Universidade Federal do Espírito Santo Centro de Ciências Exatas Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação de Mestrado

ANGELITA ALVES TEIXEIRA

Fusão e Solidificação de Pb e Zn Nanoestruturados Processados

Mecanicamente

VITÓRIA

2005

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ANGELITA ALVES TEIXEIRA

Fusão e Solidificação de Pb e Zn Nanoestruturados Processados Mecanicamente

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Ciências em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

VITÓRIA 2005

Ao prof. Jair. Aos meus filhos, Maria Eduarda e Arthur.

Agradecimentos

Ao prof. Jair Carlos Checon de Freitas, um professor exemplar e uma pessoa maravilhosa, pela orientação e pelo apoio e incentivo, sem os quais jamais teria chegado ao fim deste trabalho.

Ao prof. Edson Passamani Caetano, pelas discussões e co-orientação.

Ao prof. Francisco Guilherme Emmerich, pelo apoio durante esse trabalho.

Ao prof. Marco T. D. Orlando, pela atenção dispensada durante a fase inicial.

Ao prof. Evaristo Nunes, pelas discussões proveitosas.

Ao prof. Alfredo Gonçalves Cunha pelo apoio antes e durante este trabalho.

Ao Guinther Kellermann (LNLS), pelo apoio incondicional durante as medidas no LNLS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), pelas medidas de difração de raios-X.

À CAPES, pela bolsa.

Aos professores da graduação, em especial ao prof. José Alexandre Nogueira pelo apoio enquanto coordenador da graduação, ao prof. Francisco Elias Jorge, pelos "puxões de orelha", ao prof. Laércio Ferraciolli pelo incentivo, ao prof. Clisthenis Constantinidis pela força nos momentos difíceis, ao Prof. Plínio Baptista (Cálculo I), ao prof. Olivier Piguet pelo incentivo e pela carta de recomendação.

Ao grande amigo Rodrigo Dias Pereira, pelos bons e maus pedaços que enfrentamos juntos.

À querida companheira de estudos Patrícia Andrade, pelos momentos de sufoco nos estudos e de muita alegria nos momentos de descontração. Momentos esses que ficarão gravados em minha memória enquanto eu viver.

Aos meus "afilhados" Arnóbio e Gilcéia, o casal mais lindo do LMC.

Aos colegas do mestrado, em especial ao Alexandre, Miguel Ângelo, Denimar, Patrícia Eugênio, Flávio Pereira, José André, Letícia Kuplich, Thieberson, Glauber e Michel.

Aos "meninos" do laboratório (LMC/LPT), especialmente ao Tomé por me socorrer quando o micro teimava em não me obedecer, ao Alan pela sua paciência comigo desde a iniciação científica e ao Wemerson (Veberson) por ser esse amor de pessoa, ao Rodolfo e à Gisele.

Ao amigo Carlos Gilmar, por me aturar tanto tempo (desde cálculo III com a prof. Ana Cláudia) sem nunca perder a paciência comigo e por ser uma pessoa maravilhosa.

Aos "meninos" do LEMAG, em especial ao José Raphael, por me auxiliarem durante a realização da moagem.

Aos funcionários Carlão, pelo apoio em todos os momentos, Dante, Sr. Magno, Joilce (biblioteca), Ângela e Zé Carlos (secretaria) e Ricardo (PRPPG).

À minha amada filha, razão da minha vida, por suportar minha ausência sem reclamar durante todo esse período, inclusive na graduação.

À minha querida mamãe Maildes, por me incentivar.

Ao meu pai Lourival (in memoriam), por ter me dado uma educação moral e religiosa exemplar.

Aos meus irmãos, em especial à Netty pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida, desde a primeira série quando fazia minhas provas sem a professora perceber.

Aos meus queridos sobrinhos, em especial ao Wallace.

À minha amada afilhada Pollyanna, que gostaria que fosse minha filha.

Ao Sílvio.

À família Alvarenga, especialmente à minha madrinha dona Marlene e Andressa, pessoas muito especiais na minha vida.

À minha comadre e amiga Nádia Cristina, que mesmo de longe (São Paulo) não me deixava esmorecer.

À minha amiga de sempre Carla Cristina, sempre preocupada comigo e torcendo pelo meu sucesso.

As pessoas que de uma forma ou de outra fizeram parte da minha vida e que eu não tenha mencionado explicitamente.

À Nossa Senhora da Penha, que tenho certeza, nunca me desamparou e sempre me cobria com o seu manto sagrado e me protegia toda vez que eu atravessava a ponte.

E por fim a Deus que é muito bom para mim, não me desampara nunca.

Resumo

Este trabalho trata de uma investigação sobre os processos de fusão e solidificação em materiais com características nanocristalinas obtidos a partir do processamento mecânico de pós elementares de Pb e Zn. As amostras moídas (de Pb ou Zn) foram preparadas em um moinho de bolas, utilizando vial selado sob atmosfera de argônio. Uma amostra comparativa foi preparada por moagem em condições semelhantes de uma mistura de pós de Pb e alumina. Foram também comparadas amostras de Zn moídas com vial e bolas de aço ou revestidos de carbeto de tungstênio (WC). As amostras moídas foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X (DRX) à temperatura ambiente (em um difratômetro convencional). Algumas amostras selecionadas foram investigadas por medidas de DRX in situ durante aquecimento até acima da temperatura de fusão do Pb ou do Zn e posterior resfriamento, utilizando radiação síncrotron. Os resultados obtidos através da análise das curvas de DSC mostraram em geral um alargamento no pico de fusão e uma redução na temperatura de fusão para todas as amostras moídas, com comportamento similar para a transição de solidificação. Tais efeitos mostraram-se mais evidentes nos casos em que os pós de Pb e Zn tornaram-se misturados com outros materiais durante a moagem, seja por mistura proposital (caso da amostra de Pb moída com alumina) ou por contaminação. A análise dos difratogramas de raios-X mostrou que o processamento mecânico levou à obtenção de pós nanoestruturados de Pb e Zn, com a tendência geral de redução no tamanho de cristalito e aumento na deformação na rede cristalina em função do aumento no tempo de moagem. Na comparação entre DSC e DRX in situ, a ocorrência da transição endotérmica de fusão, alargada e deslocada para baixas temperaturas para os materiais moídos, foi correlacionada à redução na intensidade difratada, causada principalmente pelo decréscimo nas quantidades das fases cristalinas Pb ou Zn. Tais resultados mostraram que a ocorrência de redução nas temperaturas de fusão e solidificação para os materiais moídos foi associada aos efeitos decorrentes do processamento mecânico, com redução dos cristalitos a dimensões nanométricas, introdução de deformação na rede cristalina e criação de regiões interfaciais ricas em defeitos.

Abstract

This work presents an investigation about melting and freezing behaviors of materials with nanocrystalline characteristics obtained by mechanical processing of Pb and Zn powders. The samples were prepared from the ball milling of Pb or Zn elemental powders, under high-purity argon atmosphere. A mixed Pb-Al₂O₃ sample was prepared for comparison, starting from Pb and alumina powders. Zn milled samples prepared using either stainless steel or WC-coated vials and balls were also compared. The milled samples were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and room temperature X-ray diffraction (XRD), in a conventional diffractometer. Some selected samples were further investigated by in situ XRD measurements (using synchrotron radiation) performed during heating up to above the melting points of Pb or Zn and subsequent cooling. The DSC results showed the general trend of lowering of the melting temperature and broadening of the melting transition for all milled samples. Similar behavior was also observed for the freezing transition upon cooling. Such effects were specially manifested in the cases where the Pb and Zn powders became mixed with other materials during the milling process, either because of intentional mixing (in the case of the Pb-Al₂O₃ series) or by contamination of the milled powders. The analysis of the X-ray diffractograms revealed that the mechanical processing led to the attainment of nanostructured Pb and Zn powders, with the general trend of crystallite size reduction and increase in lattice strain with the increase in milling time. The comparison between DSC and in situ XRD data allowed the correlation of the endothermic melting transition (broad and shifted to low temperature for the milled materials) to the reduction in diffracted intensity caused mainly by the decrease in the amounts of crystalline Pb or Zn phases. Such results showed that the melting and freezing points depression for the milled materials was associated with the effects caused by the mechanical processing, with reduction of crystallites to nanometer sizes, introduction of lattice strain, and creation of defect-rich interfacial regions.

Índice

Agradecimentos	
Resumo	V
Abstract	VI
Índice	VII
Lista de figuras	IX
Capítulo 1	01
Introdução	01
1.1) Fusão	01
1.1.1) Aspectos históricos	01
1.1.2) Termodinâmica de transição sólido-líquido	02
1.2) Fusão e solidificação em sistemas com dimensões reduzidas	04
1.3) Obtenção de sistemas com dimensões nanométricas	14
1.4) Avaliação do tamanho de cristalito	16
1.5) Estudo do processo de fusão-solidificação	24
1.6) Objetivos	28
Capítulo 2	29
Materiais e métodos	29
2.1) Preparação das amostras	29
2.2) Técnicas experimentais	33
2.2.1) Difração de raios-X	
2.2.1.1) DRX à temperatura ambiente	33
2.2.1.2) DRX com aquecimento	35
2.2.1.3) Descrição dos procedimentos de	
manipulação dos dados de DRX	39
2.2.2) Análises térmicas	43
Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	43
Capítulo 3	47

Resultados e discussão	47
3.1) Estrutura das amostras moídas	47
3.1.1) Zinco (Zn)	47
3.1.2) Chumbo (Pb)	54
3.2) Análises de DSC	59
3.2.1) Zinco (Zn)	59
3.2.2) Chumbo (Pb)	66
3.3) Comparação entre DSC e DRX in situ	73

Capítulo 4	83
Conclusões	83
Referências	86

Lista de figuras

Figura

Página

Figura 1.1 - Fusão à pressão constante	03
Figura 1.2 - Fusão à pressão constante com o aumento da energia livre de Gibbs	06
Figura 1.3 - Diagrama esquemático da região de interface	12
Figura 1.5 - Reflexão de Bragg	17
Figura 1.4 - Esquema ilustrativo de interfaces coerentes e incoerentes	14
Figura 1.6 - Pico típico de difração de raios-X com a definição de seus	
principais parâmetros ($2w$, $A \in I_0$).)	19
Figura 1.7 - Gráfico de Williamson-Hall	21
Figura 1.8 - Ajuste típico de uma função de Voigt	22
Figura 1.9 - Difratograma de raios-X típico indicando o aparecimento de dubleto	
$K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$	24
Figura 1.10- Princípio do DSC	26
Figura 1.11- Curva típica de um termograma de DSC	27
Figura 2.1 - Esquema da caixa de luvas utilizada na preparação das amostras	30
Figura 2.2 - (a) detalhes de um moinho 8000 Spex-mill, (b) detalhes do tipo de	
ferramenta utilizada na moagem	31
Figura 2.3 - Esquema do equipamento de raios-X Rigaku utilizado nas medidas	33
Figura 2.4 - Fotografia da linha XPD utilizada na realização das medidas no LNLS	
e detalhe do forno que foi acoplado ao equipamento	36
Figura 2.5 - Comparação das larguras dos padrões de alumina com o Zn 0h	
e Pb-Al ₂ O ₃ 0h	38
Figura 2.6 - DSC com fluxo de calor	43
Figura 2.7 - Curva de DSC anterior à subtração da linha de base	44
Figura 2.8 - Curva de DSC com subtração da linha de base	45
Figura 2.9 - Curva de DSC após subtração da linha de base manual	46
Figura 2.10- Definição dos parâmetros H, T _{on} e T _P	46

Figura 3.1 - Difratogramas de raios-X à temperatura ambiente das amostras de	
Zn-WC	48
Figura 3.2 - Tamanho médio de cristalitos do Zn-WC	49
Figura 3.3 - Evolução da deformação na rede para amostras da série Zn-WC	50
Figura 3.4 - Evolução da distância interplanar para o Zn-WC	50
Figura 3.5 - Difratogramas de raios-X à temperatura ambiente das amostras de	
Zn (aço)	51
Figura 3.6 - Tamanho médio de cristalito das amostras do Zn (aço)	52
Figura 3.7 - Evolução da deformação na rede para amostras da série Zn (aço)	53
Figura 3.8 - Evolução da distância interplanar para o Zn (aço)	53
Figura 3.9 - Difratogramas de raios-X de amostras de Pb (aço)	55
Figura 3.10 -Tamanho médio de cristalito do Pb (aço)	56
Figura 3.11- Evolução da deformação na rede para amostras da	
série Pb (aço)	56
Figura 3.12- Difratogramas de raios-X para amostras de Pb-Al ₂ O ₃	57
Figura 3.13- Distância interplanar para o Pb-Al $_2O_3$	58
Figura 3.14- Curvas de DSC Zn-WC aquecimento	60
Figura 3.15- Curvas de DSC Zn-WC resfriamento	61
Figura 3.16- Curvas de DSC Zn (aço) aquecimento	63
Figura 3.17- Curvas de DSC Zn (aço) resfriamento	64
Figura 3.18- Evolução simultânea da temperatura do pico e temperatura onset	
para a amostra Zn (aço)	65
Figura 3.19- Curvas de DSC Pb (aço) aquecimento	67
Figura 3.20- Curvas de DSC Pb (aço) resfriamento	68
Figura 3.21- Curvas de DSC Pb-Al ₂ O ₃ aquecimento	70
Figura 3.22- Curvas de DSC Pb-Al ₂ O ₃ resfriamento	71
Figura 3.23- Evolução simultânea da temperatura do pico e temperatura onset	
para a amostra Pb-Al ₂ O ₃	72
Figura 3.24- Difratogramas de raios-X em 3D - Pb-Al ₂ O ₃ 30h aquecimento	74
Figura 3.25- Difratogramas de raios-X Pb-Al ₂ O ₃ 30h antes e após	
processamento térmico	74

Figura 3.26-	DSC Pb-Al ₂ O ₃ 30 h (aquecimento) indicando: primeira, segunda e	
	terceira varreduras	75
Figura 3.27-	DSC Pb-Al ₂ O ₃ 30h (resfriamento) indicando: primeira, segunda e	
	terceira varreduras	76
Figura 3.28-	Comparação entre a evolução da área do pico (111) associado	
	ao Pb nas medidas de DRX <i>in situ</i> para a amostra Pb-Al ₂ O ₃ 30 h	
	com as curvas de DSC registradas com a mesma taxa de	
	aquecimento e resfriamento (4°C/min)	.78
Figura 3.29-	Seqüência de curvas de DSC com diferentes taxas de	
	aquecimento para a amostra Pb-Al ₂ O ₃ 30 h	79
Figura 3.30-	Difratogramas de raios-X 3D Zn (WC) 20h aquecimento	80
Figura 3.31-	Difratogramas de raios-X Zn (WC) 20 h antes e após o	
	processamento térmico	.81
Figura 3.32-	Comparação entre a evolução da área do pico (101) associado	
	ao Zn nas medidas de DRX <i>in situ</i> para a amostra Zn (WC) 20 h	
	com as curvas de DSC registradas com a mesma taxa de	
	aquecimento e resfriamento (4°C/min)	82

Capítulo 1

Introdução

1.1 Fusão

1.1.1 Aspectos históricos¹

Os estudos a respeito das mudanças no estado da matéria de sólido para líquido suscitam o interesse de cientistas das mais diversas áreas desde tempos remotos. Entretanto, avanços definitivos no conhecimento desse tema tiveram que esperar métodos apropriados de medida dos fenômenos que acompanham a fusão, em particular com referência às variações de entropia e volume específico.

