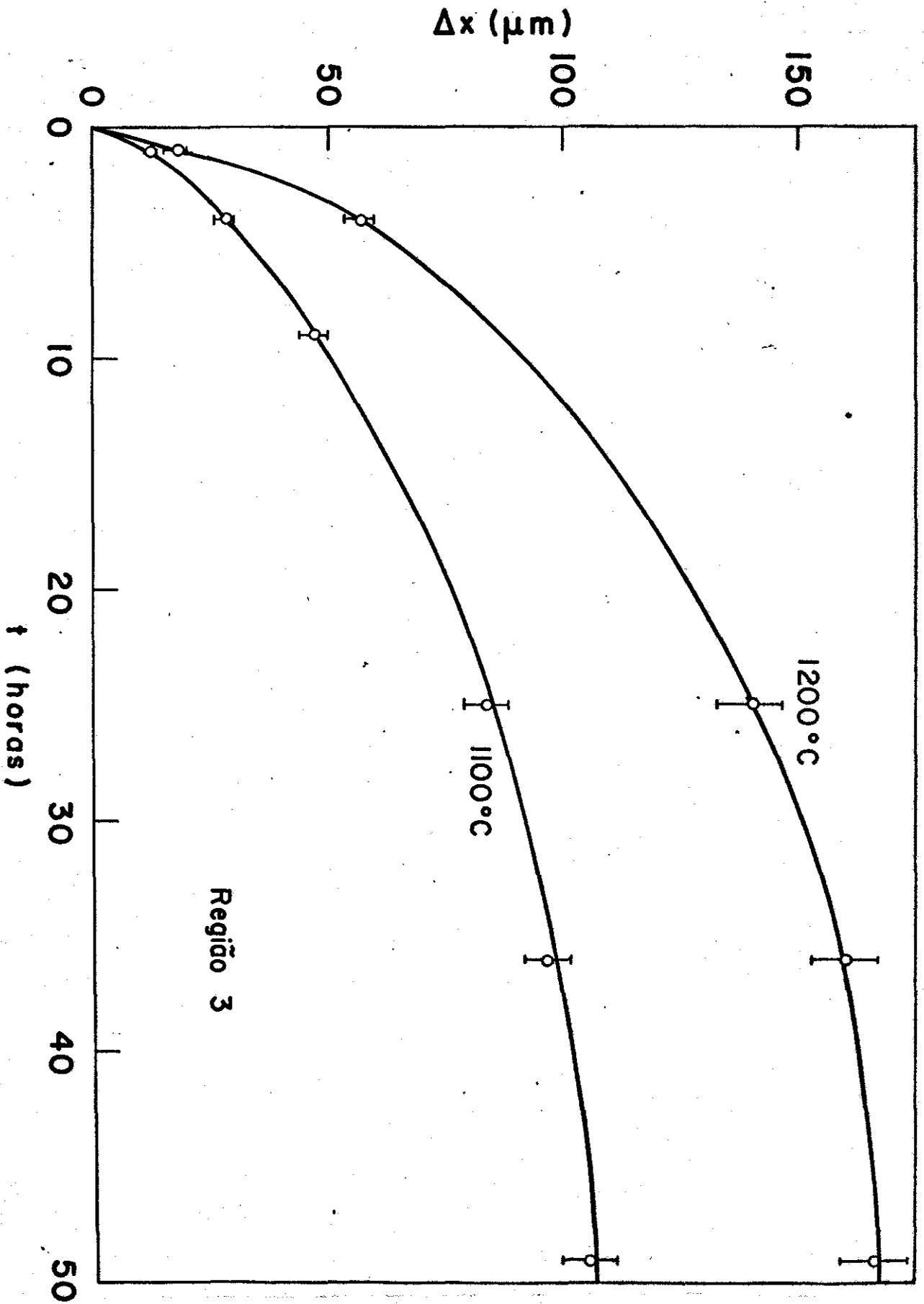
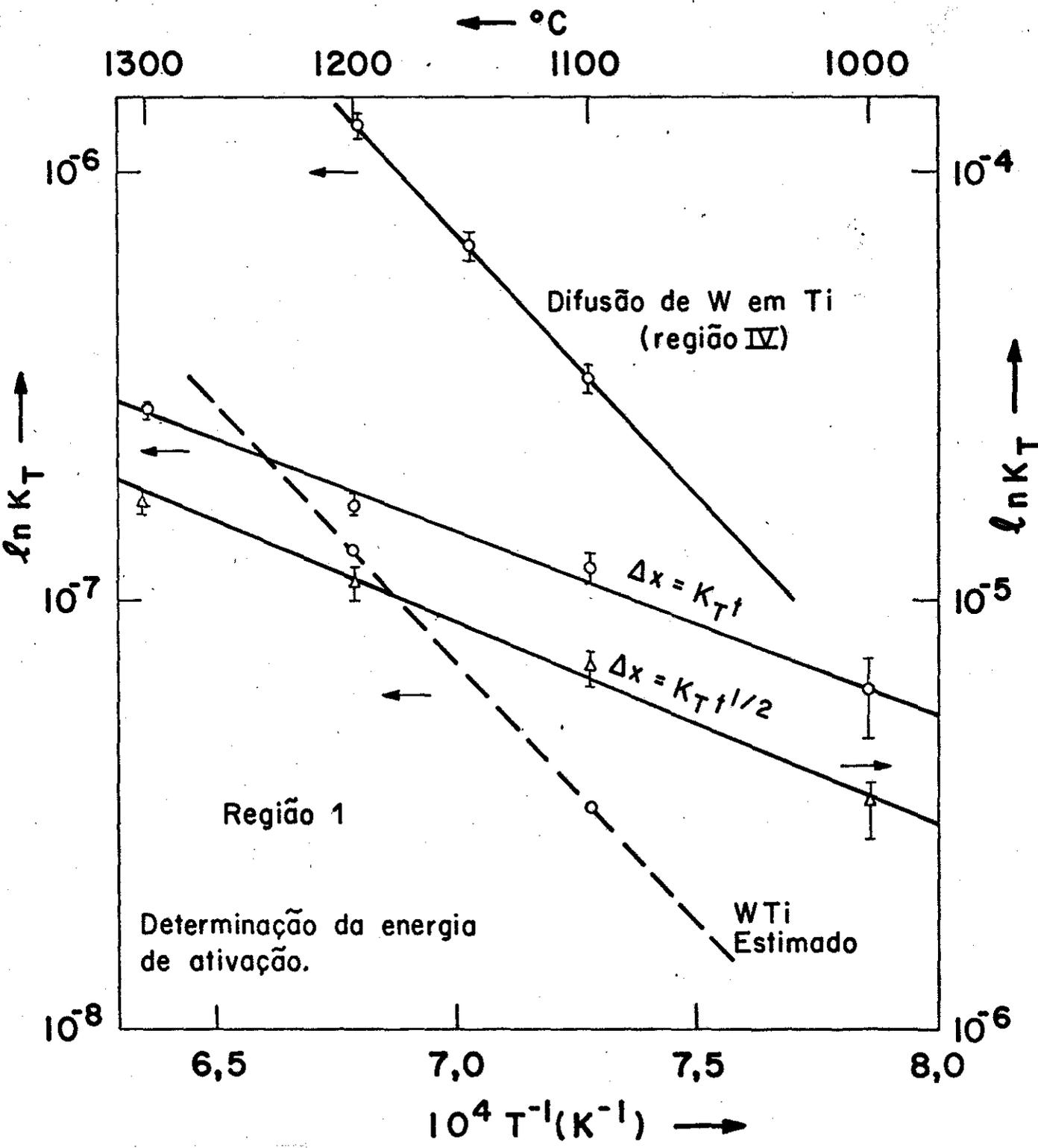