O experimento de Humphry Davy, que demonstrou que o calor gerado pela fricção do gelo contra ele mesmo era suficiente para a sua fusão, foi importante, pois através dele pôde-se entender conceitualmente, na demonstração, a idéia antiga de que o calor não era um fluido (calórico) limitado em quantidade, mas uma forma de energia em trânsito. Por volta de 1850, Michael Faraday elaborou várias demonstrações elegantes para mostrar que o aumento na pressão abaixaria o ponto de fusão do gelo. Medidas com razoável precisão da quantidade de calor trocada durante o processo de fusão tornaram-se freqüentes depois do desenvolvimento da calorimetria. As primeiras aplicações de argumentos termodinâmicos para o fenômeno da fusão surgiram quase que simultaneamente à formulação da segunda lei da termodinâmica com Clausius e W. Thomson (Lord Kelvin) em 1851.

Sabemos que o grande poder e generalidade da termodinâmica clássica vêm do fato de que suas aplicações não exigem nenhum conhecimento da estrutura do estado

¹ Todas as informações históricas presentes nesta seção foram retiradas da ref. 1, onde podem ser obtidos maiores detalhes e referências adicionais.

do material tratado. De fato, algumas das mais importantes conclusões clássicas a respeito da fusão e da solidificação foram alcançadas antes mesmo da estrutura atômica dos materiais ser aceita universalmente. Até início do século XX considerações a respeito da estrutura atômica da matéria não eram relevantes para o entendimento e desenvolvimento das teorias que explicavam a fusão e a solidificação. Entretanto, considerações mais aprofundadas revelaram que a fusão depende de detalhes da estrutura cristalina do material e que diversos comportamentos podem ser observados devido às diversidades químicas e estruturais dos sólidos cristalinos.

1.1.2 Termodinâmica de transição sólido-líquido

Para obter relações entre diferentes estados de uma mesma substância, é necessário introduzir algumas definições termodinâmicas, destacando-se a energia livre de Gibbs (*G*) [2-4]:

$$G = H - TS \tag{1.1}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T} = V ; \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P} = -S ; \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P} = C_{p}$$
(1.2)

Nessas expressões, H é a entalpia, T a temperatura, p a pressão, S a entropia e C_p a capacidade térmica à pressão constante.

A energia livre de Gibbs pode ser determinada para cada estado de agregação da matéria (ou *fase*) em equilíbrio termodinâmico de uma dada substância. Quando duas (ou mais) fases encontram-se em equilíbrio, resultados conhecidos da termodinâmica clássica [2] mostram que a energia livre de Gibbs deve ser a mesma

para cada fase. Como um exemplo, a condição $G_S=G_L$ deve ser satisfeita para as fases sólida e líquida co-existindo em equilíbrio nas condições termodinâmicas presentes durante o processo de fusão. Vários teoremas termodinâmicos de importância para a fusão podem ser derivados a partir desta condição [1-4].

Como se verifica no gráfico *G*-*T* indicado na Fig. 1.1, a temperatura de transição (equilíbrio) entre duas fases (por exemplo, sólido-líquido) é determinada através do ponto de interseção das respectivas funções G(T) (onde dG=0), na fusão a uma pressão constante. Nessas curvas, a descontinuidade nas derivadas das funções G para as fases sólida e líquida corresponde, como indicado na Eq. 1.2, à variação de entropia acompanhando o processo de fusão. Da mesma forma, ocorre também uma variação abrupta no volume específico durante a fusão, associada à diferença nas derivadas das funções G_S e G_L em relação à pressão a uma dada temperatura. Esses aspectos caracterizam a fusão como uma transição de primeira ordem [2-4].



Figura 1.1: Comportamento da energia livre de Gibbs (G) em uma transição sólido-líquido em função da temperatura, a uma pressão constante.

Em princípio, se o surgimento da nova fase de equilíbrio puder ser evitado, a energia livre de Gibbs da fase sólida ou líquida poderá ser investigada mesmo nas condições de pressão e temperatura em que a outra fase for a mais estável, de modo que a interseção das curvas indicadas na Fig. 1.1 poderá ser investigada em detalhe. Na prática, a ocorrência de sub-resfriamento de líquidos é muito mais comum e mais fácil de ser obtida do que o superaquecimento de sólidos (acima da temperatura de fusão), de forma que o conhecimento da função $G_L(T)$ abaixo de T_f é melhor estabelecido para a maioria das substâncias do que o da função $G_S(T)$ acima de T_f (essa é a razão da linha tracejada na curva representando esta última função na Fig. 1.1) [1].

1.2 Fusão e solidificação em sistemas com dimensões reduzidas

Para pequenos sistemas, com dimensões tipicamente na faixa micro e nanométrica, a energia de superfície não pode ser desprezada e a expressão da variação da energia livre de Gibbs em relação às coordenadas termodinâmicas do sistema deve ser modificada [5]. Foi o que fizeram W. Thomson (Lord Kelvin) e J. W. Gibbs, que introduziram a energia de superfície para descrever o comportamento termodinâmico de pequenos sistemas e tomando a área superficial como uma variável termodinâmica adicional [6]. Então a diferencial total da energia livre de Gibbs é escrita na forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,A} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T} dA$$
(1.3)

Com T = temperatura, p = pressão e A = área superficial.

Fazendo uso das três derivadas parciais conhecidas [2]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,A} = -S$$
, $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,A} = V$ e $\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T} = \sigma$ (1.4)

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA, \qquad (1.5)$$

sendo σ a energia superficial de Gibbs por unidade de área.

Do ponto de vista da termodinâmica, a Eq. 1.5 é fundamental para o entendimento do comportamento da transição de fase de pequenos sistemas. A inclusão do termo da energia de superfície (positivo) aumenta a energia de Gibbs [5], ou seja, a função G é deslocada para cima no diagrama G-T, como indicado na Fig. 1.2. Como a função G(T) sempre decresce monotonicamente com o aumento da temperatura, a transição de fase de um sistema com dimensões reduzidas será deslocada para baixas temperaturas se a fase de alta temperatura puder ser considerada como uma fase de dimensões maiores, com pouca energia de superfície envolvida. Esse é em geral o caso do processo de fusão, onde a substância na fase líquida ocupa normalmente um elevado volume, com pequena contribuição de energia de superfície quando comparada com os pequenos cristais sólidos eventualmente presentes antes da fusão (ou seja, muitos pequenos cristais originam, após a fusão, uma grande massa única de líquido). Dessa forma, a inclusão do termo de superfície na Eq. 1.5 leva, em geral, a uma diminuição na temperatura de fusão, como mostra a Fig. 1.2. O mesmo ocorre quando se considera o processo de evaporação de pequenas gotas líquidas: há apenas uma fase de vapor, muito maior em extensão que as gotículas originais, assim como no caso anterior havia uma só fase de líquido muito maior que os cristais originais. Conseqüentemente, o ponto de fusão de pequenos cristais é menor que o de cristais grandes e o ponto de ebulição de pequenas gotas é menor que o de uma grande massa unificada de líquido.



Figura 1.2: Fusão à pressão constante com inclusão do termo de superfície na energia livre de Gibbs e conseqüente diminuição na temperatura de fusão.

Do ponto de vista estrutural, tais fenômenos são explicados pelo fato de que moléculas da superfície de uma gota são menos ligadas que as moléculas internas a ela na fase líquida, assim como átomos ou moléculas na superfície de um cristal são menos ligados do que os átomos ou moléculas localizados no interior do cristal. A fusão de um material contendo uma dispersão de cristais com diferentes tamanhos é então um processo complexo, em que os pequenos cristais fundem-se em temperaturas mais baixas que os cristais maiores. A uma temperatura média, pequenos cristais desaparecem e cristais maiores aumentam de tamanho simultaneamente [7].

Quando se trata da fusão de um sólido policristalino, as regiões de contornos de grão, ricas em defeitos estruturais, são essenciais para a compreensão do processo. A transição de sólido para líquido ocorre mais prontamente nas regiões menos

ordenadas, nas vizinhanças imediatas desses contornos de grãos e em temperaturas mais baixas do que o ponto de fusão de um material cristalino perfeito [1].

É importante salientar que essa descrição da fusão de pequenos cristais considera uma única substância, com apenas um termo de energia de superfície. Quando estão presentes vários materiais com diferentes pontos de fusão e, portanto, existem interfaces entre materiais distintos, é necessário levar em conta a existência de outras contribuições superficiais nas diferentes interfaces sólido-sólido e sólido-líquido. Como conseqüência é possível a ocorrência tanto de superaquecimento quanto de diminuição da temperatura de fusão, dependendo da natureza das interfaces, como será detalhado mais adiante [8,9].

Um modelo bastante simples para descrever a diminuição da temperatura de fusão causada pela redução no tamanho de um sólido considera a dependência da temperatura de fusão de pequenas partículas esféricas com relação ao seu raio [2]. Considerando-se uma partícula que pode existir na fase sólida ou líquida, as equações de equilíbrio serão:

$$T_s = T_l$$
 e $G_s = G_l$, (1.6)

onde T_s e G_s são a temperatura e a energia livre de Gibbs da partícula no estado sólido, respectivamente, e T_l e G_l para o estado líquido.

Na fusão as pressões na partícula sólida e no líquido são relacionadas através de [2]:

$$P_{s} = P_{l} + \frac{2\sigma_{l-s}}{r}, \qquad (1.7)$$

onde $P_s \in P_l$ são a pressão do sólido e do líquido, respectivamente, *r* o raio da partícula e σ_{l-s} a energia de superfície, e o *l-s* significa a interface líquido-sólido.

Utilizando a Eq. 1.5 sem o termo de superfície e redefinindo as expressões derivadas da energia livre de Gibbs (*G*) para o sólido (subscrito s) e para o líquido (subscrito l) temos:

$$dG_{i} = -S_{i}dT + V_{i}dP_{i}$$
(1.8)

$$dG_s = -S_s dT + V_s dP_s, (1.9)$$

substituindo o valor de P_s na equação da energia livre de Gibbs (*G*) para a partícula do estado sólido:

$$dG_{s} = -S_{s}dT + V_{s}d\left(P_{l} + \frac{2\sigma_{l-s}}{r}\right)$$
(1.10)

No equilíbrio as energias livres de Gibbs dos sólidos e líquidos são iguais (veja Fig. 1.1), assim suas diferenciais podem ser igualadas

$$-S_{l}dT + V_{l}dP_{l} = -S_{s}dT + V_{s}d\left(P_{l} + \frac{2\sigma_{l-s}}{r}\right)$$
(1.11)

Resolvendo a igualdade e assumindo que não estamos interessados na variação da pressão total (geral) do líquido, ou seja, assumida constante, temos:

$$dP_{I} = 0, \qquad (1.12)$$

e notando que a variação da entropia na fusão é dada por:

$$S_{l} - S_{s} = \Delta S_{m} \quad , \tag{1.13}$$

a Eq. 1.11 se torna:

$$\Delta S_m dT = 2V_s \sigma_{l-s} \frac{dr}{r^2} \,. \tag{1.14}$$

Integrando desde a temperatura de fusão de uma grande partícula (com raio de curvatura infinito) até a temperatura de fusão de uma partícula de raio *r* e assumindo que a entropia de fusão é constante sobre esta variação de temperatura e que σ_{l-s} é independente do raio da partícula, temos:

$$\Delta S_m(T_r - T_\infty) = -2V_s \sigma_{l-s} \left(\frac{1}{r}\right)$$
(1.15)

Ou, em termos da variação de temperatura de fusão, $\Delta T = T_r - T_{\infty}$:

$$\Delta T = -\frac{2V_s \sigma_{l-s}}{\Delta S} \frac{1}{r} \tag{1.16}$$

Como a entropia de fusão é a entalpia de fusão dividida pela temperatura de "equilíbrio" de fusão de uma partícula de raio *r*, ou seja:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} , \qquad (1.17)$$

então

$$\Delta T = -\frac{2V_s \sigma_{l-s} T_m}{\Delta H} \frac{1}{r}$$
(1.18)

onde:

 ΔT = Variação na temperatura de fusão;

 T_m = temperatura de fusão de uma partícula de raio r no equilíbrio;

 V_s = Volume da partícula sólida;

 ΔH = Entalpia de fusão;

- r = Raio de curvatura da partícula;
- σ_{l-s} = Energia interfacial entre líquido-sólido, que é assumida não depender do tamanho da partícula.

Este resultado mostra que, dentro do modelo simplificado descrito, a variação na temperatura de fusão de uma pequena partícula esférica é inversamente proporcional ao seu raio [2]. Modelos mais sofisticados levando em conta aspectos como a energia de superfície da fase líquida, a mudança da energia associada a tensões estruturais nas fases sólida e líquida e a existência de um filme líquido na superfície da partícula sólida antes da fusão, entre outros, conduzem a expressões mais complicadas para a dependência de ΔT com relação a r^1 , embora uma relação aproximadamente linear entre essas grandezas seja muitas vezes obtida [9-12].

Ao contrário da fusão, onde não há ainda um completo entendimento do papel desempenhado pelas interfaces e outros aspectos que levam a superaquecimento ou redução na temperatura de fusão, as teorias que explicam o fenômeno de solidificação durante o resfriamento de líquidos são bem mais estabelecidas [1,9]. O processo de solidificação é, em geral, dividido nas etapas de nucleação de pequenos cristais a partir do líquido e crescimento posterior desses cristais com agregação de mais e mais átomos ou moléculas provenientes da fase líquida. Ambos os processos de nucleação e crescimento são cineticamente controlados, cujas extensões dependem da taxa de resfriamento do líquido e de vários outros fatores. O processo de nucleação é particularmente sensível à presença de impurezas que podem atuar como "sementes" para a formação dos cristais da nova fase. O uso de materiais altamente puros possibilita a observação de sub-resfriamento em elevada magnitude (tipicamente até algumas dezenas ou centenas de graus). Partículas micro ou nanométricas têm sido largamente empregadas nesses estudos, especialmente no caso de partículas incrustadas em uma matriz, onde o processo de nucleação heterogênea pode ser investigado visto que a solidificação das partículas é facilitada pela presença da matriz (com ponto de fusão mais elevado) envolvendo as partículas no estado líquido [9-12]. O tamanho dessas partículas também exerce um papel importante no processo de solidificação, mas investigações sobre esse efeito são mais complicadas do que no processo de fusão por causa da histerese térmica comumente observada mesmo em materiais com dimensões macroscópicas, ou seja, sub-resfriamento causado pela dificuldade de nucleação da fase sólida.

Diversos trabalhos têm surgido nos últimos anos tratando dos processos de fusão e solidificação de sistemas com dimensões nanométricas obtidos por diferentes técnicas (a serem discutidas na próxima seção) [9-10, 12-21]. Dentre estes, merecem destaque as observações sistemáticas de Sheng e colaboradores [9,16], envolvendo fusão e solidificação de partículas nanométricas de Pb, Sn, In, Cd e Bi incrustadas em matriz de Al. Nestes casos, a dependência da temperatura de fusão das nanopartículas é descrita por uma expressão que leva em conta a diferença entre as energias superficiais envolvidas nas duas interfaces sólido-matriz e líquido-matriz, a qual depende do ângulo de contato entre o núcleo líquido formado no início do processo de fusão e a matriz de Al, como indicado na Fig. 1.3a.



Figura 1.3: Diagrama esquemático mostrando a região de interface entre a partícula e a matriz a) durante a fusão; b) durante a solidificação [9].

Utilizando essa definição, a temperatura de fusão (T_m) de partículas esféricas de raio *r* difere da temperatura de fusão (T_0) do material massivo ("bulk") através da relação [9]:

$$\frac{T_{m}}{T_{0}} = 1 + 3 \frac{(\sigma_{lm} - \sigma_{sm})}{\rho L_{0} r} = 1 - 3 \frac{(\sigma_{ls} \cos \theta)}{\rho L_{0} r} , \qquad (1.19)$$

onde:

 $\rho = (\rho_s - \rho_l) / 2$, sendo $\rho_s e \rho_l$ as densidades das fases sólida e líquida, respectivamente; $L_0 =$ Calor latente de fusão;

 σ_{lm} = energia de interface líquido-matriz;

 σ_{sm} = energia de interface sólido-matriz;

 σ_{ls} = energia de interface líquido-sólido;

Para o caso das nanopartículas incrustadas na matriz de Al, Sheng e colaboradores [9] mostram que a existência de uma interface incoerente entre as partículas e a matriz (como no caso de sistemas preparados por moagem) leva a uma redução na temperatura de fusão, enquanto que a formação de interfaces coerentes e ordenadas (em sistemas preparados por solidificação rápida), através da redução do termo σ_{sm} na Eq. 1.19, provoca elevação no ponto de fusão (superaquecimento). Um esquema ilustrativo mostrando o comportamento dessas interfaces incoerentes e coerentes está apresentado na Fig. 1.4.



Figura 1.4: Esquema ilustrativo indicando a formação de interfaces coerentes e incoerentes.

Investigações conduzidas com os mesmos sistemas mostram que também a entalpia de fusão varia proporcionalmente ao inverso do tamanho das partículas incrustadas, efeito relacionado ao excesso de energia na interface da partícula com a matriz que a envolve [15]. Com relação ao processo de solidificação, um apreciável sub-resfriamento é também relacionado ao tamanho reduzido das nanopartículas incrustadas, sendo a temperatura de solidificação dessas partículas reduzida em comparação com o caso de partículas com dimensões micrométricas incrustadas na mesma matriz [9]. O processo de solidificação é interpretado segundo a nucleação heterogênea a partir da matriz de AI, sendo novamente aqui invocado o conceito de ângulo de contato (Fig. 1.3b) para a determinação da barreira de energia livre a ser suplantada na criação de um núcleo sólido estável a partir da partícula na fase líquida.

1.3 Obtenção de sistemas com dimensões nanométricas

Para o estudo do comportamento das temperaturas de fusão e solidificação com a variação do tamanho de cristalitos e da natureza da interface é necessário obter esses materiais contendo grãos e/ou partículas com dimensões nanométricas. Diversas são as técnicas para se obter e/ou reduzir o tamanho de cristalito de um material desejado. Entre elas estão a moagem severa em altas energias ("ball milling") e a técnicas de resfriamento rápido utilizando "melt-spinning".

A moagem em altas energias é uma técnica de processamento mecânico de pós no estado sólido envolvendo repetidas fraturas e soldas a frio dos mesmos, resultando em uma microestrutura laminar no interior dos grãos com interfaces separando um elemento do outro (no caso de uma liga com dois elementos, por exemplo) [22,23]. Nessas interfaces ocorre uma grande desordem química e/ou estrutural e se essa desordem continuar a crescer para dentro do cristalito pode ocorrer a completa amorfização do material. No caso da moagem de um único elemento, essas regiões interfaciais contendo elevada concentração de defeitos devem surgir separando os cristalitos de um mesmo material.

A moagem pode ser utilizada para sintetizar soluções sólidas, fases cristalinas e quase cristalinas metaestáveis, ligas amorfas, materiais nanoestruturados, etc. [22] Essa técnica consiste em atritar a amostra com esferas ou cilindros (geralmente de aço ou outro material de alta dureza) dentro de um vial (recipiente fechado, também geralmente de aço), durante elevados tempos e tipicamente com controle de temperatura e atmosfera. Diferentes tipos de moinhos são utilizados para produzir essas ligas metálicas e pós mecanicamente moídos. Uma modificação recente na técnica de moagem, a moagem com imersão em nitrogênio líquido ("cryomilling"), resulta em uma moagem mais eficiente na produção de fases desordenadas comparada com a moagem convencional em temperatura ambiente [23].

Uma outra técnica para se obter nanopartículas é a técnica de "melt-spinning", que consiste em um processo de solidificação rápida com taxa de resfriamento da ordem de10⁵ a 10⁹ °C/s [30]. Com essa taxa os átomos não têm tempo para se difundir e formar embriões precursores da fase cristalina. O equipamento de "melt-spinning" consiste em um forno que funde a liga metálica e uma roda metálica de cobre que gira com velocidade controlada. O metal líquido é vazado do forno e, ao entrar em contato com a superfície da roda, sofre um rápido resfriamento. Um exemplo de utilização dessas técnicas está nas referências [8-9], onde se faz uma comparação entre amostras preparadas por "melt-spinning" e por moagem contendo nanopartículas de vários metais imiscíveis no Al incrustadas em matriz de Al. Observações feitas através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) mostram que as partículas incrustadas estão orientadas aleatoriamente dentro da matriz de Al, com interfaces incoerentes entre as partículas e a matriz no caso da moagem, ao contrário das interfaces coerentes observadas para partículas produzidas pelo processo de "melt-spinning", o que, como descrito anteriormente, leva a comportamentos distintos no que se refere à variação das temperaturas de fusão e solidificação com relação ao tamanho das partículas [9].

1.4 Avaliação do tamanho de cristalito

O desenvolvimento de algumas técnicas, dentre as quais a difração de raios-X (DRX), levou a importantes mudanças ocorridas nos conceitos que explicam a fusão. Para avaliar o tamanho de partículas e agregados nanométricos importantes em investigações sobre processos de fusão e solidificação, além da DRX, são utilizadas técnicas de microscopia eletrônica, tanto varredura (SEM, do inglês "scanning electron microscopy") quanto de transmissão (TEM, do inglês "transmission electron microscopy") [9,12,20,25-27]. Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética de comprimento de onda λ da ordem de alguns ângstrons (Å). A difração é um dos fenômenos característicos dos raios-X que possibilita determinar a estrutura cristalina das amostras ou sua natureza amorfa [28,29]. Para isso usam-se raios-X monocromáticos com ângulo de incidência θ variável. Quando o ângulo θ atinge um valor tal que satisfaça a condição de Bragg (Fig. 1.5),

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda, \qquad (1.20)$$

ocorre um pico de difração. Sendo *d* a distância entre os planos e *n* a ordem da reflexão.

Os picos de difração possibilitam identificar as fases cristalinas nas amostras, através da determinação das distâncias interplanares associadas com as estruturas de cada fase. Pode-se ainda, através da largura a meia altura dos máximos de difração, obter informações a respeito dos tamanhos médios dos cristalitos, ou seja, dos domínios coerentes responsáveis pelo espalhamento dos raios-X.



Figura 1.5: Reflexão de Bragg para uma particular família de planos separados por uma distância d. Os raios-X incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos [30].

Existem vários métodos para se obter tamanhos de cristalito a partir de DRX [29, 31-33], entre eles estão: a relação de Scherrer, a relação de Stokes e Wilson, o gráfico

de Williamson e Hall e o método de ajuste utilizando a função de Voigt. O método mais popular devido a sua fácil aplicação é a relação de Scherrer, onde todo alargamento é atribuído ao tamanho de cristalito aparente (*t*) através da equação:

$$t = \frac{\kappa \lambda}{\omega \cos \theta_{(hkl)}}, \qquad (1.21)$$

sendo κ uma constante próxima da unidade, ω a largura a meia altura do pico de difração e θ o ângulo de Bragg correspondente à difração pelos planos (*hkl*).

Uma relação similar proposta por Wilson [34] fornece um tamanho aparente de cristalito através da largura integral, dado pela expressão:

$$\langle D \rangle_{\nu} = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta},$$
 (1.22)

onde β é a largura integral definida por

$$\beta = A/I_{0}, \qquad (1.23)$$

sendo A a área abaixo da curva que define o pico de difração em questão e I_0 a altura da curva. A Fig. 1.6 apresenta como obter os parâmetros que caracterizam os picos de difração explicitados nas equações 1.21-1.23.



Figura 1.6: Pico típico de difração de raios-X com a definição de seus principais parâmetros (2w, A e I₀).

Se a largura for atribuída somente ao efeito de deformação na rede ("strain"), a relação definida por Stokes e Wilson [35] fornece:

$$\eta = \beta \cot \theta \tag{1.24}$$

$$e = \frac{\eta}{4} = \frac{\beta}{4tg\theta},\tag{1.25}$$

onde η é a deformação aparente da rede e e é a deformação máxima da rede.

Na maioria dos casos de interesse prático, o alargamento de um pico de DRX é simultaneamente devido ao tamanho reduzido de cristalito e à deformação na rede cristalina. O gráfico de Williamson e Hall [36] é uma maneira de separar esses efeitos. O método consiste em construir um gráfico da largura integral para todos os picos de DRX em função do recíproco da distância interplanar. Introduzindo os parâmetros β^* e d^* definidos por [31]:

$$\beta^* = \frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} \tag{1.26}$$

$$d^* = \frac{2sen(\theta)}{\lambda} \tag{1.27}$$

Um gráfico de β^* em função de d^* deve fornecer uma reta; com uma extrapolação linear, o coeficiente linear fornecerá o tamanho médio de cristalito $(\kappa/\langle D \rangle_{\nu})$ e a inclinação fornecerá a deformação na rede (2η) [9]. Um gráfico típico de Williamson e Hall é mostrado na Fig. 1.7 para um conjunto de amostras de pós de Fe moídos sob diferentes condições [31].


Figura 1.7: Gráfico de Williamson-Hall para o Fe moído em três condições distintas. Os valores em rpm equivalem a moagens em diferentes rotações do moinho utilizado e os valores de β_f^* e d são dados em Å⁻¹[31].

A função de Voigt consiste em uma convolução de uma função de Cauchy (ou Lorentziana) com uma função Gaussiana (Fig. 1.8). A largura de linha integral da função de Cauchy é atribuída somente ao tamanho de cristalito e a contribuição Gaussiana é atribuída somente à deformação na rede [33,37]. Essas contribuições podem ser obtidas através do ajuste da função de Voigt usando métodos numéricos disponíveis em programas de computador adequados [38-39].



Figura 1.8: Ajuste típico de uma função de Voigt a um pico de difração de raios-X (difratograma obtido para uma amostra de Pb em pó).

Além do tamanho de cristalito e da deformação na rede, a presença de efeitos instrumentais inerentes à técnica de difratometria de raios-X contribuem também para o alargamento do pico de difração. A correção do alargamento devido a esse fator pode ser feita considerando que o pico observado no difratograma (h(x)) é uma convolução da curva correspondente ao material analisado (f(x)) com a contribuição instrumental (g(x)) [31]:

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) \tag{1.28}$$

Utilizando novamente o ajuste da função de Voigt e determinando o perfil da função g(x) com uma amostra padrão, podemos obter a largura integral da curva de Cauchy (β_c) e a largura integral da gaussiana (β_G) para a função f(x) corrigidos através das relações [31,37]

$$\boldsymbol{\beta}_{C}^{f} = \boldsymbol{\beta}_{C}^{h} - \boldsymbol{\beta}_{C}^{g} \tag{1.29}$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^f)^2 - (\beta_G^g)^2$$
(1.30)

Se as medidas forem feitas com uma radiação CuK_{α} , teremos uma nova contribuição para o alargamento de linha, a existência do dubleto $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ não eliminado no difratograma (Fig. 1.9). Essa contribuição pode ser removida a partir de métodos que empregam uma relação pré-definida de intensidades e comprimentos de onda para as linhas envolvidas no dubleto [29,37].