Figura 36 - Variação da lei do tempo para o sistema WC-Ti na região 3



**Figura 37 -** Determinação da energia de ativação do sistema WC-Ti para a região 1

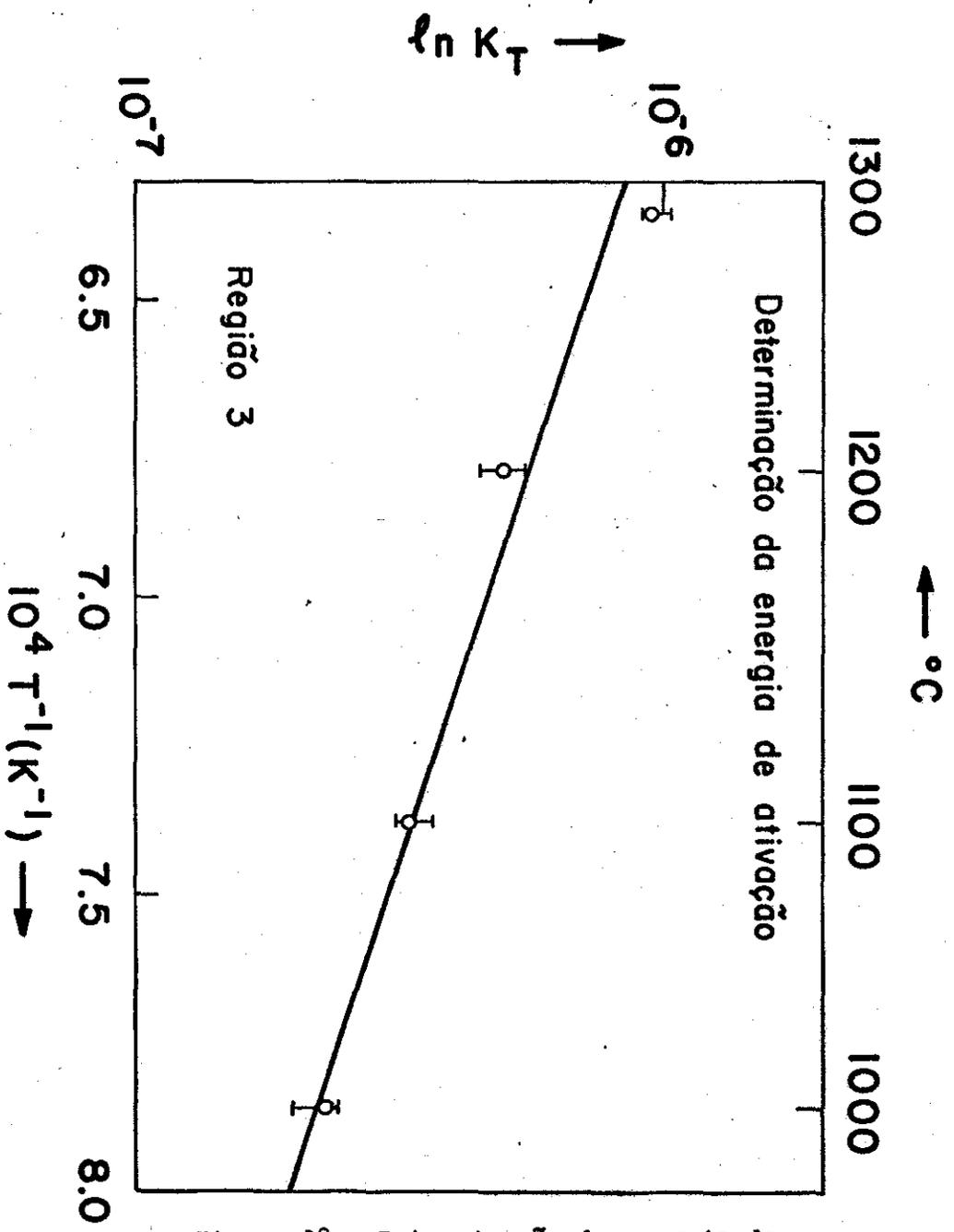