Figura 1.9: Difratograma de raios-X típico indicando o aparecimento do dubleto $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ (adaptado da ref. 40).

1.5 Estudo do processo de fusão-solidificação

Dentre as técnicas usualmente empregadas para investigação do comportamento da fusão de sistemas com dimensões nanométricas, destacam-se os métodos de microscopia eletrônica e de difração de raios-x, ambos com análise *in situ* durante o aquecimento e/ou resfriamento dos materiais analisados [13,20,41].

Um outro conjunto de métodos bastante apropriados para estudo de processos de fusão e solidificação de materiais em geral, inclusive de sistemas nanométricos, envolve técnicas de análises térmicas. Análises térmicas são um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma certa substância e/ou produtos de sua reação é medida em função da temperatura, ao mesmo tempo em que a amostra é submetida a uma variação de temperatura controlada [42].

Diversos são os métodos de análises térmicas, porém os mais utilizados são Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), do inglês "differential scanning calorimetry". O termo diferencial aqui empregado não significa a derivada como na Termogravimetria Derivada (DTG), por exemplo, e sim uma diferença entre temperaturas da amostra e da referência.

O método de DSC por fluxo de calor é a técnica na qual dois cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de potência. Sempre que a amostra sofre qualquer processo químico ou físico que envolva troca de energia ou variação na sua capacidade térmica, ocorre uma diferença na potência transferida para a amostra e para a referência. A diferença de temperatura entre a amostra e a referência é proporcional a essa diferença entre as quantidades de potência fornecidas à amostra e à referência [42-45]. A medida da diferença de temperatura é então obtida através dos sensores de temperatura (termopares) posicionados sob cada cadinho, obtendo-se assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência.

Qualquer evento físico-químico que ocorra na amostra (fusão, cristalização, transição vítrea) que envolva a troca de calor com o meio e/ou mudança de capacidade térmica surge na curva de DSC como um pico ou uma mudança na linha de base. A Fig. 1.10 ilustra curvas típicas de DSC para processos endotérmicos (fusão, por exemplo) e exotérmicos (cristalização ou solidificação, por exemplo). Outro exemplo de curva de DSC é mostrado na Fig. 1.11, onde podem ser observados diversos eventos térmicos de uma curva típica de DSC para uma substância cristalina: Sendo em 1 deflexão inicial proporcional à capacidade térmica da amostra; em 2 evaporação da umidade; em 3 parte da curva DSC sem efeitos térmicos (linha de base); em 4 o pico de fusão e em 5 início da oxidação no ar [46].



Figura 1.10: Princípio do DSC mostrando os dois processos endotérmico e exotérmico. T_i é a temperatura onde se inicia cada processo e T_f indica a temperatura de pico [44].

A técnica de DSC tem sido freqüentemente utilizada para investigação sobre fusão e solidificação de partículas nanométricas de materiais como Pb, In, Sn, Cd e Bi [8,9,12,15,25]. Nas curvas de DSC, pode-se observar tanto a ocorrência de redução na temperatura de fusão quanto de superaquecimento. No primeiro caso, em geral, observa-se uma transição alargada, com início ("onset") não abrupto como esperado para fusão de materiais macroscópicos (Fig. 1.11, por exemplo), mas um desvio contínuo em relação à linha de base, ocorrendo em temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material. Também a variação de entalpia acompanhando o processo de fusão, dada pela área compreendida pelo pico de fusão na curva de DSC em função do tempo, mostra-se reduzida, em conseqüência do aumento da contribuição dos átomos em regiões interfaciais; em muitos casos são ainda observados desdobramentos dos picos de fusão e solidificação [9,15]. A técnica de DSC mostra-se assim bastante poderosa para estudos de processos de fusão e solidificação de sistemas com dimensões reduzidas, fornecendo informações que podem ser complementadas por aquelas obtidas por meio de técnicas sensíveis à estrutura do material, como microscopia eletrônica e difração de raios-X.



Figura 1.11: Curva típica de um termograma de DSC para uma substância cristalina [46].

1.6 Objetivos

O objetivo central deste trabalho consiste em investigar a formação de nanocristais de Pb e Zn através da moagem de pós elementares puros e investigar o comportamento de fusão e solidificação desses materiais. Também é investigado aqui um material obtido a partir da moagem de Pb pulverizado misturado com alumina, para comparação com a moagem do Pb puro. Tais elementos foram escolhidos por apresentarem fusão em uma faixa de temperaturas apropriada (<500°C) para medidas de DSC, o que possibilita o estudo da fusão e solidificação desses materiais por meio da técnica de DSC e a correlação desses resultados com aqueles oriundos de medidas de difração de raios-X (DRX).

Como objetivos específicos, podemos citar:

- Preparação das amostras de Zn e Pb moídas, partindo de pós elementares puros ou de uma mistura de Pb com alumina, utilizando um moinho de bolas, com diferentes materiais constituindo a ferramenta de moagem.
- Caracterização dos materiais assim obtidos por DRX convencional à temperatura ambiente, possibilitando o acompanhamento das modificações estruturais introduzidas pelo processamento mecânico em função do tempo de moagem.
- Levantamento das curvas de DSC para cada amostra moída durante o aquecimento até temperaturas acima do ponto de fusão e o resfriamento até próximo da temperatura ambiente, permitindo a investigação do comportamento de fusão/solidificação dos materiais moídos.
- Análise de algumas amostras selecionadas dentre os materiais moídos por DRX *in situ*, utilizando radiação síncrotron, em função da temperatura durante o aquecimento e resfriamento das amostras, o que possibilita a correlação entre as modificações estruturais sofridas pelos materiais moídos durante esses processos e as informações reveladas por DSC a respeito da fusão e solidificação dos mesmos materiais.

Capítulo 2

Materiais e métodos

2.1 Preparação das amostras

Os elementos utilizados foram pós-elementares puros de Pb e Zn. O Pb procede da Aldrich Chem. Co. - 99,95%-100Mesh e o Zn da Química Moderna – lote 4024 – Máx. de impurezas: Arsênio (As) = 0,00001%, Ferro (Fe) = 0,01% e Chumbo (Pb) = 0,01%. A amostra de Zn se divide em Zn (WC) e Zn (aço), ou seja, moídas em vial¹ e esferas de carbeto de tungstênio (WC) e vial e esferas de aço, respectivamente. E a amostra de Pb se divide em Pb e PbAl₂O₃, ou seja, Pb puro e Pb misturado com alumina.

Para se evitar qualquer tipo de contaminação e/ou oxidação das amostras, todo processo de manipulação, incluindo a abertura dos frascos dos pós-elementares puros e retirada de certas quantidades de amostra durante os intervalos de moagem para análise, foi realizado sob atmosfera de gás argônio (Ar) ultrapuro dentro de uma caixa de luvas, cujo desenho ilustrativo encontra-se na Figura 2.1.

A caixa de luvas está ligada a uma linha de abastecimento de argônio comercial e ultrapuro e uma linha de bombeamento de vácuo. Para cada manipulação dentro da caixa de luvas foram realizadas três "lavagens" com argônio comercial e uma com argônio ultrapuro, sendo preenchida a caixa com o argônio ultrapuro para o processo de manipulação. Por lavagem entende-se o seguinte processo: bombeamento a vácuo da caixa de luvas, preenchimento de gás no seu interior e novo bombeamento. Foi constatada a ausência de oxigênio no seu interior utilizando um isqueiro com metal terra-rara como dispositivo de ignição de combustão



Figura 2.1: Esquema da caixa de luvas utilizada na preparação das amostras

Todas as amostras preparadas para análise foram seladas em porta amostras sob a atmosfera de argônio ultrapuro dentro da caixa de luvas. Para as medidas de DSC a manipulação e fechamento do cadinho (porta amostra) também foram feitos dentro da caixa de luvas. Devido ao difícil manuseio dos cadinhos, pois são muito pequenos, foi utilizado um porta cadinhos para o fechamento do mesmo, elaborado e confeccionado no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC). As amostras guardadas para as medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foram mantidas em um dessecador na mesma atmosfera de argônio ultrapuro.

As amostras foram preparadas em um moinho 8000 Spex-mill (Figura 2.2 a), utilizando ferramenta de moagem (cilindro e esferas) de aço ou revestidos de carbeto de tungstênio (Figura 2.2 b), com diferentes tempos de moagem. De todas as amostras foi retirado material a 0h, ou seja, anterior a moagem, e amostras moídas durante1, 5, 10, 20, 30 e 50h.



Figura 2.2 a) Detalhes de um moinho 8000 Spex-mill, b) Detalhes do tipo de ferramenta utilizada na moagem [23].

Foram preparados 5,3 g de zinco para a ferramenta de carbeto de tungstênio, Zn (WC), com uma massa de esferas de 40,5 g e uma relação massa das esferas-massa da amostra de 8:1 e foram preparados 5,2 g da mesma amostra, Zn (aço), para a ferramenta de aço, com uma massa de esferas de 14,2 g e uma relação de 3:1. O mesmo procedimento e a mesma relação massa das esferas-massa da amostra para a ferramenta de aço foram aplicados para as amostras de Pb, lembrando que depois foi acrescentada a alumina. Esta nova amostra, Pb-Al₂O₃, foi preparada com a mesma relação de volume entre o Pb e a alumina. Não utilizamos uma relação entre as massas, pois a quantidade iria ficar desproporcional já que eles têm densidades diferentes. Através das densidades de cada elemento (Pb e Al₂O₃) descobrimos esta relação em massa que foi de 5,1 g de Pb para 1,8 g de Al₂O₃, totalizando 6,9 g de amostra de Pb-Al₂O₃.

Todo o processo de moagem foi realizado à temperatura ambiente, em torno de 35 ºC, e com ventilação direcionada para o recipiente de moagem.

A moagem com ferramenta de carbeto de tungstênio foi realizada com uma amostra de Zn seguindo os tempos de moagem descritos anteriormente. Porém com 30h de moagem houve um aparente aumento na quantidade de amostra contida no cilindro. Esse aumento foi confirmado após a moagem de 50 h, inclusive com a redução visível a olho nu do volume de uma das esferas. O material foi contaminado com carbeto de tungstênio, identificado posteriormente por difração de raios-X.

O cilindro e as esferas de carbeto de tungstênio foram a seguir substituídos por cilindros e esferas de aço. Foram seguidos os mesmos procedimentos para incrustar o material nas paredes do cilindro e das esferas, com uma relação 3:1 (reduzimos também a relação massa das esferas/massa da amostra para diminuir a chance de colisão entre elas e conseqüentemente reduzir uma possível contaminação). Verificouse que para a série Zn (aço) não houve uma contaminação significativa.

Após a limpeza do cilindro de aço, primeiro com o esmeril e depois com jato de areia e utilizando novas esferas de aço, foi realizada a moagem da amostra de chumbo (Pb) sob as mesmas condições inclusive a mesma relação massa das esferas-massa da amostra. Foi verificado através de DSC que não houve alterações significativas causadas pela moagem do Pb puro, ou seja, ele era moído e se aglomerava novamente. Então foi preparada uma nova amostra de Pb com a mesma quantidade em volume de alumina (Al₂O₃). A moagem dessa amostra transcorreu sem problemas para todos os tempos de moagem previstos.

2.2 Técnicas experimentais

2.2.1 Difração de raios-X

2.2.1.1 DRX à temperatura ambiente

Os difratômetros de raios-X mais utilizados comercialmente são os de geometria Bragg-Brentano. Eles são constituídos basicamente de um tubo de raios-X, um suporte para a amostra (porta-amostras), no qual incide a radiação e um detector móvel. A radiação proveniente do tubo é dirigida por meio de uma fenda de divergência para a superfície da amostra. A radiação é difratada pela amostra a um ângulo 20 do feixe incidente e uma fenda receptora é disposta neste mesmo ângulo para permitir que o detector possa coletar os fótons de raios-X difratados (Fig. 2.3).



Figura 2.3: Esquema do difratômetro de raios-X Rigaku utilizado nas medidas [30].

O equipamento de difração de raios-X utilizado neste trabalho possui um gerador de raios-X modelo CAT4053A3, alimentado com 200 VAC – 60Hz, que fornece uma tensão na faixa de 20 a 60kV e uma potência máxima de 3kW contendo um tubo de raios-X de cobre (Cu) da marca Rigaku nº 9407F8, com uma tensão de alimentação máxima de 50kV e potência máxima de 2kW. Um monocromador de grafite seleciona a radiação K $\overline{\alpha}$ do Cu com um comprimento de onda de λ =1,5418 Å. Todas as amostras foram medidas sob atmosfera de Nitrogênio (N₂), com passo angular de 0,05º e varredura de 20 a 90º.

Para determinar o alargamento do pico de origem instrumental pode ser utilizado o silício (Si) como padrão. O Si é muito utilizado nesses casos, pois apresenta picos de difração muito estreitos e por isso podemos atribuir toda a largura que aparece nos difratogramas do Si a erros instrumentais do equipamento utilizado. Porém não utilizamos o padrão de Si e sim a amostra 0h de Pb-Al₂O₃ (chumbo misturado com alumina sem moagem) para as medidas envolvendo amostras da série Pb-Al₂O₃, a amostra 0h do Pb (aço) para as medidas envolvendo amostras da série Pb puro e Zn 0h para as medidas envolvendo as amostras da série de Zn (WC) e Zn (aço). A escolha desses padrões se deu pelo fato de que além dos picos estarem mais estreitos que os do padrão de Si, os picos são coincidentes em relação aos ângulos, facilitando assim sua utilização.

2.2.1.2 DRX com aquecimento

Os difratogramas de raios-X registrados *in situ* com aquecimento da amostra foram coletados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que possui uma intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. O interesse em utilizar radiação síncrotron se deveu à possibilidade de registrar difratogramas com pouco tempo de medida e assim acompanhar com mais critério as alterações nos difratogramas de raios-X com a variação da temperatura. A Figura 2.4 mostra uma fotografia do equipamento utilizado. Todas as medidas foram realizadas na linha XPD – difração de raios-X de pó com $\lambda = 1,502$ Å – e sob vácuo de 10^{-2} Torr. Um termopar, instalado na câmara de vácuo junto ao porta-amostra, registrava a variação da temperatura ao mesmo tempo em que um detector registrava o difratograma de raios-X na faixa angular desejada. Para a calibração do forno foi acoplada na câmara de vácuo uma lente ao detector e foi observada visualmente a fusão de três materiais puros, utilizados como padrão, o In que fundiu a 156,6 °C, o Sn a 231,9 °C e o Bi a 271,3 °C. Com esses três pontos foi feito um ajuste linear e obtivemos a relação

$$T_{R} = 0.97446 \times T_{N} - 12, \qquad (2.1)$$

que utilizamos para correção da temperatura lida no termopar da linha XPD, sendo T_R a temperatura corrigida em °C e T_N a temperatura registrada pelo termopar também em °C.



Figura 2.4: Na figura superior fotografia da linha XPD utilizada na realização das medidas no LNLS e na inferior detalhe do forno que foi acoplado ao equipamento [19].

Foram feitas varreduras completas de ângulos 20 em torno de 26 a 65º nas temperaturas: ambiente, 200 e 370 °C no aquecimento e a 200 ou 250 °C no resfriamento para as amostras de Pb; e 20 de 29 a 57º nas temperaturas: ambiente, 200 ou 280°C, 350 e 450 ou 470°C no aquecimento e 200 ou 250°C no resfriamento para as amostras de Zn. Procurou-se obter difratogramas de raios-X nessas regiões angulares, pois são regiões onde aparecem os picos mais intensos associados ao Pb ou Zn em cada amostra. As temperaturas foram escolhidas de forma a obtermos difratogramas de raios-X completos registrados em algumas temperaturas fixas: temperatura ambiente, antes e após a fusão e antes e após a solidificação. Além desses difratogramas, foram realizadas medidas em uma faixa angular reduzida, para o Zn a faixa angular foi de 29º a 43º e para o Pb de 26º a 36º, essa faixa angular foi escolhida, pois nessa região é que se encontram os picos de difração de raios-X mais intensos das amostras consideradas, foram escolhidas de tal modo a cobrir apenas o pico mais intenso do Pb $[2\theta = 30,2^{\circ} e (h,k,l) = (111)]$ ou do Zn $[2\theta = 43,3^{\circ} e (h,k,l) =$ (1,0,1)] em cada amostra, sendo empregada uma taxa de aquecimento ou resfriamento constante de 4ºC/min. A média de tempo para cada difratograma foi em torno de 40 segundos, portanto uma variação de cerca de 3 ºC para cada medida. Após a conclusão das medidas, para obter um resfriamento mais rápido das amostras, liberavase nitrogênio (N₂) de um cilindro acoplado à câmara de vácuo onde estava o portaamostra.

Antes de iniciarmos as medidas na linha XPD do LNLS fizemos uma medida com alumina (Al₂O₃) nas mesmas condições das medidas das amostras. Essa medida, além de permitir a determinação do comprimento de onda da radiação utilizada, deveria servir como padrão para correção do alargamento instrumental, como descrito no capítulo anterior, analogamente ao que iríamos fazer com o silício nas medidas de DRX à temperatura ambiente. Decidimos, porém, também não utilizar o padrão de alumina e sim a amostra Pb-Al₂O₃ 0h (chumbo misturado com alumina sem moagem) para todas as medidas com Pb e a amostra Zn 0h (zinco sem moagem) como padrão para as medidas das amostras de zinco. A escolha desses padrões se deu pelo fato de que, além dos picos estarem mais estreitos que os picos do padrão de alumina, as suas posições coincidiam obviamente com as posições dos picos a serem analisados nas

amostras moídas, o que facilitava a correção instrumental. A Figura 2.5 apresenta a comparação dos picos mais intensos do Zn 0h e do Pb-Al₂O₃ 0h com a alumina.



Figura 2.5: Difratogramas de raios-X comparando os picos principais de difração dos padrões de alumina com as amostras Zn 0h e Pb-Al₂O₃ 0h, utilizadas como referências neste trabalho.

2.2.1.3 Descrição dos procedimentos de manipulação dos dados de DRX

Dentre os métodos descritos no Capítulo 1 para separação dos efeitos devidos ao tamanho reduzido de cristalito e à deformação na rede ("strain") para o alargamento dos picos de DRX nos materiais obtidos por moagem, escolhemos utilizar aqui o método de ajuste da função de Voigt, atribuindo a contribuição de Cauchy para a largura integral (β_c) ao efeito de tamanho reduzido de cristalito e a contribuição Gaussiana para a largura integral (β_G) ao efeito de deformação na rede [31,38]. Esse método apresenta algumas vantagens em relação aos outros mencionados, por envolver apenas análise de um pico de difração e por ser de fácil aplicação mediante ajuste numérico. Assim, sua utilização pode ser considerada viável como uma primeira aproximação para uma avaliação simultânea das duas causas de alargamento mencionadas, ao contrário das expressões de Scherrer e de Stokes-Wilson.

Uma comparação entre resultados obtidos pelo método de ajuste da função de Voigt em relação a vários outros métodos de análise similares (incluindo os de Scherrer, Stokes-Wilson, Williamson-Hall e Warren-Averbach) pode ser encontrada na referência [31]. Como lá mostrado para amostras de Fe moídas, o método de ajuste da função de Voigt fornece valores intermediários para o tamanho de cristalito, acima do valor previsto pela equação de Scherrer (que atribui todo o alargamento de um pico de DRX ao tamanho de cristalito e, portanto, pode levar a uma subestimativa deste parâmetro) e abaixo do valor médio obtido pelo gráfico de Williamson-Hall. De forma análoga, a deformação relativa na rede cristalina obtida pelo método de ajuste da função de Voigt fica acima do valor médio obtido pelo gráfico de Williamson-Hall e abaixo do valor previsto pela relação de Stokes-Wilson. É importante ressaltar, entretanto, que tanto os valores de tamanho de cristalito quanto os de deformação na rede aqui reportados não devem ser encarados como valores absolutos (tanto assim que esses valores dependem do método utilizado para análise), mas sim como avaliações úteis para uma análise comparativa entre uma série de materiais de mesma natureza obtidos por moagem, cuja finalidade é permitir um entendimento qualitativo das modificações estruturais introduzidas pelo processamento mecânico e das transformações sofridas por esses materiais quando submetidos a tratamentos térmicos que levem à fusão e solidificação das espécies de interesse (Pb e Zn).

Considerando o método do ajuste da função de Voigt, é necessário obter separadamente as contribuições de Cauchy e Gaussiana à largura de cada pico de DRX a ser analisado, tanto para efetuar a correção instrumental quanto para a determinação do tamanho de cristalito e da deformação na rede. Um método bastante simples e rápido consiste em determinar graficamente a largura integral β e a largura à meia altura ω do pico em questão e a seguir utilizar as expressões numéricas a seguir [38]:

$$\frac{\beta_c}{\beta} = a_0 + a_1 \varphi + a_2 \varphi^2 \tag{2.2}$$

$$\frac{\beta_{G}}{\beta} = b_{0} + b_{1/2} (\varphi - \frac{2}{\pi})^{1/2} + b_{1} \varphi + b_{2} \varphi^{2}, \qquad (2.3)$$

onde:

 $\varphi = 2\omega/\beta$; $a_0 = 2,0207$; $a_1 = -0,4803$; $a_2 = -1,7756$ $b_0 = 0,6420$; $b_{1/2} = 1,4187$; $b_1 = -2,2043$ e $b_2 = 1,8706$

Utilizamos o programa AXES versão 1.9 [39] para efetuar os procedimentos prévios de manipulação de cada difratograma, incluindo subtração da linha de base e remoção da contribuição devida à radiação K_{α 2} no caso das medidas efetuadas com radiação emitida por um filamento de Cu. Depois obtivemos a largura à meia altura (ω), a intensidade do pico (I₀), a área compreendida pelo pico (A) e o ângulo central correspondente do pico (2 θ c).

Este método foi efetuado tanto para os padrões quanto para as amostras analisadas, tanto para as medidas realizadas à temperatura ambiente (radiação de Cu) quanto para as medidas com variação de temperatura (radiação síncrotron). Com os valores de *A* e I_0 obtidos do AXES e utilizando a relação (1.23), calculamos β^s e β^h

para o padrão e amostras, respectivamente. Com as equações 2.2 e 2.3 obtivemos os valores de $\beta_C e \beta_G$ para o padrão e para as amostras. Utilizando as relações (1.29) e (1.30) corrigimos esses $\beta_C e \beta_G e$ obtivemos finalmente $\beta_C^f e \beta_G^f$, que foram então empregados para avaliação do tamanho de cristalito e da deformação na rede, respectivamente.

Para fins de comparação e constatação das larguras e dos valores de β_G e β_C com o resultado das fórmulas numéricas descritas anteriormente, utilizamos diretamente um ajuste numérico de uma função de Voigt (no programa Origin), para obtermos os valores de ω_G e ω_C (larguras à meia altura associadas às contribuições Gaussiana e de Cauchy, respectivamente) e calcularmos os β_G e β_C através das relações[33,38]:

$$\beta_G = \frac{2\omega_G}{0.93949} \tag{2.4}$$

$$\beta_c = \frac{2\omega_c}{0.63662} \tag{2.5}$$

A análise de alguns exemplos típicos envolvendo amostras moídas revelou uma diferença insignificante entre os resultados obtidos pelo ajuste gráfico da função de Voigt e o uso das equações 2.2 e 2.3. Optamos, portanto por utilizar sempre essas equações, dada a maior praticidade do método.

Após a obtenção dos $\beta_{G}^{f} \in \beta_{C}^{f}$, foram calculados a distância interplanar(d), o tamanho de cristalito médio(D) e a deformação na rede(η) utilizando as equações descritas no Capítulo 1 e mostradas abaixo.

$$d = \frac{n\lambda}{2\operatorname{sen}\theta}$$
(2.7)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_c^f \cos\theta}$$
(2.8)

$$\eta = \beta_G^f \cot \theta \tag{2.9}$$

Para estimar as incertezas das medidas realizadas, este procedimento foi repetido para alguns difratogramas e obtivemos o valor $\pm 5 \times 10^{-4}$ nm para a distância interplanar, $\pm 4,5$ nm para o tamanho de cristalito e $\pm 0,01\%$ para a deformação na rede.

2.2.2 Análises térmicas

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As medidas de DSC destinadas ao estudo da fusão e da solidificação das amostras foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC-50, também no LMC, UFES. A Figura 2.6 mostra o esquema de um modelo de DSC com fluxo de calor, semelhante ao equipamento utilizado nas medidas aqui reportadas [42,43].

O equipamento foi calibrado previamente com as medidas do calor de fusão de uma amostra pura de Pb e temperatura de fusão de amostras puras de Pb e In [42].

Foram utilizados em todas as medidas cadinhos (porta-amostras) de alumínio compactados e fechados com tampas também de alumínio, numa atmosfera de argônio (Ar) com fluxo de 30ml/min a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (ou 4 °C para algumas amostras selecionadas), da temperatura ambiente a 500 °C e resfriando à mesma taxa até 200 °C. As amostras analisadas tiveram massas em torno de 25 mg. Foram realizadas três varreduras subseqüentes para cada amostra, com o objetivo de detectar possíveis modificações irreversíveis causadas pelo processamento térmico.



Figura 2.6: DSC com fluxo de calor onde R é a referência, A é a amostra e ΔT a diferença de temperatura entre a amostra e a referência ($\Delta T = T_A - T_R$) [44].

Antes da realização de cada série de medidas foi feita uma "limpeza" (significa uma medida sem cadinhos) numa atmosfera de N₂ com fluxo de 50ml/min e uma taxa de aquecimento de 20°C/min até 725°C. Essa limpeza é destinada a remover eventuais resíduos nos termopares e suportes das amostras, provenientes de medidas anteriores e que poderiam afetar o resultado das medidas.

É necessário ainda que, antes de cada série de medidas, seja conduzido um ensaio em vazio, com cadinhos vazios (com tampas) nas posições de referência e de amostra, nas mesmas condições utilizadas para análise das demais amostras. Este ensaio é utilizado para levantamento e posterior subtração da linha de base intrínseca ao equipamento utilizado. Tal procedimento foi também seguido para todas as amostras analisadas. Como por exemplo, a Figura 2.7 mostra uma cura de DSC da amostra Zn Oh anterior à subtração da linha de base e a Figura 2.8 mostra a mesma curva após a subtração da linha de base, sendo ambos os ensaios (com amostra e em vazio) conduzidos sob atmosfera de argônio (Ar) com fluxo de 30 ml/min e com aquecimento a uma taxa de 20 °C/min até 500 °C e resfriamento com a mesma taxa até 200 °C.



Figura 2.7: Curva de DSC em função do tempo para a amostra Zn 0h anterior à subtração da linha de base. Os picos proeminentes observados correspondem à fusão (no aquecimento) e solidificação (no resfriamento) do Zn.



Figura 2.8: Curva de DSC em função do tempo para a amostra Zn 0h após subtração da linha de base obtida com ensaio em vazio, ou seja, utilizando cadinhos vazios.

Além desta subtração, porém, muitas vezes é necessário fazer uma correção manual da linha de base na curva resultante, principalmente no caso das amostras moídas onde aparece um pico exotérmico alargado antes do pico endotérmico mais estreito proveniente da fusão no material analisado. Esse pico alargado é proveniente da relaxação estrutural da amostra, rica em defeitos introduzidos pelo processamento mecânico, pois com o aquecimento ela tende a reorganizar-se e liberar energia. [25]. Essa correção manual da linha de base foi conduzida utilizando recurso do próprio programa de análise fornecido pelo fabricante do equipamento de DSC [43]. A Figura 2.9 apresenta, para a mesma análise exibida nas Figs. 2.7 e 2.8, o resultado da subtração da linha de base obtida com o ensaio utilizando cadinhos vazios e subseqüente correção manual. Após a correção manual observa-se na curva de DSC picos de fusão e solidificação com linha de base horizontal bem definida, antes e depois da transição. De cada curva assim obtida, para amostras submetidas a vários tempos de moagem, foram obtidos o calor envolvido na transição (H), a temperatura do início da fusão (temperatura de "onset" – T_{on}) e a temperatura do pico de fusão (T_p) através

do programa *Tasys*, fornecido pelo fabricante do equipamento [43]. A Figura 2.10 ilustra a obtenção desses parâmetros para a análise efetuada com a amostra Zn 0h.