Figura 38 - Determinação da energia de ativação do sistema WC-Ti para a região 3

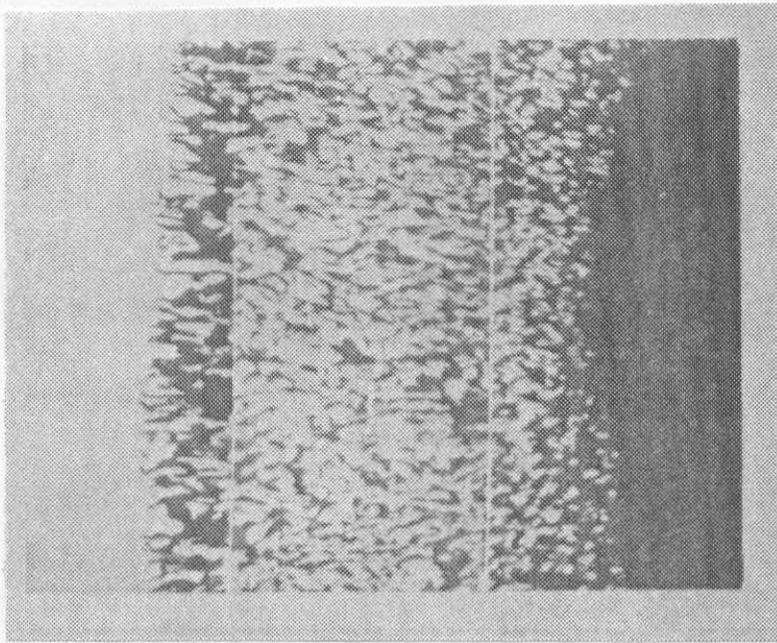


Figura 39 - Sistema Ti-WC monocristalino -1100°C/25 h  
SEM-1200 X

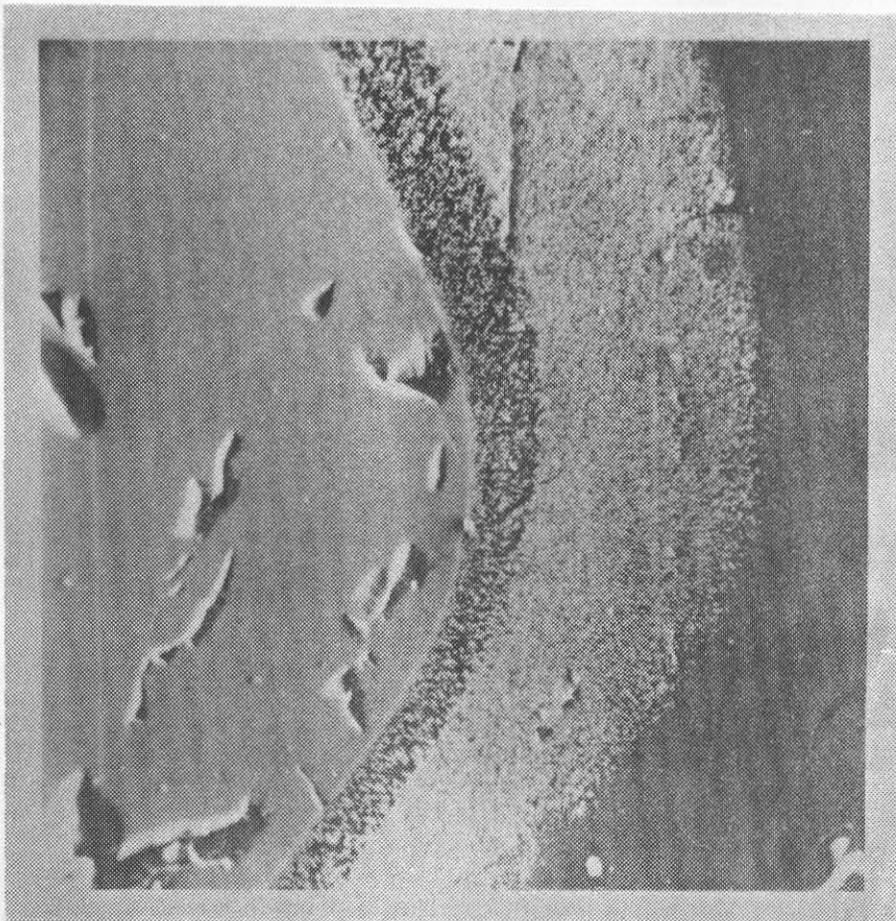