Figura 2.9: Curva de DSC em função do tempo para a amostra Zn 0h após subtração da linha de base obtida com ensaio em vazio e correção manual da linha de base.



Figura 2.10: Definição dos parâmetros H, T_{on} e T_P, para a amostra Zn 0h.

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1 Estrutura das amostras moídas

3.1.1 Zinco (Zn)

A Figura 3.1 apresenta difratogramas de raios-X registrados à temperatura ambiente para as mostras de zinco (Zn) moídas com ferramenta de carbeto de tungstênio (série Zn (WC)) para os tempos de moagem de 0, 5, 10, 30 e 50 horas. Como pode ser observado, mesmo a amostra não moída (0h), já estava contaminada com pequena quantidade de óxido de zinco (ZnO) com picos marcados por *. Com o aumento no tempo de moagem de até 30 horas ocorre o alargamento dos picos de difração do Zn e uma redução relativa na intensidade. A partir de 30 horas inicia-se a contaminação da amostra com o carbeto de tungstênio (WC), material que reveste a ferramenta de moagem. Com 50 horas desapareceram completamente os picos de difração do Zn e observam-se apenas os picos de difração provenientes do WC.

Como descrito nos capítulos anteriores, o alargamento nos picos de difração está relacionado à redução do tamanho de cristalito e a um aumento de deformação na rede cristalina do Zn [31-33]. Esses parâmetros foram calculados a partir do pico principal (101) de DRX dos difratogramas das amostras da série Zn (WC) obtidos à temperatura ambiente de acordo com os métodos descritos no Capítulo 2. A Figura 3.2 mostra essa tendência de redução no tamanho de cristalito com o aumento do tempo de moagem até o tempo de moagem de 30 h, após o qual não foi mais detectada a presença de Zn cristalino. Como pode ser observado, o processamento mecânico levou à redução no tamanho aparente de cristalito aproximadamente de 180 a 30 nm com moagem até 30 h.



Figura 3.1: Difratogramas de raios-X à temperatura ambiente das amostras da série Zn (WC) para os tempos de moagem de 0, 5, 10, 30 e 50 h.



Figura 3.2: Tamanho médio de cristalito das amostras da série Zn (WC) para os tempos de moagem de 1, 5, 20 e 30 h.

Por outro lado, o choque das partículas de Zn com as esferas e com as paredes do vial ocasiona um desarranjo em sua estrutura, levando à ocorrência de deformação da rede cristalina do Zn. Conseqüentemente haverá um aumento no "strain" com o aumento do tempo de moagem. A Figura 3.3 mostra essa tendência, onde, apesar de algum espalhamento dos pontos experimentais, pode ser observado um ligeiro aumento na deformação desde aproximadamente 0,20 até em torno de 0,25%. Um outro efeito relacionado diz respeito à variação da distância interplanar, exibida na Figura 3.4, a qual mostrou uma tendência clara de diminuição com o progresso da moagem.



Figura 3.3: Evolução da deformação na rede para as amostras da série Zn (WC) com os tempos de moagem de 1, 10, 20, 30 horas.



Figura 3.4: Evolução da distância interplanar *d*₁₀₁ para as amostras da série Zn (WC) em função do tempo de moagem.

A Figura 3.5 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras da série Zn (aço). Mais uma vez observa-se na amostra os picos associados ao Zn (identificados com os hkl) juntamente com os picos do óxido de zinco (ZnO), (identificados pelo sinal *), o que indica que esta amostra também já estava inicialmente contaminada. Com o progresso da moagem, podemos observar um alargamento dos picos de difração tanto do Zn quanto do ZnO e uma relativa redução na intensidade correspondente ao Zn em função do aumento do tempo de moagem. Até 50 horas de moagem ainda foram observados os picos de difração do Zn, porém com intensidade reduzida se comparada com óxido de Zn. Não foi observada nos difratogramas nenhuma contaminação com a ferramenta de moagem.



Figura 3.5: Difratogramas de difração de raios-X à temperatura ambiente das amostras da série Zn (aço) para os tempos de moagem de 0, 10, 30 e 50 horas.

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram respectivamente a redução do tamanho médio de cristalito do Zn e o aumento na deformação da rede com o aumento do tempo de moagem, obtidos pelo mesmo método descrito anteriormente. O tamanho de cristalito mostrou uma redução de 150 até em torno de 20 nm, valores próximos dos obtidos para a série Zn (WC), enquanto que a deformação na rede aumentou de 0,20 a 0,42%, ficando portanto acima do obtido para amostras Zn (WC) com o mesmo tempo total de moagem. Já com relação à distância interplanar (Figura 3.8), não foi observado um comportamento monotônico como no caso das amostras Zn (WC), mas sim um ligeiro decréscimo nos primeiros tempos de moagem e posteriormente um pequeno crescimento entre 30 e 50 h.



Figura 3.6: Tamanho médio de cristalito das amostras de Zn (aço) para os tempos de moagem de 1, 5, 10, 20 e 30 e 50 horas.



Figura 3.7: Evolução da deformação na rede para amostras da série Zn (aço), para os tempos de moagem de 1, 5, 10, 20, 30 e 50 horas.



Figura 3.8: Evolução da distância interplanar *d*₁₀₁ para amostras da série Zn (aço) em função do tempo de moagem.

3.1.2) Chumbo (Pb)

Verificamos através dos difratogramas de raios-X obtidos para as amostras da série Pb (aço) apresentados na Figura 3.9 que não houve alteração significativa nos difratogramas correspondentes às amostras com tempos de moagem até 50 h. Não houve alargamento exagerado do pico principal de difração (111) e nem alteração apreciável na intensidade relativa aos picos do óxido contaminante (PbO), significando que o processamento mecânico não foi eficiente. Esse comportamento não é surpreendente, visto que o Pb é um material bastante maleável e, durante a moagem, ocorreu a aglomeração do pó e a formação de placas aglomeradas que dificultavam a seqüência da moagem. As Figuras 3.10 e 3.11 mostram respectivamente o tamanho de cristalito, que atingiu valores da ordem de 19 nm com 50 h de moagem, e a deformação na rede, que atingiu valores aproximadamente estáveis em torno de 0,32-0,36% para as amostras obtidas a partir de 20 h de moagem.

Conforme descrito no Capítulo 2, com o objetivo de evitar a aglomeração mencionada foram preparadas amostras moídas de Pb misturado com alumina em pó. Para essas amostras (série Pb-Al₂O₃) obtivemos melhores resultados considerando a alteração estrutural causada pela moagem e, conseqüentemente, a modificação no comportamento de fusão (descrito na próxima seção). Nos difratogramas de raios-X mostrados da Figura 3.12 para essa série de amostras, aparecem os picos da alumina indicados com #, os do óxido de chumbo (PbO) indicados por *, @ indica os picos do composto Fe-C proveniente do aço da ferramenta e os picos do Pb são indicados pelos índices hkl. Observamos que o pico principal do Pb (111) sofreu um alargamento e uma redução na intensidade significativa, já com tempo de moagem de 10 h. Os picos da alumina praticamente desapareceram já a partir de 1 h de moagem, sendo predominantes acima desse tempo os picos associados ao PbO.

A sobreposição dos picos do Pb com os picos do PbO impediu uma avaliação confiável do tamanho de cristalito e da deformação na rede do Pb para moagem além de 10 h. No entanto, obtivemos um tamanho de cristalito da ordem de 50 nm e deformação da ordem de 0,18% para a amostra com tempo de moagem de 10 h. Houve ainda uma variação na distância interplanar de 0,277 nm a 0,272 nm durante o processo de moagem, conforme mostra a Figura 3.13.



Figura 3.9: Difratogramas de raios-X das amostras da série Pb (aço), para os tempos de moagem de 0, 10, 30 e 50 h.


Figura 3.10: Tamanho médio de cristalito das amostras da série Pb (aço) para os tempos de moagem de 1, 5, 20, 30 e 50 horas.



Figura 3. 11: Evolução da deformação na rede da amostra de Pb para os tempos de moagem de 0, 5, 10, 20, 30 e 50 horas.



Figura 3.12: Difratogramas de raios-X das amostras da série Pb-Al $_2O_3$ para os tempos de moagem de 0, 1, 10, 30 e 50 h.



Figura 3.13: Evolução da distância interplanar *d*₁₁₁ para a série Pb-Al₂O₃ em função do tempo de moagem.

De acordo com esses resultados de DRX para as amostras moídas de Zn e Pb, podemos portanto concluir que o processo de moagem levou à introdução de alterações estruturais nas amostras processadas mecanicamente, com a tendência geral de redução no tamanho de cristalito e aumento na deformação na rede cristalina em função do aumento no tempo de moagem. Para as amostras mais severamente moídas (tempos de moagem na faixa de 30 a 50 h), foram obtidos cristalitos com dimensões da ordem de 20-30 nm e deformação na faixa de 0,3-0,4%. Em todos os casos foi observada a presença de óxidos de Zn e Pb, além da contaminação com a ferramenta no caso da série Zn (WC) e da mistura com alumina no caso da série Pb-Al₂O₃.

3.2 Análises de DSC

3.2.1 Zinco (Zn)

As curvas de DSC obtidas para as amostras da série Zn (WC) são mostradas nas Figuras 3.15 (aquecimento) e 3.16 (resfriamento). Como pode ser observado na Figura 3.15, no aquecimento verificamos que com o aumento do tempo de moagem a temperatura de início do processo de fusão diminuiu, sendo que em todas as amostras moídas ocorreu um deslocamento do pico para baixas temperaturas, comparando-se com a linha tracejada vertical que indica a temperatura de fusão do Zn (419 °C). Ainda como mostra a Figura 3.15, com 50 h de moagem este pico desaparece completamente. Isso é coerente com os dados já reportados de DRX, que mostraram que com 50 h de moagem não havia mais Zn livre, mas apenas picos de DRX associados aos compostos ZnO e WC (Fig. 3.1).

Nas curvas de DSC para as mesmas amostras, durante o resfriamento, ocorreu um sub-resfriamento em todos os casos (Figura 3.16). Mesmo a amostra não moída (0 h) apresentou a solidificação iniciando cerca de 3 °C abaixo da temperatura de fusão. Com o aumento no tempo de moagem, observamos a redução progressiva na temperatura de solidificação e o alargamento da transição, de forma análoga ao comportamento observado para a fusão.



Figura 3.14: Curvas de DSC medidas durante o aquecimento para as amostras da série Zn (WC) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Zn.



Figura 3.15: Curvas de DSC medidas durante o resfriamento para as amostras da série Zn (WC) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Zn.

Os resultados de DSC correspondentes às amostras da série Zn (aço) são mostrados nas Figuras 3.17 (aquecimento) e 3.18 (resfriamento). Na Figura 3.17 verificamos que no aquecimento de 0 h para 1 h houve uma redução de quase 10 °C na temperatura de fusão das amostras da série Zn (aço), medidas a partir da temperatura de "onset". Entre 5 e 30 h de moagem não houve alteração significativa na temperatura de fusão, mas a amostra moída por 50 h apresentou uma transição bastante alargada e começando em

uma temperatura bastante reduzida (cerca de 380 °C). Com relação ao resfriamento, as curvas de DSC para as amostras da série Zn (aço) também apresentaram um subresfriamento para todas as amostras moídas, com uma redução na temperatura de solidificação de quase 20 °C com 50 h de moagem (Figura 3.18).

Um outro aspecto interessante a ser notado nas curvas de DSC obtidas durante o aquecimento foi a ocorrência de um desdobramento do pico de fusão em dois picos sobrepostos, observável nas amostras da série Zn (aco) a partir de 10 h de moagem e também verificado nas amostras da série Zn (WC) entre 5 e 20 h de moagem. Esse desdobramento tem sido observado em muitas amostras obtidas por moagem de elementos imiscíveis, como Pb-Fe, Pb-Al e In-Al [9, 41] e, nestes casos, tem sido associado à fusão de regiões com diferentes tamanhos médios de cristalito e com diferentes interfaces em relação à matriz. Assim, no caso do sistema Fe-Pb, por exemplo, o pico de mais alta temperatura corresponde à fusão de regiões ricas em Pb com estrutura similar ao Pb puro, enquanto que a transição mais alargada em temperaturas inferiores é atribuída à fusão de Pb presente em regiões interfaciais desordenadas ricas em Fe [41]. O aparecimento desse mesmo desdobramento no caso das amostras de Zn moídas sugere que um efeito similar pode ter sido causado pela presença dos contaminantes ZnO e WC (este último no caso da série Zn (WC)), levando à dispersão de Zn e à ocorrência da fusão separadamente para regiões com diferentes interfaces. A comparação das curvas de DSC com os resultados de DRX previamente apresentados (Figuras 3.1 e 3.5) reforça esse raciocínio, já que o aparecimento do pico duplo de fusão acompanha a redução da intensidade relativa dos picos associados ao Zn nos difratogramas de raios-X e o consegüente crescimento da contribuição devida aos contaminantes.



Figura 3.16: Curvas de DSC medidas durante o aquecimento para as amostras da série Zn (aço) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Zn.



Figura 3.17: Curvas de DSC medidas durante o resfriamento para as amostras da série Zn (aço) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Zn.

O comportamento descrito envolvendo a modificação no perfil do pico de fusão para as amostras moídas da série Zn (aço) pode ser observado na Fig. 3.19, onde são mostrados os valores de temperatura e início (T_{on}) e de pico (T_p) de fusão do Zn para todas as amostras moídas. A análise desse gráfico evidencia o alargamento do pico endotérmico de fusão e seu deslocamento para menores temperaturas com o aumento no tempo de moagem.



Figura 3.18: Evolução simultânea da temperatura do pico (T_p) e temperatura onset (T_{on}) para a série Zn (aço) nos tempos de moagem de 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 horas.

3.2.2 Chumbo (Pb)

Como podemos verificar nas curvas de DSC durante o aquecimento para as amostras da série Pb (aço) (Figura 3.20), a moagem não levou a significativa alteração no perfil do pico de fusão, o que é coerente com os resultados de DRX anteriormente apresentados para essas amostras (Figura 3.9). Observamos apenas uma discreta redução na temperatura de fusão e um alargamento do "onset" dessa transição. Já com relação às curvas de DSC obtidas para essas amostras durante o

resfriamento (Figura 3.21), o aspecto que mais chama a atenção é o sub-resfriamento detectado para a amostra não moída, com a solidificação se iniciando cerca de 8 °C abaixo da temperatura de fusão e só sendo completamente concluída abaixo de 280 °C. Este comportamento também foi encontrado para a solidificação de uma amostra nãopulverizada de Pb e para partículas micrométricas de Pb incrustadas em matriz de AI [9] e parece ser portanto uma característica inerente ao Pb. Para as amostras moídas é interessante observar que, em comparação com a amostra não-moída, a solidificação é facilitada, iniciando-se e sendo concluída em temperaturas mais altas, o que sugere que a introdução de defeitos e impurezas pelo processamento mecânico leva à criação de sítios de nucleação e portanto acelera a cinética de cristalização a partir da fase líquida [1]. Com o aumento no tempo de moagem, nenhuma alteração significativa é observada no perfil do pico de solidificação, em concordância com os resultados obtidos para a fusão. O formato anômalo desses picos registrados nas curvas de DSC no resfriamento deve-se à perturbação na rampa de resfriamento do forno pela ocorrência do evento exotérmico de solidificação.



Figura 3.19: Curvas de DSC medidas durante o aquecimento para as amostras da série Pb (aço) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Pb.



Figura 3.20: Curvas de DSC medidas durante o resfriamento para as amostras da série Pb (aço) moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Pb.

Após o acréscimo de alumina nas amostras de Pb foram obtidos melhores resultados nas curvas de DSC do ponto de vista de redução na temperatura de fusão, como se observa na Figura 3.22, onde aparecem as curvas de DSC registradas durante o aquecimento. Neste caso houve uma variação significativa na temperatura de fusão das amostras da série Pb-Al₂O₃, assim como alargamento do pico de fusão. A partir de cerca de 20 h de moagem foi observado um desdobramento do pico de fusão, analogamente ao discutido para as amostra de Zn. Mais uma vez esse desdobramento parece estar associado à dispersão de Pb em regiões interfaciais desordenadas contendo PbO e/ou Al₂O₃, fases identificadas através dos resultados de DRX (Fig. 3.12).

Com relação às curvas de DSC registradas durante o resfriamento, a Figura 3.23 mostra a ocorrência de sub-resfriamento já para a amostra não moída (0 h), que apresentou um perfil distinto em comparação com a amostra correspondente da série Pb (aço) devido à mistura do pó de Pb com pó de alumina. Com a moagem, novamente a cristalização se mostrou facilitada pela introdução de defeitos e impurezas. O aumento no tempo de moagem levou à redução na temperatura de solidificação, de forma análoga ao encontrado para as amostras de Zn.



Figura 3.21: Curvas de DSC medidas durante o aquecimento para as amostras da série Pb-Al₂O₃ moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Pb.



Figura 3.22: Curvas de DSC medidas durante o resfriamento para as amostras da série Pb-Al₂O₃ moídas por 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 h. A linha vertical indica a temperatura de fusão do Pb.

O comportamento descrito envolvendo a modificação no perfil do pico de fusão para as amostras moídas da série Pb-Al₂O₃ pode ser observado na Fig. 3.24, onde são mostrados os valores de temperatura e início (T_{on}) e de pico (T_p) de fusão do Pb para todas as amostras moídas. A análise desse gráfico evidencia o alargamento do pico endotérmico de fusão e seu deslocamento para menores temperaturas com o aumento no tempo de moagem.



Figura 3.23: Evolução simultânea da temperatura do pico (T_p) e temperatura onset (T_{on}) para a série Pb-Al₂O₃ nos tempos de moagem de 0, 1, 5, 10, 20, 30 e 50 horas.

Os resultados de DSC para as amostras moídas de Zn e Pb mostraram, portanto, que o processamento mecânico levou a alterações significativas no perfil de fusão dos materiais moídos, especialmente no caso das amostras das séries Zn (WC), Zn (aço) e Pb-Al₂O₃. Para a série Pb (aço) o processo de moagem não se mostrou eficiente, como discutido anteriormente em conexão com os resultados de DRX. Em todos os casos foi observada uma redução nas temperaturas de fusão e solidificação acompanhando o aumento no tempo de moagem, indicando que a redução dos cristalitos a dimensões nanométricas, a introdução de deformação na rede cristalina e a criação de regiões interfaciais ricas em defeitos levaram à ocorrência de fusão abaixo da temperatura normal de equilíbrio sólido-líquido para os materiais macroscópicos de referência (Pb e Zn). Como discutido no Capítulo 1, esses resultados são explicados

pelo aumento na contribuição devida a átomos de superfície e/ou em regiões desordenadas de contornos de grão, o que é causado pelo processamento mecânico dos materiais estudados. A existência de fusão antecipada em regiões interfaciais foi evidenciada pela ocorrência de desdobramento do pico de fusão nas amostras contendo quantidades apreciáveis de fases distintas dos elementos Pb e Zn, como ZnO, WC, PbO e Al₂O₃.

3.3 Comparação entre DSC e DRX in situ

Com o objetivo de investigar em detalhe as modificações introduzidas pelos processos de aquecimento e resfriamento na estrutura dos materiais moídos, algumas amostras selecionadas foram submetidas a medidas de DRX *in situ* durante o aquecimento até temperaturas acima do ponto de fusão do Pb e do Zn e posterior resfriamento. Foram selecionadas para essa investigação a amostra da série Pb-Al₂O₃ moída por 30 h e a amostra da série Zn (WC) moída por 20 h.

A Figura 3.25 mostra a evolução do pico principal de DRX do Pb (111), para a amostra Pb-Al₂O₃ 30h com o aumento da temperatura, indicando o desaparecimento da fase cristalina desse material em temperaturas bastante inferiores à temperatura de fusão do Pb "bulk" (327,5 ℃). Na Figura 3.26 verificamos que não ocorreu recristalização completa do Pb após a fusão e resfriamento, pelo menos até a temperatura de 183 ℃, onde foi observado um pico de DRX bastante reduzido em comparação com o difratograma registrado antes do aquecimento. A largura desse pico, entretanto, não foi apreciavelmente modificada com o processamento térmico, indicando que não houve crescimento significativo de cristalito ou remoção de deformações na rede cristalina do Pb com o processamento térmico efetuado durante as medidas de DRX *in situ*.



Figura 3.24: Difratogramas de raios-X registrados durante o aquecimento da amostra Pb-Al₂O₃ 30h.



Figura 3.25: Difratogramas de raios-X registrados para a amostra Pb-Al₂O₃ 30h nas temperaturas indicadas, antes e após o processamento térmico em temperaturas acima do ponto de fusão do Pb.

Por outro lado, o levantamento consecutivo de curvas de DSC mostrou a ocorrência de modificações irreversíveis induzidas pelo processamento térmico e fusão/solidificação do Pb. Como exibido na Fig. 3.27, na segunda e terceira varreduras foi observado um crescimento na intensidade relativa do segundo pico de fusão (próximo a 328 °C), indicando um aumento na contribuição devida a Pb quase puro em regiões com estrutura pouco desordenada. Isso sugere que com os processos de fusão e solidificação houve migração de átomos de Pb a partir das regiões interfaciais desordenadas (envolvendo dispersão de agregados de Pb, PbO e Al₂O₃), onde a fusão acontecia mais cedo, para as regiões mais ordenadas. Simultaneamente, parece ter ocorrido um aumento no tamanho médio de cristalito e/ou remoção de defeitos estruturais mesmo nas regiões interfaciais, levando a um deslocamento da primeira transição endotérmica para temperaturas mais altas na segunda e terceira varreduras (Fig. 3.27). A maior parte dessas modificações devem ter ocorrido com o primeiro aquecimento até acima do ponto de fusão do Pb, como pode ser observado na Figura 3.28, onde fica claro que as transições exotérmicas associadas à solidificação não sofreram alterações apreciáveis entre a primeira e terceira varreduras.



Figura 3.26: Curvas de DSC obtidas no aquecimento da amostra Pb-Al₂O₃ 30 h mostrando a primeira, segunda e terceira varreduras. A linha vertical pontilhada indica a temperatura de fusão do Pb.



Figura 3.27: Curvas de DSC obtidas no resfriamento da amostra Pb-Al₂O₃ 30h para a primeira, segunda e terceira varreduras. A linha vertical pontilhada indica a temperatura de fusão do Pb.

O fato de essas alterações estruturais não terem sido detectadas nas medidas de DRX in situ fica compreendido ao se observar que a cristalização do Pb não foi completa durante o resfriamento da amostra neste segundo caso. Como discutido no Capítulo 1, a cinética do processo de cristalização é extremamente sensível às condições empregadas no resfriamento [1]. Assim, mesmo utilizando a mesma taxa de resfriamento, as condições envolvendo a amostra durante as medidas de DSC foram diferentes daquelas presentes nas medidas de DRX, particularmente no que diz respeito aos porta-amostras utilizados. Uma comparação detalhada entre a evolução da área compreendida pelo pico (111) associado ao Pb, obtida nas medidas de DRX in situ durante o aquecimento e resfriamento, e as curvas de DSC obtidas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento empregada nas medidas de DRX (4°C/min) é mostrada na Figura 3.29. Como pode ser observado, as duas técnicas forneceram resultados não diretamente comparáveis. A evolução da área obtida por DRX mostrou uma redução contínua na fração cristalina de Pb, mesmo em temperaturas bastante abaixo do início da fusão detectada por DSC.

Aqui é importante considerar se é ou não apropriado associar diretamente a redução na área do pico de DRX à redução na quantidade de material cristalino contribuindo para a difração. Em materiais macroscópicos ("bulk"), a redução de intensidade devida ao fator de Debye-Waller é relativamente pequena em temperaturas abaixo da temperatura de fusão do material, de modo que tal associação é correta [10]. No caso dos materiais desordenados obtidos por moagem, não se pode descartar, contudo, a possibilidade de redução na intensidade devido ao aumento na amplitude de vibração atômica com o aumento da temperatura, especialmente para átomos de superfície e em regiões de contorno de grão. Assim, a redução na intensidade do pico de DRX antes do início da fusão detectada por DSC pode estar associada a esse efeito.

Com relação à cristalização a partir da fase líquida, a discrepância mostrada na Figura 3.29 é ainda maior: enquanto na medida de DSC a transição de solidificação foi detectada com pequena magnitude de sub-resfriamento, os difratogramas de raios-X obtidos durante o resfriamento mostraram evolução bastante limitada da fração cristalina, até temperaturas abaixo de 200 °C (como também mostrado na Figura 3.26). Esses resultados deixam claro que para uma análise mais consistente do efeito causado pelo processamento térmico, seria necessária a realização *simultânea* de medidas de DRX *in situ* e de DSC, utilizando a mesma amostra e o mesmo sistema de aquecimento e resfriamento. De qualquer forma, os resultados apresentados para as medidas de DRX *in situ* são úteis para uma compreensão qualitativa sobre o que ocorre no primeiro aquecimento (até a fusão) do material moído: uma transição alargada, iniciando-se bastante abaixo do ponto de fusão, indicando um processo não-abrupto que envolve a fusão antecipada das regiões mais desordenadas, com tamanho de cristalito reduzido e ricas em defeitos estruturais [1,45].



Figura 3.28: Comparação entre a evolução da área do pico (111) associado ao Pb nas medidas de DRX *in situ* para a amostra Pb-Al₂O₃ 30 h com as curvas de DSC registradas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento (4 °C/min).

Um aspecto interessante que merece ser destacado na curva de DSC obtida com aquecimento lento (4°C/min) da amostra Pb-Al2O3 30 h diz respeito à presença evidenciada dos dois picos de fusão. Como pode ser observado na Figura 3.29, as duas transições endotérmicas presentes nesta curva de DSC foram detectadas em temperaturas bem separadas, com a primeira transição mais intensa e alargada e o segundo pico bastante estreito e bem definido em 328°C. Uma seqüência de curvas de DSC obtidas para a mesma amostra com diferentes taxas de aquecimento é mostrada na Figura 3.30. A variação do perfil das transições associadas à fusão é clara: com a redução na taxa de aquecimento os picos tornaram-se mais estreitos e mais separados, além de ter aumentado a intensidade relativa do segundo pico. Há duas razões para esse comportamento. Em primeiro lugar, a largura de qualquer evento térmico (seja uma reação química ou uma transformação física) tende sempre a ser aumentada com

o aumento na taxa de aquecimento, visto que o tempo necessário para conclusão do evento e retorno à linha de base envolve uma maior variação de temperatura quando o aquecimento é mais rápido; tal fato é comum nas técnicas de TGA, DTA e DSC [42,43]. Um segundo aspecto, relacionado à evolução estrutural dos materiais aqui estudados, diz respeito ao caráter cinético das modificações estruturais descritas anteriormente, induzidas pelo aquecimento durante o registro das curvas de DSC. Quanto menor a taxa de aquecimento, mais tempo disponível em altas temperaturas para os processos de migração de átomos de Pb a partir das regiões desordenadas interfaciais (envolvendo dispersão de agregados de Pb, PbO e Al2O3), crescimento de cristalitos e remoção de defeitos estruturais. Assim, com taxas mais lentas, uma maior fração de Pb deve contribuir para o segundo pico de fusão, associado a regiões menos desordenadas contendo Pb puro e com maior tamanho médio de cristalito, levando, portanto, a um aumento na intensidade relativa deste segundo pico.



Figura 3.29: Seqüência de curvas de DSC com diferentes taxas de aquecimento para a amostra Pb-Al $_2O_3$ 30 h.