Figura 40 - Sistema Ti-WC monocristalino -1100°C/49 h  
SEM-400 X

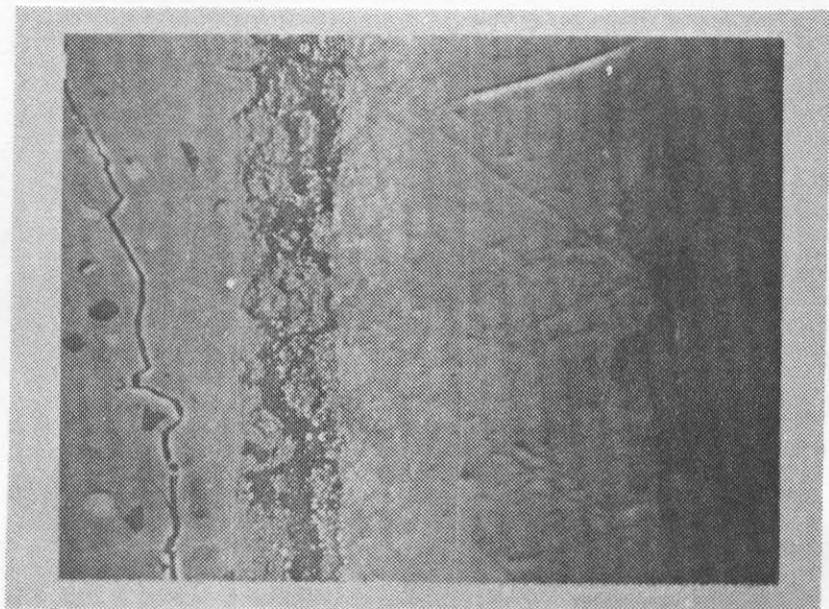


Figura 41 - Sistema (W,Ti)C-Ti - 1100°C/25 h-SEM-1000 X

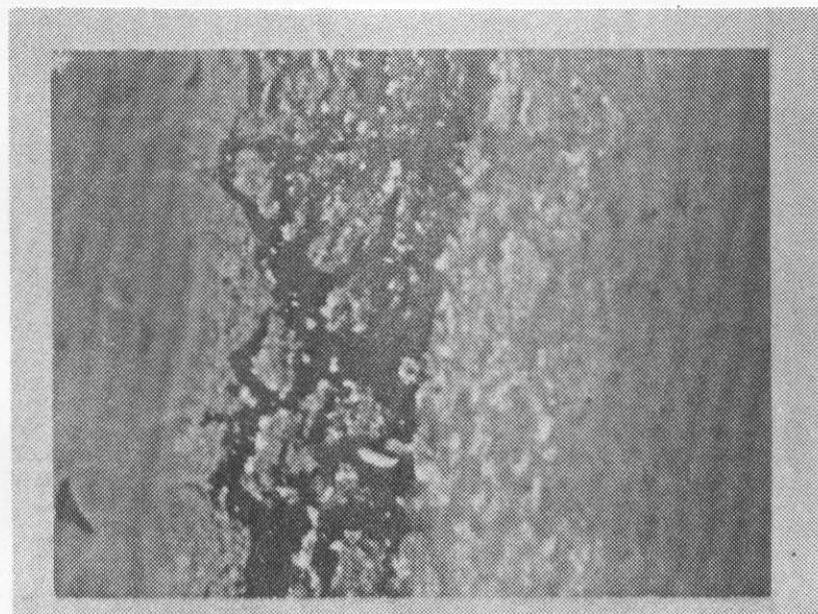
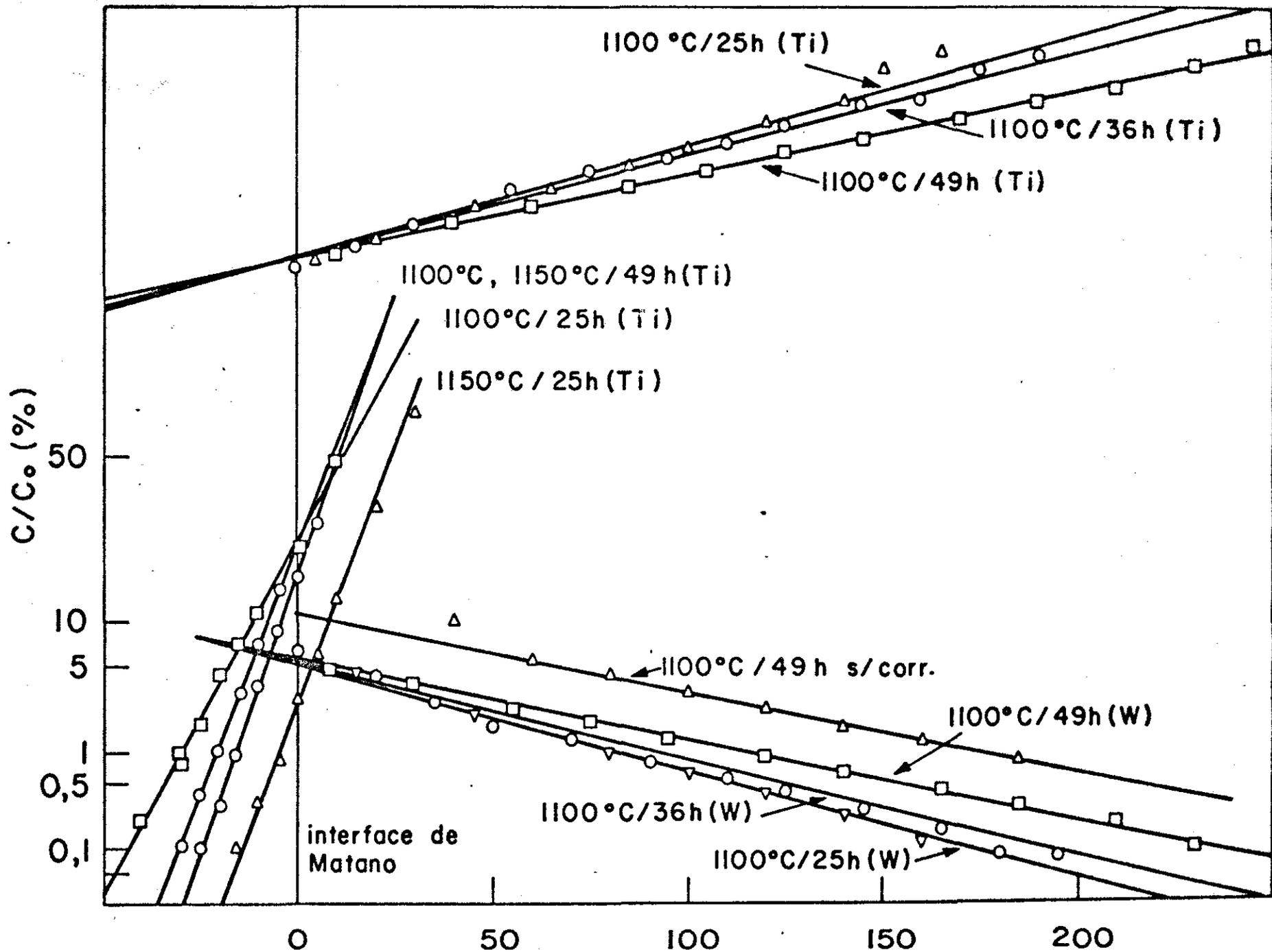


Figura 42 - Sistema (W,Ti)C-Ti - 1100/25 h-SEM-2000 X



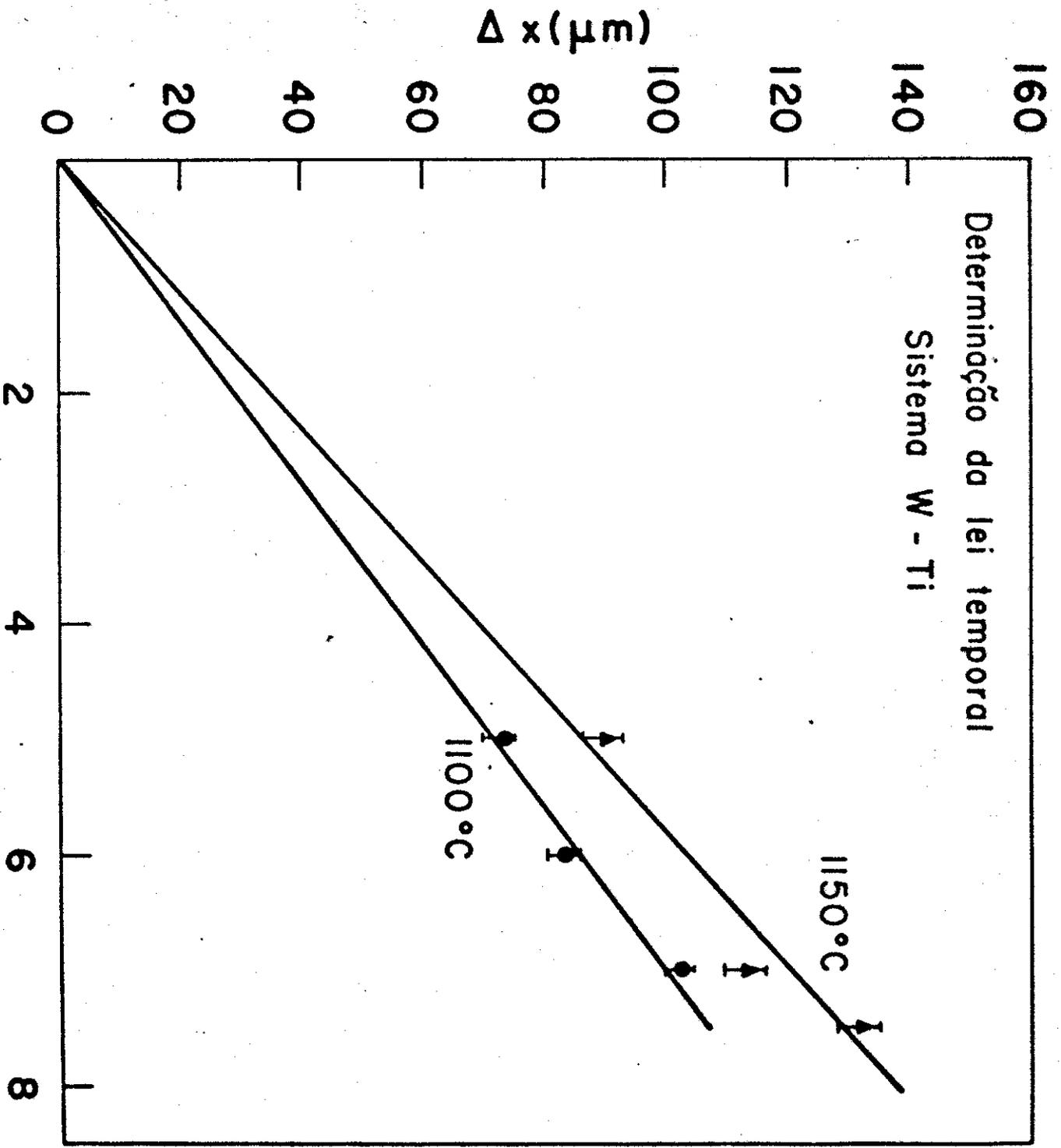


Figura 44 - Determinação da lei do tempo para o sistema W-Ti puros

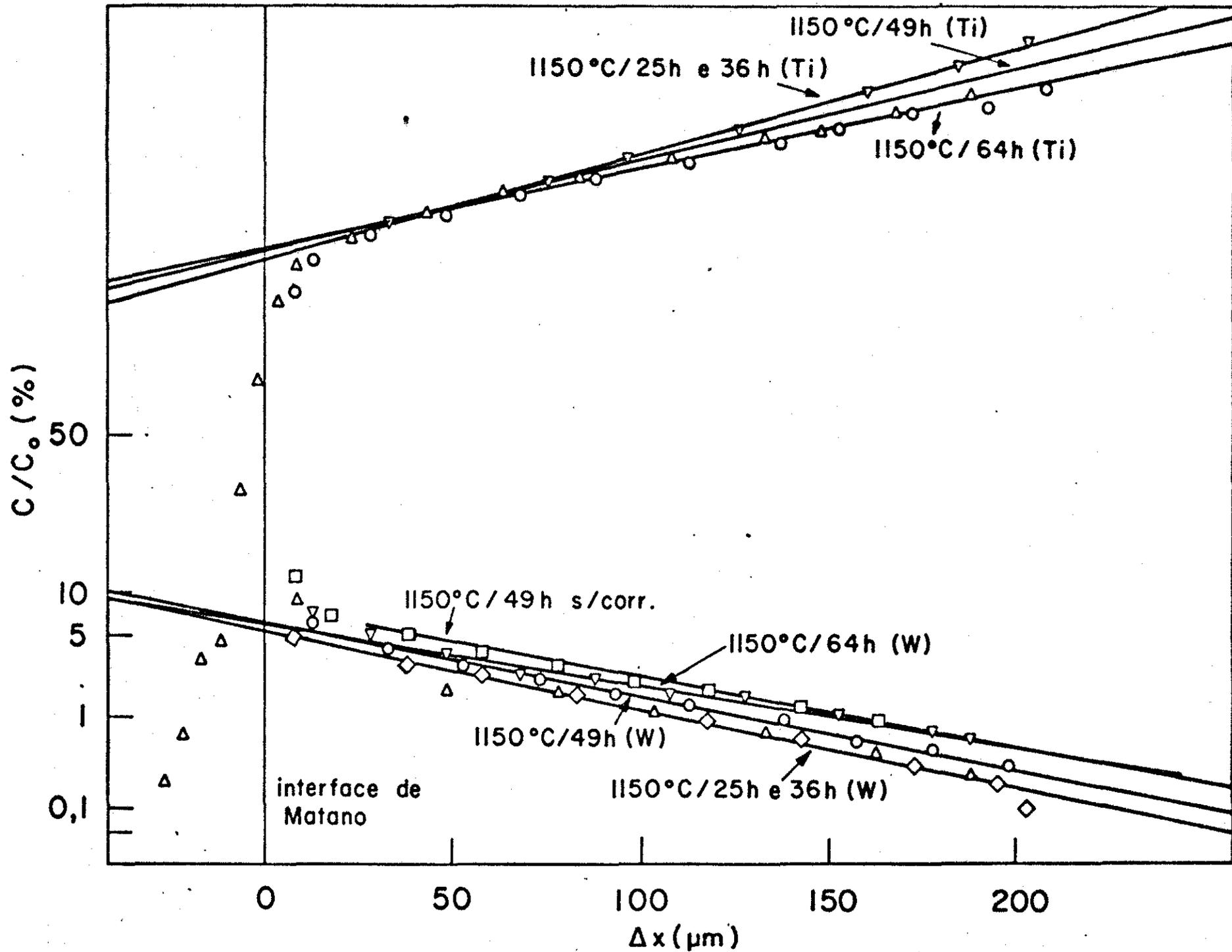


Figura 45 - Curvas de difusão (método de Hall) para o sistema W-Ti puros

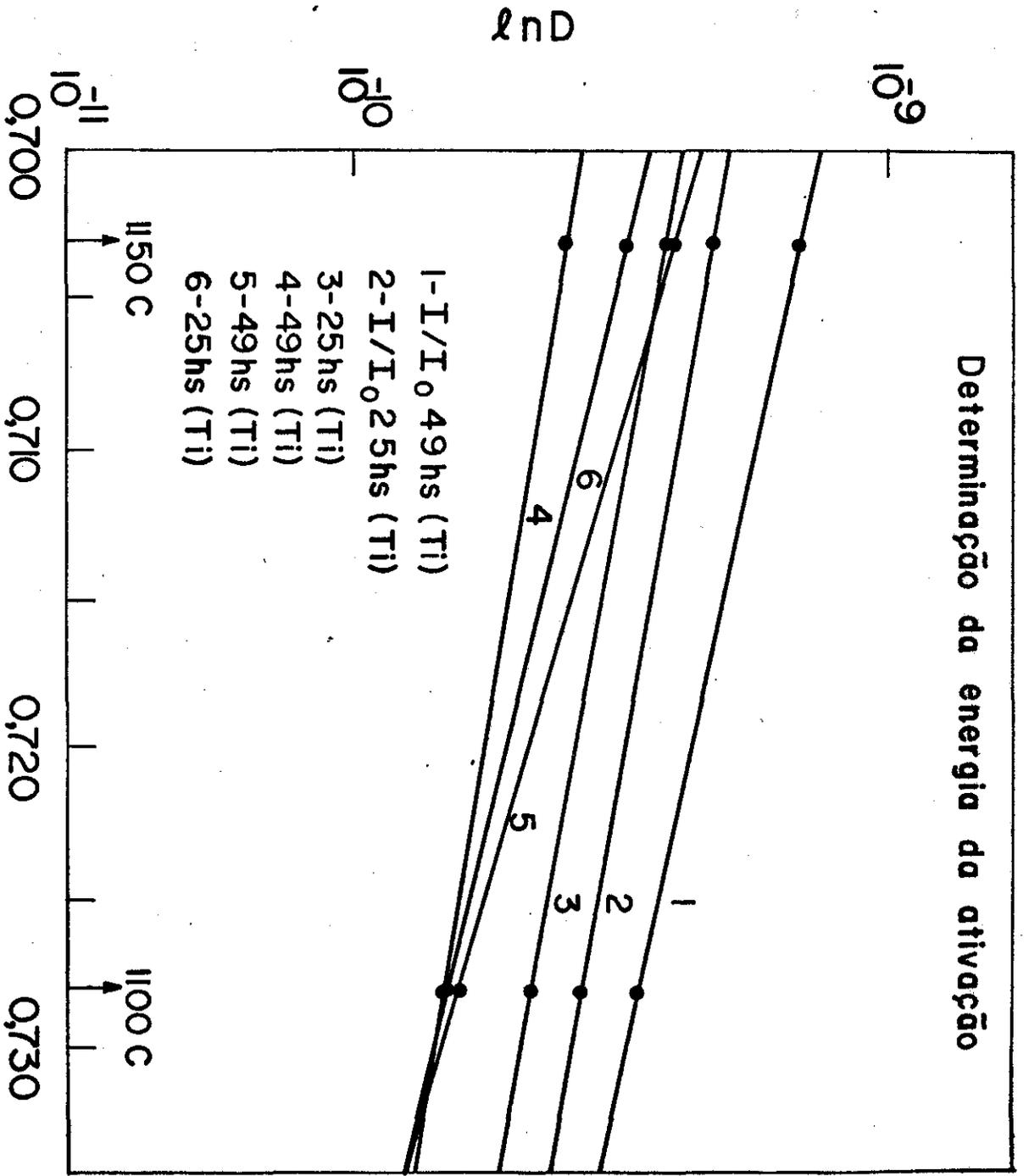
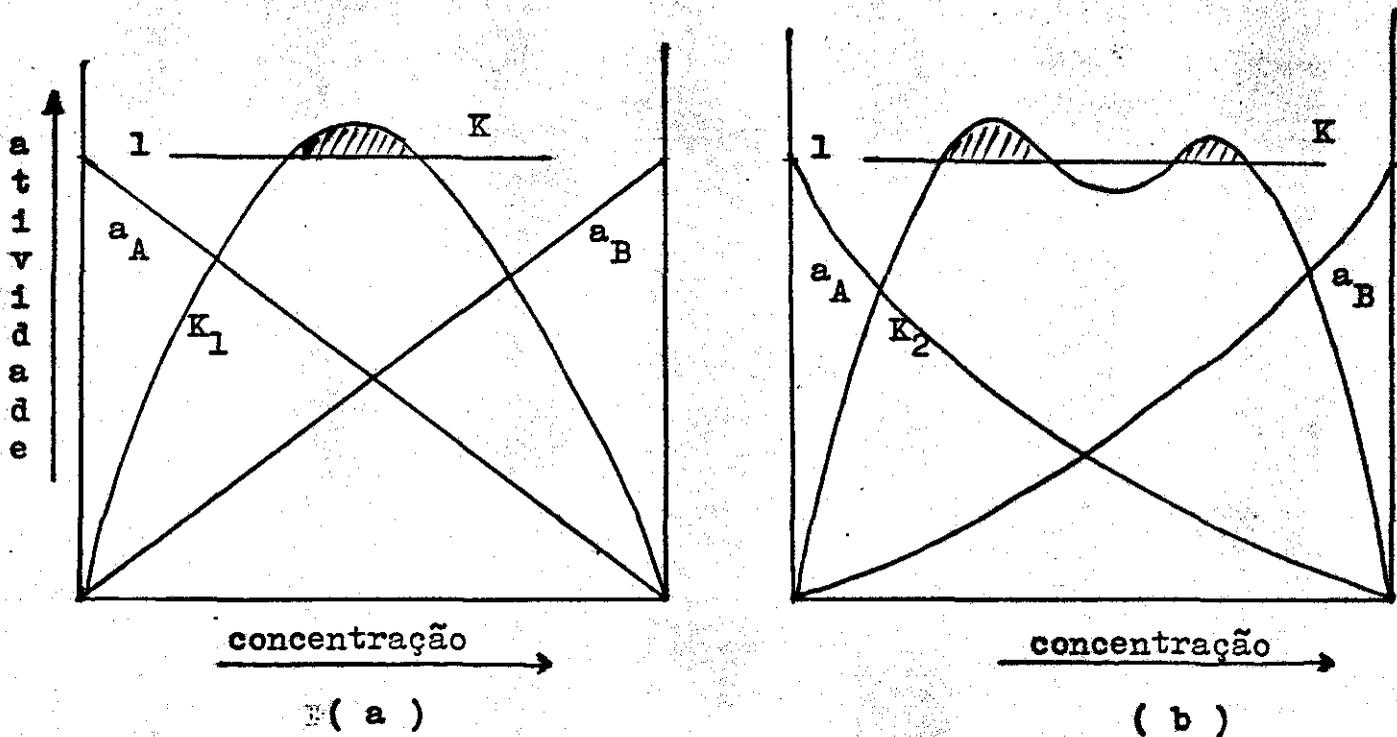


Figura 46 - Determinação da energia de ativação para o sistema W-Ti puros



( a ) ( b )  
Figura 47 - Diagrama de atividade - (a) lei linear  
 (b) lei parabólica

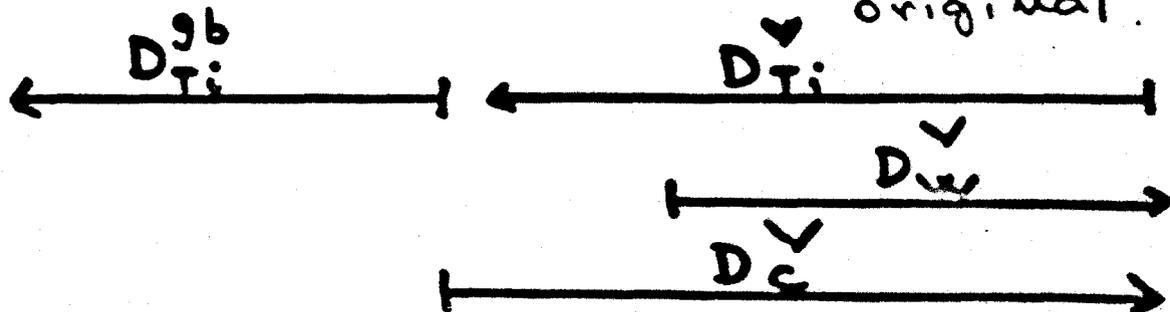
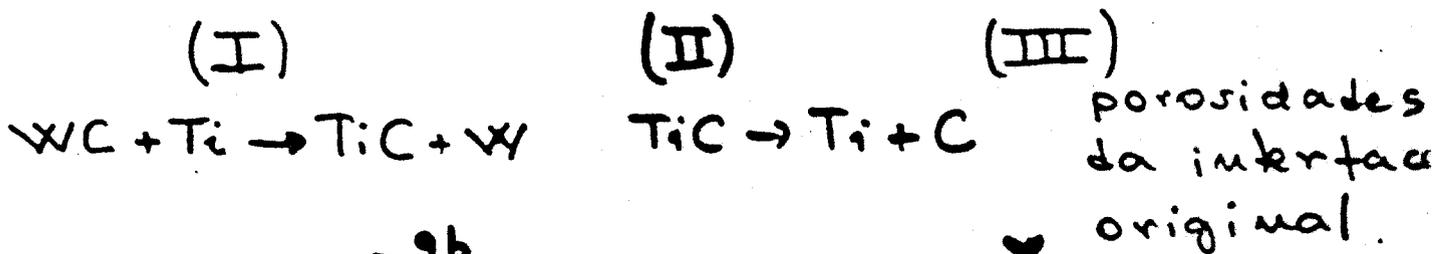
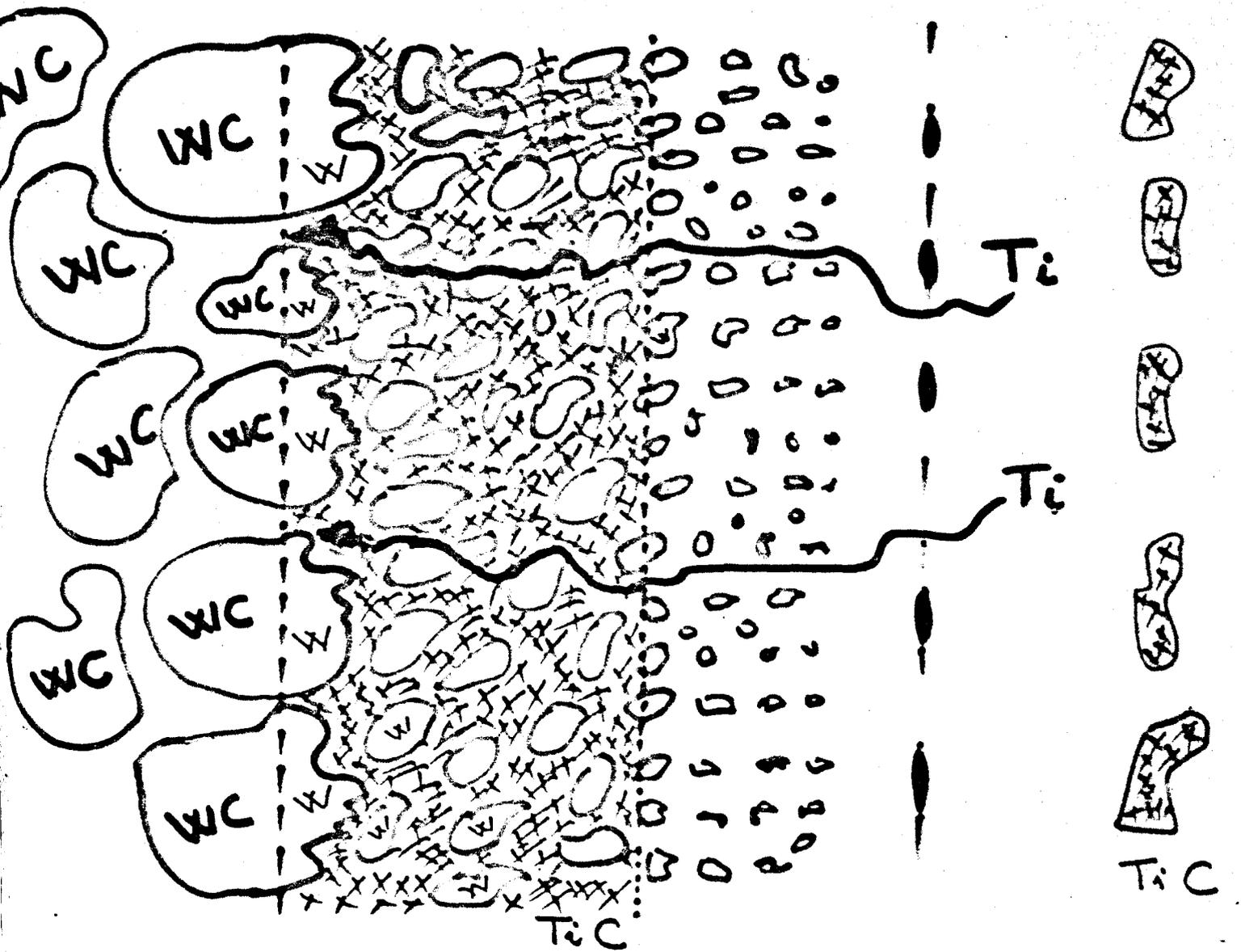


Figura 48 - Esquema dos processos que ocorrem na região total do sistema WC-Ti

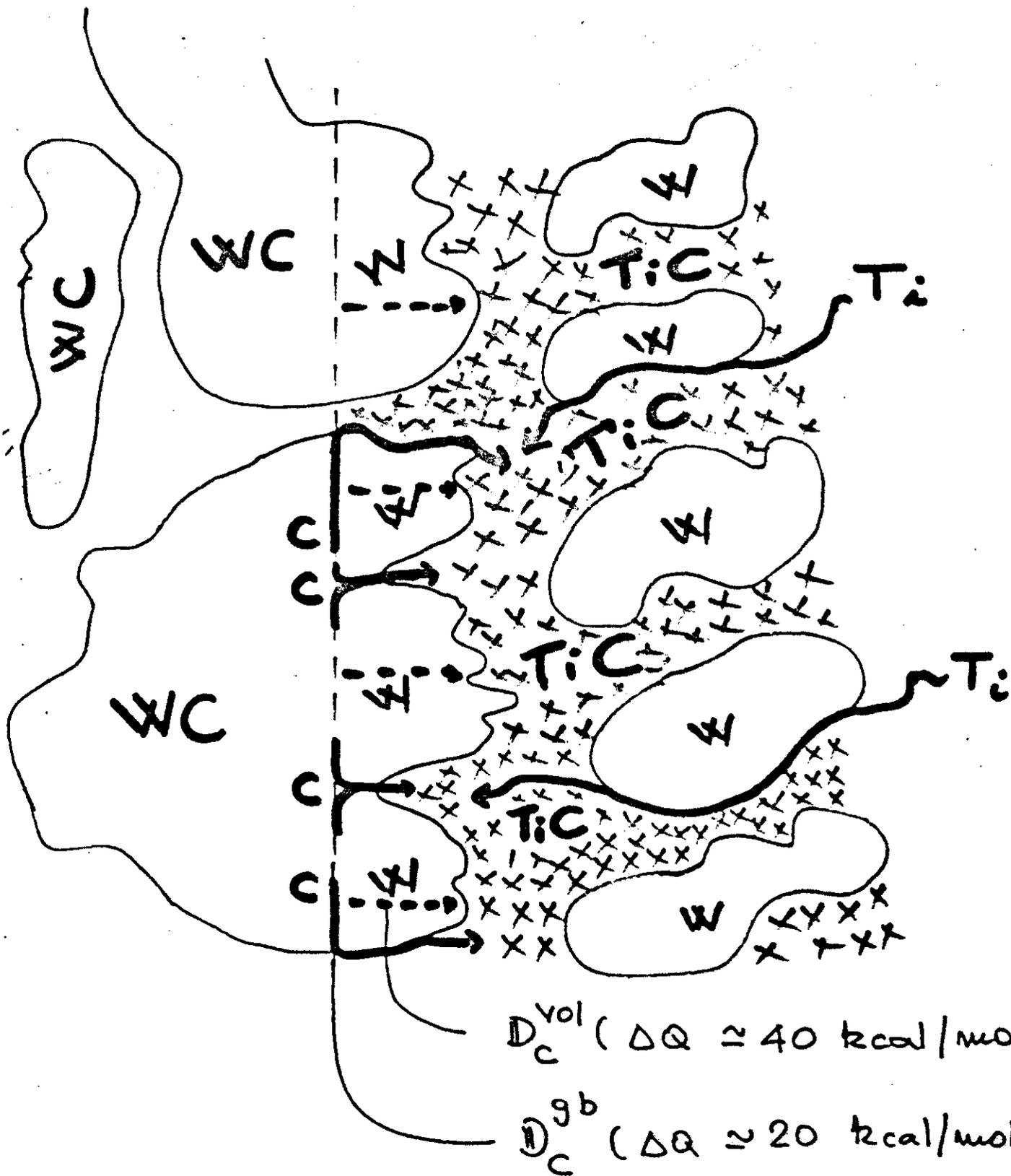


Figura 49 - Esquema do processo que ocorre na interface de reação do sistema WC-Ti