A Fig. 3.33 compara a evolução da área compreendida pelo pico (101) associado ao Zn, obtida nas medidas de DRX in situ durante o aquecimento e resfriamento da amostra Zn (WC) 20 h, com as curvas de DSC obtidas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento empregada nas medidas de DRX (4°C/min). É possível mais uma vez observar a redução gradual na intensidade do pico de DRX, indicando uma fusão não abrupta. Os mesmos comentários feitos anteriormente para o caso da redução da intensidade do pico de DRX associado ao Pb se aplicam agui: embora a redução devida ao fator de Debye-Waller seja relativamente pequena em temperaturas abaixo da temperatura de fusão para materiais "bulk" [10], no caso dos materiais moídos, com presença de cristalitos nanométricos e regiões interfaciais desordenadas, não se pode descartar a possibilidade de redução na intensidade devido ao aumento na amplitude de vibração atômica com o aumento da temperatura, especialmente para átomos de superfície e em regiões de contorno de grão. Essa possibilidade parece realmente plausível, tendo em vista a grande redução de intensidade de DRX observada na Fig. 3.33 em temperaturas muito abaixo do início da fusão detectada por DSC.



Figura 3.30: Difratogramas de raios-X registrados durante o aquecimento da amostra Zn (WC) 20h.



Figura 3.31: Difratogramas de raios-X registrados para a amostra Zn (WC) 20 h nas temperaturas indicadas, antes e após o processamento térmico em temperaturas acima do ponto de fusão do Zn.

Um pequeno pico endotérmico foi detectado pouco abaixo de 250 °C na curva de DSC obtida no aquecimento da amostra Zn (WC) 20 h (Fig. 3.33). Esse mesmo pico foi observado em todas as amostras contendo Zn. Medidas de análise termogravimétrica (TGA) indicaram uma redução de massa nessas amostras na mesma temperatura, sugerindo que o evento térmico em questão esteja associado a alguma reação de decomposição, possivelmente ocasionada por impurezas presentes no material de partida utilizado para moagem, não possuindo portanto relação com os processos de fusão e solidificação investigados.

Quanto ao processo de solidificação após a fusão e resfriamento da amostra Zn (WC) 20 h, os resultados mostrados na Fig. 3.33 indicam uma boa correlação entre as informações obtidas por DSC e por medidas de DRX *in situ*, ao contrário do encontrado anteriormente para a amostra Pb-Al₂O₃ 30 h. Com o resfriamento, o pico exotérmico de cristalização foi prontamente detectado logo abaixo da temperatura de fusão do Zn;

simultaneamente ocorreu crescimento da área do pico de DRX correspondente, embora com intensidade total menor do que antes da fusão.

Finalmente, no caso da amostra Zn (WC) 20 h não foi observada a separação da transição de fusão em dois picos evidentes, como havia sido no caso da amostra Pb-Al₂O₃ 30 h, mesmo com a baixa taxa de aquecimento utilizada na curva de DSC mostrada na Fig. 3.33. Isso sugere que o efeito de dispersão de átomos da espécie em questão (Zn ou Pb) em regiões interfaciais desordenadas foi mais evidente no caso do Pb misturado com PbO e Al₂O₃ do que para o Zn misturado com ZnO e WC, o que já havia sido sugerido pela análise dos difratogramas de raios-X registrados à temperatura ambiente discutidos na seção 3.1.



Figura 3.32: Comparação entre a evolução da área do pico (101) associado ao Zn nas medidas de DRX *in situ* para a amostra Zn (WC) 20 h com as curvas de DSC registradas com a mesma taxa de aquecimento e resfriamento (4 °C/min).

Capítulo 4

Conclusões

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de se obter Zn e Pb nanoestruturados para se estudar o comportamento de fusão e solidificação desses materiais através da técnica de DSC correlacionada com difração de raios-X. Foram preparadas amostras de Zn moídas com diferentes ferramentas de moagem (de aço ou revestidas de WC) e amostras moídas de Pb puro ou misturado com pó de alumina.

Obtivemos melhores resultados, do ponto de vista de introdução de modificações estruturais e conseqüente alteração do perfil de fusão, na moagem do Pb e do Zn quando estes elementos estavam de alguma forma misturados com outras fases oriundas de contaminação ou de adição proposital (no caso da série Pb-Al₂O₃). Isso se deve ao fato de o Pb e o Zn possuírem um módulo de compressibilidade pequeno, ou seja, são maleáveis e portanto se amassam mas não se quebram, dificultando assim a moagem que se dá devido às sucessivas fraturas das partículas constituintes do material.

Detectamos através dos difratogramas de raios-X a presença das seguintes fases, além do Zn e Pb: os óxidos (ZnO e PbO), devidos à contaminação pré-existente dos materiais de partida e a alguma oxidação adicional ocorrida durante a moagem e manipulação das amostras (mesmo com controle da atmosfera); o WC, devido à contaminação com a ferramenta de moagem (no caso da série Zn(WC)); e o Al₂O₃, devido à mistura proposital para moagem do Pb na série Pb-Al₂O₃.

O processamento mecânico levou à obtenção de pós nanoestruturados de Zn e Pb (misturados com as outras fases mencionadas). Foi observada a tendência geral de redução no tamanho de cristalito e aumento na deformação na rede cristalina em função do aumento no tempo de moagem, sendo obtidos para as amostras mais severamente moídas (tempos de moagem na faixa de 30 a 50 h), cristalitos com dimensões da ordem de 20-30 nm e deformação na faixa de 0,3-0,4%.

Nas curvas de DSC houve redução na temperatura de fusão e alargamento do pico de fusão em todas as amostras moídas, além da ocorrência de sub-resfriamento mesmo para as amostras não moídas. Tais efeitos mostraram-se mais expressivos com

aumento no tempo de moagem. Houve uma redução na temperatura de fusão de 40 °C para o Zn na amostra Zn(WC) 20h e de 23 °C para o Pb na amostra Pb-Al₂O₃ 30h. Um desdobramento do pico de fusão em dois picos parcialmente sobrepostos foi observado para as amostras com altos tempos de moagem, especialmente no caso da série Pb-Al₂O₃, sendo esse efeito evidenciado com redução na taxa de aquecimento empregada nas medidas de DSC. A existência dos dois picos foi associada à fusão separada de Pb em regiões com interfaces distintas: o primeiro pico foi atribuído a agregados de Pb (com dimensões reduzidas) dispersos em regiões interfaciais desordenadas contendo PbO e Al₂O₃; já o segundo pico foi associado a regiões ricas em Pb com estrutura pouco desordenada, onde a temperatura de fusão é próxima do encontrado para o Pb "bulk".

Na comparação entre DSC e DRX *in situ* correlacionamos a ocorrência da transição endotérmica de fusão à redução na intensidade difratada causada pela redução nas quantidades das fases cristalinas Pb ou Zn. A redução na intensidade de DRX foi observada em temperaturas bastante inferiores ao início da fusão detectada por DSC, sugerindo a possibilidade de redução na intensidade devido a um aumento na contribuição do fator de Debye-Waller, associado ao crescimento na amplitude de vibração térmica para átomos em regiões interfaciais desordenadas e em regiões de contorno de grão. Após aquecimento acima dos pontos de fusão e resfriamento, foi observada por DRX uma cristalização lenta para o caso do Pb (amostra Pb-Al₂O₃ 30 h), em contraste com o pico exotérmico detectado nas curvas de DSC logo abaixo da temperatura de fusão, o que mostra o papel desempenhado pelas condições envolvendo a amostra durante as medidas de DSC e de DRX (realizadas com amostras distintas em equipamentos distintos) na cinética de cristalização durante o resfriamento da fase líquida.

Esses resultados mostraram portanto que o processamento mecânico partindo dos pós de Zn e Pb levou a alterações significativas no perfil de fusão dos materiais moídos. Em todos os casos foi observada uma redução nas temperaturas de fusão (e em geral também de solidificação) mesmo com pequenos tempos de moagem, e a magnitude do efeito aumentou com a seqüência do processo de moagem, indicando que a redução dos cristalitos a dimensões nanométricas, a introdução de deformação na rede cristalina e a criação de regiões interfaciais ricas em defeitos levaram à ocorrência de fusão abaixo da temperatura normal de equilíbrio sólido-líquido para os materiais macroscópicos de referência (Pb e Zn).

Como possíveis perspectivas de prosseguimento do trabalho, poderíamos em primeiro lugar ampliar o estudo da cinética de cristalização através do uso de um número maior de taxas de resfriamento. Além disso, o estudo poderia ser estendido para incluir outros elementos com baixos pontos de fusão, como o Sn e o In. Por fim uma limitação experimental do presente trabalho envolveu a realização de medidas de DSC e DRX *in situ* em equipamentos separados, cada um com seu próprio sistema de aquecimento e resfriamento. A análise aqui apresentada mostrou que para uma interpretação mais consistente do efeito causado pelo processamento térmico e comparação direta entre os resultados obtidos pelas duas técnicas, seria necessária a realização simultânea de medidas de DRX *in situ* e de DSC, utilizando a mesma amostra e o mesmo sistema de aquecimento e resfriamento. A possibilidade de utilizar tal aparato experimental portanto seria bastante promissora para um aprofundamento da investigação aqui conduzida.

Referências

- 1. Ubbelohde AR. The Molten State of Matter. 1st edition. John Wiley & Sons.1978.
- 2. Ragone DV. Thermodynamics of Materials. vol. II. John Wiley & Sons. Inc. 1995.
- 3. Zemansky MW. Heat and Thermodynamics. 1st edition. Mc Graw-Hill.1968.
- 4. Garrod C. Statistical Mechanics and Thermodynamics. University Press. Oxford. 1995.
- 5. Höhne GWH. Therm. Acta. 403(2003)25.
- 6. Thomson W. Phil. Mag. 42(1871)448.
- 7. Thomson JJ. Applications of Dynamics. London.1888.
- 8. Rösner H, Scheer P, Weissmuller J, Wilde G. Phil. Mag. Lett. 83(2003)511.
- 9. Sheng HW, Lu K, Ma E. Acta Mater. 46-14(1998)5195.
- 10. Sheng HW, Lu K, Ma E. Nanostruct. Mater. 10-5(1998)865.
- 11. Skripov VP, Koverda VP, Skokov VN. Phys. Stat. Sol. 66(1981)109.
- 12. Singh A, Tsai AP. Sãdhanã. 28(2003)63.
- 13. Couchman PR, Jesser WA. Phil. Mag. 35(1977)787.
- 14. Turnbull D. J. Appl. Phys. 21(1950)1022.
- 15. Lavcevic LM, Ogorelec Z. Mater. Lett. 57(2003)4134.
- 16. Sheng HW, Rent G, Peng LM, Hu ZQ, Lu K. Phil. Mag. Lett. 73(1996)179.
- 17. Sheng HW, Hu ZQ, Lu K. Nanostruct. Mater. 9(1997)661.
- 18. Sheng HW, Zhou F, Hu Z Q, Lu K. J. Mater. Res. 13(1997)308.
- 19. Kellermann G, Craievich AF. Phys. Rev. B. 65(2002)134204-1.
- 20.Ben DT, Lereah Y, Deutscher G, Kofman R, Cheyssac P. Phil. Mag. A. 71(1995)1135.
- 21. Peters KF, Cohen JB, Chung Y. Phys. Rev. B. 57(1998)3430.
- 22. Davies WLM. Análise magnética e estrutural de ligas metaestáveis Fe_xCu_{1-x} preparadas por moagem. Dissertação (Mestrado em Ciências em Física). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 1997.
- 23. Suryanarayana C. Prog. Mater. Sci. 46(2001)1.
- 24. Mohamed FA, Xun Y. Mater. Sci. Eng. A358(2003)178.
- 25. Goswami R, Chattopadhyay K. Acta Metal. Mater. 43(1995)2837.
- 26. Depero LE, Bontempi E, Sangaletti L, Pagliara S. J. Chem. Phys. 118(2003)1400.

- 27. Balzar D, Ledbetter H, Stephens PW. Phis. Rev. B. 59(1999)3414.
- 28. Cullity BD. X-Ray Diffraction. 3st edition. Addison-Wesley Publishing Company. Inc. London. 1967.
- 29. Klug HP, Alexander LE. X-Ray Difraction Procedures. John Wiley & Sons. London. 1974.
- 30. Pereira RD. Propriedades Estruturais e Magnéticas das Ligas Fe₄Co₆₅Ni₂Si₁₅B₁₄ e Fe₇₈Si₉B_{13.} Dissertação (Mestrado em Ciências em Física). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade federal do Espírito Santo. 2003.
- 31. Vives S, Gaffet E, Meunier C. Mater. Sci. Eng. A366(2004)229.
- 32. Scardi P, Leoni M, Delhez R. Appl. Crystal. 21(2004)381.
- 33. Langford J I. Appl. Crystal. 11(1978)10.
- 34. Wilson AJC. Mathematical Theory of X-ray Powder Diffractometry. Centrex. Eindhoven. 1963.
- 35. Stokes AR, Wilson ACJ. Proc. Phys. Soc. London. 56(1944)174.
- 36. Wiliamson GK, Hall WH. Acta. Metall. 1(1953)22.
- 37.de Keijser H, Langford JI, Mittemeijer EJ ,Vogels ABP. J. Appl. Crystal. 15(1982)308.
- 38. Mändar H, Felsche J, Mikli V, Vajakas T. J. Appl. crystal. 32(1999)345.
- 39. Dong YH, Scardi P. J. Appl. Crystal. 33(2000)184.
- 40. Victor RA. Síntese e Propriedades Estruturais e Magnéticas de Manganitas Dopadas com Cobre. Dissertação (Mestrado em Ciências em Física). Programa de Pós-Graduação em Física. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2005.
- 41. Teixeira AA, Freitas JCC, Nunes E, Passamani EC, Kellermann G and Craievich AF. Activity Report/Brazilian Synchotron Light Laboratory. 2004.
- 42. Hainnes PJ. Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and Problems. Chapman & Hall. 1st edition. London. 1995.
- 43. Shimadzu Corporation. DSC-50. Differential Scanning Calorimetry Instruction Manual. Kyoto, Japão. 1989.
- 44. Bernal C. Química Nova. 25(2002)849.
- 45. Clas S-D, Dalton RC, Hancock BC. Pharm. Sci. Technol. Today. 2(1999)311.

- 46. A Indústria Farmacêutica e Análise Térmica. Disponível em: <www.micronal.com.br/farmaceuticas.pdf>, acesso em 29 nov 2005.
- 47. Nunes E, Passamani EC, Larica C, Freitas JCC, Takeuchi AY. J. All. Compds. 345(2002)116.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo