

DIFUSÃO NO SISTEMA NIÓBIO-TITÂNIO ENTRE  
900°C e 1250°C

ALBERTO IRÁNEZ RUIZ

ORIENTADOR: PROF.DR. WOLFGANG MAY

Tese apresentada ao Instituto de  
Física "Gleb Watagin" da Univer-  
sidade Estadual de Campinas, para  
obtenção do título de Mestre em  
Ciências.

Campinas - São Paulo

1978

## AGRADECIMENTOS

A meu orientador Dr. Wolfgang May, pela assistência e encorajamento durante todo o trabalho.

Ao professor Dr. Eduardo Araujo Farah pelas discussões realizadas.

Ao Sr. José.Alfredo Fraymann pelo trabalho de fotografias e "slides".

Aos serviços de apoio desta Instituição pela colaboração e prestação de excelentes trabalhos.

Aos colegas e amigos que me apoiaram e incentivaram do princípio ao fim.

Aos professores, componentes da banca examinadora pelo prestígio concedido.

À FAPESP e CNPq pelo auxílio financeiro. Ao Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto - UNESP pelo apoio concedido.

Enfim a todos que quer direta ou indiretamente colaboraram na execução deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

A meus pais, irmãos,  
a minha esposa Rosa  
Helena e a meu filho  
Sandro.

# ÍNDICE

pg.

Capítulo	I - Introdução. Objetivos e Características dos Materiais Escolhidos . . . . .	1
	I-1 - Introdução e Objetivos	
	I-2 - Características dos Materiais Escolhidos	
Capítulo	II - Teoria de Difusão . . . . .	5
	II-1 - Introdução	
	II-2 - Desenvolvimento das Equações de Difusão através da Termodinâmica	
	II-3 - Modelo Cinético Atômico	
	II-4 - Modelos de Alta Difusividade	
	II-5 - Soluções para Coeficientes de Difusão Químicos ( $\tilde{D}$ )	
	II-5-1 - Método de Boltzmann-Matano	
	II-5-2 - Método de Hall	
	II-6 - Solução para Coeficientes de Difusão Intrínsecos	
Capítulo	III - Métodos Experimentais . . . . .	31
	III-1 - Introdução	
	III-2 - Controle de Impurezas e Homogeneidade	
	III-3 - Preparação de Amostras para Experimentos de Difusão	
	III-4 - Análise através de Microsonda Eletrônica das Amostras Produzidas	

Capítulo IV - Resultados Experimentais . . . . .	51
Capítulo V - Discussão dos Resultados . . . . .	54
Bibliografia . . . . .	58
Fotos . . . . .	61
Figuras . . . . .	62

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS ESCOLHIDOS

### I.1 - Introdução e Objetivos

Não seria exagerado afirmar que os fenômenos de difusão possuem papel fundamental em todas as etapas de preparação e transformação de metais e suas ligas, e mais geralmente no conhecimento de todos os materiais, ha ja visto a vasta gama de fenômenos controlados basicamente por difusão, citados por Adda e Philibert<sup>(1)</sup>:

#### 1) Fenômenos controlados por difusão em metalurgia

Solidificação, homogeneização de ligas, transformação de fase, precipitação, transformação ordem-desordem, recrista lização, restauração, deformação plástica e oxidação de metais.

#### 2) Fenômenos controlados por difusão em metalurgia nuclear

Compatibilidade entre o combustível e o recipiente, reaç ão entre o recipiente e o fluido portador de calor, conta minação do fluido portador de calor pelos elementos forma dos pela reação nuclear no combustível, fenômenos ligado s à precipitação de gases raros, em geral com efeito de fragilização dos materiais.

### 3) Aplicações diversas da difusão nos sólidos

Determinação de diagramas de equilíbrio, estudo das transformações alotrópicas, purificação de metais, determinação indireta de dados termodinâmicos, tratamentos térmicos, tratamentos de superfície, folheamentos, funções p-n em semicondutores, metalurgia do pó, soldas no estado sólido, barreiras anti-difusão, testes de aderência de depósitos metálicos.

Talvez o ponto fundamental dessa importância seja o fato de que o estudo desses exemplos citados juntamente com o conhecimento do movimento e concentração de defeitos pontuais denotado através de experimentos apropriados poder fornecer um melhor entendimento de como se movimentam os átomos através da matéria, proposição esta básica da difusão.

O aparecimento e rápido desenvolvimento de novas técnicas analíticas e instrumentais tais como as que se baseiam no uso de radioisótopos, e na microanálise, através da microsonda eletrônica pode ser explicado também pelo interesse que esses ramos de pesquisa suscitaram nos especialistas das mais diversas áreas.

A possibilidade de se fazer um trabalho específico em difusão, decorreu da facilidade inicial de se contar com uma microsonda eletrônica instalada neste Instituto de Física, aliado ao interesse que existia no mesmo, no estudo dos processos cinéticos para a produção de supercondutores, o que se conciliava com a viabilidade de

estudar o transporte de massa decorrente de gradientes de concentração que traria como benefícios além da obtenção de experiência no manuseio de instrumentação moderna ligada à teoria de processos dos materiais, uma colaboração específica na produção de supercondutores, através da análise do sistema Nióbio-Titânio.

Mais especificamente tal trabalho consiste de uma introdução à teoria da Difusão e às soluções das equações de Difusão para a interpretação de dados experimentais obtidos das combinações tratadas entre materiais puros e sua liga.

Para a determinação do coeficiente de difusão de partes definidas do sistema, era necessário conseguir ligas homogêneas dos metais puros, onde esta preparação para futuras amostras, através de forno de feixe de elétrons é por si só um bom exemplo para se constatar a necessidade do conhecimento do coeficiente de difusão, e será tratado na primeira parte do capítulo experimental.

## I.2 - Características dos Materiais Escolhidos<sup>(2-7)</sup>

Os materiais escolhidos para este trabalho, Nióbio e Titânio, possuem propriedades que aumentam o interesse no melhor conhecimento dos mesmos, bem como de suas ligas, devido à sua possível aplicação por exemplo na Indústria Aeroespacial, em Reatores Atômicos ou mesmo na construção de Magnetos Supercondutores, tudo isto facilitado pela abundância do elemento Nióbio no Brasil (aproximadamente 80% das reservas mundiais).



O sistema Nióbio-Titânio apresenta um diagrama de equilíbrio, ver figura (1), onde a região compreendida entre 885°C e 1668°C possui características homogêneas da fase  $\beta$ Ti-Nb e portanto nessa região o processo de difusão não sofre as distorções provocadas pela formação de fases intermetálicas.

Características específicas dos dois metais podem ser vistas na tabela abaixo:

Características	Nióbio	Titânio
Grupo na tabela periódica	VB	IVB
Estrutura	BCC	HCP
Raio atômico (Å)	1,46	1,47
Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	8,57	4,51
Temperatura de fusão (°C)	2464	1690
Taxa de evaporação (g/cm <sup>2</sup> s)	$8,0 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-4}$
Pressão de vapor (Torr)	$8,5 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-3}$
Classificação Tecnológica	Refratário	Reativo

TEORIA DE DIFUSÃOII.1 - Introdução

Na existência de gradientes de concentração químicos, em sistemas a altas temperaturas, torna-se possível a descrição do processo de transporte de átomos, através das leis de Fick<sup>(8)</sup>, como

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (1)$$

que é conhecida por Primeira Lei de Fick, onde  $J_i$  é a quantidade de material transportado por unidade de área na unidade de tempo,  $\frac{\partial C_i}{\partial x}$  é o gradiente de concentração na direção normal da área considerada, onde se  $C_i$  a concentração for expressa nas mesmas unidades de  $J_i$ , por exemplo número de partículas em mol por unidade de volume, então a constante de proporcionalidade  $D_i$  chamada coeficiente de difusão será expressa em dimensões de (comprimento)<sup>2</sup> (tempo)<sup>-1</sup>, normalmente cm<sup>2</sup>/s e o sinal negativo indica que a difusão ocorre de forma a diminuir os gradientes de concentração.

Esta equação (1) é estabelecida para o cálculo de  $D_i$  em regimes estacionários, pois o gradiente  $\frac{\partial C_i}{\partial x}$  é constante com o tempo.

Para os processos transitórios, isto é em regimes não estacionários, há a necessidade de se utilizar uma segunda equação diferencial que considere a conserva

ção da matéria em todo o volume, além de relacionar a variação da concentração com o tempo, o que pode ser feito por meio de

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

conhecida como Segunda Lei de Fick e cuja solução, isto é, a função  $C(x,t)$  dependerá das condições iniciais e das condições limites que são impostas pela experiência.

Na segunda parte deste capítulo serão desenvolvidas as leis da difusão através da termodinâmica no seu modo mais geral, ou seja sem considerar extensamente a estrutura atomística da matéria, onde a energia livre do sistema pode ser descrita por

$$\Delta G(p,T,n_1,n_2,\dots) = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

sendo  $\Delta H$  a entalpia,  $T$  a temperatura absoluta e  $\Delta S$  a variação da entropia e a partir de um modelo simples da velocidade das partículas,

$$V = MF \quad (4)$$

onde estas se encontram sob a ação de uma força  $F$  dada pelo gradiente de potencial químico, chamada "driving force" do transporte e onde  $M$  a mobilidade é uma constante de proporcionalidade que engloba os valores da energia de ativação do processo determinado por um estado de transição, chega-se aos diferentes coeficientes de difusão.

A seguir na terceira parte deste capítulo, para a discussão específica da relação do coeficiente de difusão  $D$  com a temperatura considerou-se um modelo cinético atomístico de vacâncias, através do qual chega-se a uma expressão do tipo de Arrhenius, isto é:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

onde  $D_0$  é um fator de frequência,  $Q$  é a energia de ativação do sistema,  $T$  a temperatura absoluta do processo e  $R$  a constante dos gases perfeitos.

Em sistemas que envolvem materiais com pontos de fusão bem distintos, como neste caso, Titânio  $1690^{\circ}\text{C}$  e Nióbio  $2464^{\circ}\text{C}$  e ainda em relação à temperatura experimental usada nos tratamentos térmicos ( $900^{\circ}\text{C}$  a  $1250^{\circ}\text{C}$ ), pode haver o aparecimento de outros processos de difusão que não o normal de difusão pelo volume e em vista disso serão descritos na quarta parte deste capítulo alguns modelos de alta difusividade, como o de difusão através do contorno de grão, ou através de deslocamentos, sem contudo discutir os diferentes métodos de solução para tais casos.

A discussão das soluções para difusão pelo volume será feita na quinta parte deste capítulo através dos métodos mais usados em análises de gradientes de concentração químicos, que são os métodos de Boltzmann<sup>(9)</sup>-Matano<sup>(10)</sup> e de Hall<sup>(11)</sup>, assim como pelas equações de Darken<sup>(12)</sup> na parte seguinte.

## II.1 - Desenvolvimento das equações de difusão através da Termodinâmica (1,13-18)

A obtenção da primeira lei de Fick através da termodinâmica clássica permite um melhor entendimento sobre a força  $F$  responsável pelo processo de transporte, bem como sobre a mobilidade  $M$ .

Considere-se um sistema em seu estado inicial, que pelas condições externas dadas por variáveis de estado, como por exemplo, pressão, temperatura ou composição química não esteja em equilíbrio termodinâmico. Existirá então uma "driving force"  $\Delta G(N)$  que tenderá a fazer com que o sistema chegue ao nível mínimo de energia livre, ou seja, ao equilíbrio.

Essa mudança no entanto é dificultada pela existência de uma barreira de potencial que as partículas devem vencer, e que é termodinamicamente definida por um estado de transição onde a diferença entre o estado antes de agir a "driving force" e o estado inicial é dada pela energia de ativação do processo. (figura 2)

A energia de ativação necessária para se chegar ao estado de transição é dada através da energia térmica de vibração dos átomos e a determinação dos valores dessa energia de ativação depende do modelo atômico do processo, como será adiante discutido.

Considerando-se agora dois metais A e B com solubilidade total e com certa quantidade de moles  $n_A$  e  $n_B$ , a sua mistura mecânica terá uma energia livre dada por:

$$G_{\text{mistura}}(N) = G_A^0 N_A + G_B^0 N_B \quad (6)$$

onde  $N_{A,B}$  são as frações molares como  $N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$  e  $N_A = 1 - N_B$  e  $G_{A,B}^0$  as energias livres dos metais puros (estado padrão).

A uma temperatura mais elevada essa mistura mecânica inicial, transforma-se pela sua solubilidade em liga homogênea AB a qual agora possuirá uma menor energia livre como se vê na figura (3) e que pode ser dada através de:

$$G_{\text{liga}}(N) = (G_A^0 + \Delta \bar{G}_A) N_A + (G_B^0 + \Delta \bar{G}_B) N_B \quad (7)$$

onde  $\Delta \bar{G}_{A,B}$  é a energia livre parcial molar, e os termos entre parenteses representam os potenciais químicos dos elementos em questão, conhecidos normalmente como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i \gamma_i$$

Tal processo provoca uma variação na energia livre, que pode ser obtida pela subtração das duas expressões anteriores o que define o termo  $\Delta G(N)$  denominado "driving force"; e que, pela equação (3)

$$\begin{aligned} \Delta G(N) &= \Delta \bar{G}_A N_A + \Delta \bar{G}_B N_B \\ &= \Delta H - T \Delta S \end{aligned} \quad (8)$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia, devido à formação do cristal, que é zero para misturas ou soluções ideais,  $T$  a temperatura absoluta e  $\Delta S$  a variação da entropia dada por  $-R \sum_i N_i \ln N_i$ .

Para sistemas não ideais, onde  $\Delta H \neq 0$ , há a

necessidade de se introduzir a atividade (a) em lugar da concentração (N), e dos valores obtidos através da equação anterior

$$\Delta \bar{G}_A = RT \ln N_A \quad ; \quad \text{obtem-se agora } \Delta \bar{G}_A = RT \ln a_A \quad (9)$$

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

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

jã que  $a_{A,B}$  é designada como a fração atômica de A,B por

$$a_i = \gamma_i N_i \quad (10)$$

onde,  $\gamma_i$ , o coeficiente de atividade é 1 para soluções ideais.

Para a difusão, onde se tem num elemento  $\Delta x$  da amostra AB um gradiente de concentração e consequentemente uma força atuante nas partículas A e B dentro desse elemento, essa força termodinâmica virtual atuante sobre um mol será proporcional a  $(-)\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial x}\right)$ .

Considerando-se agora a equação da velocidade das partículas  $V = MF$  (4) onde M é a tendência da velocidade sob um gradiente de potencial unitário ou mobilidade, então a força F sobre uma partícula A ou B será dada por:

$$F_i = - \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial x} = - KT \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \quad (11)$$

onde,  $N_{AV}$  = número de Avogadro

$$\frac{R}{N_{AV}} = K = \text{constante de Boltzmann}$$

que com a multiplicação do número de partículas  $Z_i$  na unidade de volume e a introdução da mobilidade  $M_i$  das partículas, transforma-se na densidade do fluxo de partículas:

$$j_i = - Z_i M_i \frac{1}{N_A} \frac{\partial \Delta \bar{G}_i}{\partial x} = - Z_i M_i K T \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \quad (12)$$

e que corresponde à Primeira Lei de Fick.

Num caso mais geral deve-se considerar a interação entre as diferentes partículas, conseguindo-se assim uma expressão como:

$$j_i = - \sum_{ik} A_{ik} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_k}{\partial x} \quad (13)$$

onde:

$A$  = matriz que pelo princípio da reciprocidade tem  $A_{ik} = A_{ki}$   
 $k$  - número de componentes

Há além disso, que introduzir para um cristal de mistura substitucional uma terceira componente, que é o fluxo de vacâncias representado por  $V$ , com o que se consegue:

$$\begin{aligned} j_A &= - A_{AA} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial x} - A_{AB} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_B}{\partial x} - A_{AV} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_V}{\partial x} \\ j_B &= - A_{AB} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial x} - A_{BB} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_B}{\partial x} - A_{BV} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_V}{\partial x} \\ j_V &= - A_{AV} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_A}{\partial x} - A_{BV} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_B}{\partial x} - A_{VV} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial \Delta \bar{G}_V}{\partial x} \end{aligned} \quad (14)$$



e que sob a condição de que  $j_A + j_B + j_V = 0$  simplifica-se a:

$$j_A = -A_{AA} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial(\Delta\bar{G}_A - \Delta\bar{G}_V)}{\partial x} - A_{AB} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial(\Delta\bar{G}_B - \Delta\bar{G}_V)}{\partial x} \quad (15)$$

$$j_B = -A_{AB} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial(\Delta\bar{G}_A - \Delta\bar{G}_V)}{\partial x} - A_{BB} \frac{1}{N_{AV}} \frac{\partial(\Delta\bar{G}_B - \Delta\bar{G}_V)}{\partial x}$$

Onde se sabe através do efeito Kirkendall ser  $|j_A| \neq |j_B|$ .

Tomando-se agora a expressão para o valor de  $\Delta\bar{G}_V = RT \ln \frac{Z_V}{Z_V^0}$  onde  $Z_V$  é o número de vacâncias por  $\text{cm}^3$ ,  $Z_V^0$  o número de vacâncias por  $\text{cm}^3$  no equilíbrio e podendo considerar cada ponto da amostra como em equilíbrio em relação a elas, teremos  $Z_V = Z_V^0$  e então  $\Delta\bar{G}_V = 0$ .

Obtêm-se das equações (9) e (15) com a simplificação anterior que:

$$j_A = -A_{AA} KT \frac{\partial \ln a_A}{\partial x} - A_{AB} KT \frac{\partial \ln a_B}{\partial x} \quad (16)$$

$$j_B = -A_{AB} KT \frac{\partial \ln a_A}{\partial x} - A_{BB} KT \frac{\partial \ln a_B}{\partial x}$$

Tanto a energia livre como a atividade são consideradas como sendo funções da fração molar (N), portanto, se for tomado  $Z_{A,B}$  como sendo o número de átomos de A ou B por  $\text{cm}^3$  e  $N_{A,B} = \frac{Z_{A,B}}{Z}$  onde Z é o número total de espaços de rede na unidade de volume, ter-se-á feito uma transformação para porcentagem em volume como é re-

querido.

Com a aproximação de que  $Z$  seja constante na região de difusão, as equações anteriores (16) podem ser reescritas como:

$$j_A = - A_{AA} KT \frac{d \ln a_A}{d N_A} \frac{\partial N_A}{\partial x} - A_{AB} KT \frac{d \ln a_B}{d N_B} \frac{\partial N_B}{\partial x} \quad (17)$$

$$j_B = - A_{AB} KT \frac{d \ln a_A}{d N_A} \frac{\partial N_A}{\partial x} - A_{BB} KT \frac{d \ln a_B}{d N_B} \frac{\partial N_B}{\partial x}$$

Tomando como válido que valha

$$\frac{d \ln a_{A,B}}{d N_{A,B}} = \frac{d \ln a_{A,B}}{N_{A,B} d \ln N_{A,B}}, \quad \partial Z_A = - \partial Z_B \quad e$$

$$\frac{1}{N_{A,B}} \frac{\partial N_{A,B}}{\partial x} = \frac{1}{Z_{A,B}} \frac{\partial Z_{A,B}}{\partial x}$$

tem-se então:

$$j_A = - A_{AA} \frac{KT}{Z_A} \frac{d \ln a}{d \ln N} \frac{\partial Z_A}{\partial x} - A_{AB} \frac{KT}{Z_B} \frac{d \ln a}{d \ln N} \frac{\partial Z_B}{\partial x} =$$

$$- (A_{AA} \frac{KT}{Z_A} - A_{AB} \frac{KT}{Z_B}) \frac{d \ln a}{d \ln N} \frac{\partial Z_A}{\partial x} \quad (18)$$

$$j_B = - A_{AB} \frac{KT}{Z_A} \frac{d \ln a}{d \ln N} \frac{\partial Z_A}{\partial x} - A_{BB} \frac{KT}{Z_B} \frac{d \ln a}{d \ln N} \frac{\partial Z_B}{\partial x} =$$

$$- (A_{BB} \frac{KT}{Z_B} - A_{AB} \frac{KT}{Z_A}) \frac{d \ln a}{d \ln N} \frac{\partial Z_B}{\partial x}$$

Com a introdução de  $C_{A,B} = \frac{Z_{A,B}}{N_{AV}}$  como sendo a concentração do elemento A ou B em mol por unidade de volume e de  $J_{A,B} = \frac{1}{N_{AV}} j_{A,B}$  como o fluxo de matéria A ou B em mol por unidade de área na unidade de tempo, pode-se comparar as expressões anteriores (18) com a equação da Primeira Lei de Fick (1) obtendo as expressões termodinâmicas dos coeficientes de difusão

$$D_A^{AB} = \left( A_{AA} \frac{KT}{Z_A} - A_{AB} \frac{KT}{Z_B} \right) \frac{d \ln a}{d \ln N} \quad (19)$$

$$D_B^{AB} = \left( A_{BB} \frac{KT}{Z_B} - A_{AB} \frac{KT}{Z_A} \right) \frac{d \ln a}{d \ln N}$$

onde  $D_A^{AB}$  e  $D_B^{AB}$  são os coeficientes de difusão intrínsecos ou parciais para os quais  $A_{AB} = 0$  e onde vale  $A_{AA} = Z_A M_A$ .

Esses coeficientes anteriores podem ser obtidos através das equações de Darken<sup>(12)</sup> e são idênticos aos coeficientes de auto-difusão  $D_{A^*,B^*}^{AB}$  quando o fator termodinâmico for igual à unidade, o que acontece em ligas ideais, correlacionando-se aí com o coeficiente de difusão ideal de Einstein ( $D = MKT$ ).

Através do desenvolvimento da termodinâmica dos processos irreversíveis foi possível então a obtenção da equação da Primeira Lei de Fick, bem como dos diferentes coeficientes de difusão, com uma melhor compreensão das diferentes regiões de influência das grandezas físicas envolvidas.

Esse fato foi facilitado pela analogia dessa

primeira lei  $J = - D \frac{\partial C}{\partial x}$  com uma equação simples da velocidade das partículas  $V = MF$  onde o termo isolado à esquerda  $V$  e principalmente  $J$  envolve o conceito de volume.

O termo seguinte,  $M$ , mobilidade ou  $D$ , coeficiente de difusão demonstra envolver uma interação dinâmica entre as partículas, onde se evidencia também a inclusão da energia de ativação como necessária para o processo de transporte.

Engloba ainda o coeficiente de difusão ou mobilidade um fator termodinâmico, originado por ser este um sistema não ideal o que causa uma variação da Entalpia e Entropia do sistema e gerando um gradiente de potencial químico, transformado em atividade, chamado "driving force" do sistema.

Esta "driving force" do sistema está também incorporada ao último termo  $(\frac{\partial C}{\partial x})$ , gradiente de concentração, ou  $F$ , força sobre as partículas, através do gradiente de potencial químico e consequentemente da atividade, sendo este um termo de interação estática entre as partículas.

### II.3 - Modelo Cinético Atomístico (1,13-18)

São poucas e notáveis as exceções nas quais as velocidades de reação não aumentam rapidamente com o aumento da temperatura.

Entretanto, com a condição de que a variação da temperatura não seja muito grande a dependência entre a temperatura e a velocidade da maioria das reações obede-

ce uma equação do tipo Arrhenius, ou seja, existe uma relação linear entre o logarítmo do coeficiente de difusão  $D$  e o inverso da temperatura absoluta ( $T$ ).

Para um melhor entendimento deste tipo de equação, há a necessidade de se introduzir um modelo cinético atomístico através do qual é possível relacionar parâmetros tais como frequência de saltos ou entalpia de formação de vacâncias a grandezas como coeficientes de difusão ou energias de ativação.

Tomando-se dois planos atômicos adjacentes separados por uma distância  $d$  e designados respectivamente por 1 e 2 nos quais exista aleatoriamente átomos do plano, vacâncias e átomos traçadores, se tem e num  $\bar{s}$ o eixo, um fluxo líquido de átomos traçadores através dos planos 1 e 2, que pode ser dado por:

$$j_T = \frac{1}{2} (n_1 - n_2) \Gamma$$

onde o fator  $\frac{1}{2}$  é a probabilidade dos átomos saltarem num dos dois sentidos do eixo escolhido,  $n_{1,2}$  é o número de átomos por unidade de área que saltam através dos planos 1 e 2 e  $\Gamma$  a frequência dos saltos na unidade de tempo.

A introdução de  $Z_{1T}$  e  $Z_{2T}$  como a concentração de traçadores por  $\text{cm}^3$  nos dois diferentes planos espaçados de  $\underline{d}$  e de  $\Delta G_m$  como a variação na energia livre de Gibbs para o movimento dos átomos possibilita expressar uma equação para o fluxo líquido de traçadores como:

$$j_T = \frac{1}{6} \Gamma Z_{1T} d \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) z \frac{Z_V}{Z} - \frac{1}{6} \Gamma Z_{2T} d \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) z \frac{Z_V}{Z} \quad (20)$$

onde considerou-se o fator  $\frac{1}{6}$  como a probabilidade do átomo saltar numa das direções possíveis,  $z$  o número de coordenação e  $\frac{Z_V}{Z}$  a concentração de vacâncias.

Essa equação pode ser reduzida a

$$j_T = - \frac{1}{6} \Gamma \, d^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) z \frac{Z_V}{Z} \frac{\partial Z_T}{\partial x} \quad (21)$$

e com a concentração de vacâncias expressa por

$$\frac{Z_V}{Z} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

onde  $\Delta G_f$  é a energia livre de formação de vacâncias por mol tem-se para a difusão através de um mecanismo de vacâncias

$$D_A^* = \left[ \frac{1}{6} \Gamma z \, d^2 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{R}\right) \right] \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{RT}\right) \quad (22)$$

pois sabe-se ser a primeira lei de Fick igual a

$$j_T = D_A^* \frac{\partial Z_T}{\partial x} .$$

O primeiro termo, entre colchetes, da eq. (22) pode ser substituído pelo correspondente  $D_0$  que é expresso nas mesmas unidades de  $D$  e é chamado fator de frequência, podendo variar com a composição mas sendo independente da temperatura, o segundo termo, ou seja, a soma de  $\Delta H_m$  e  $\Delta H_f$  pode ser tomado como  $Q$  que é quasi-independente da temperatura, e é chamado de Energia de Ativação.

Consequentemente pode-se escrever uma equação

do tipo Arrhenius que descreva o coeficiente de difusão como:

$$D = D_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \quad (23)$$

#### II.4 - Modelos de alta difusividade<sup>(1,14,18-23)</sup>

Até agora foram considerados os mecanismos de difusão somente para cristais perfeitos, todavia em cristais reais existem sempre zonas de distorções, tais como superfícies, contornos de grão e deslocamentos, cujas estruturas não muito bem definidas consequentemente proporcionam uma maior probabilidade na frequência de saltos pelos átomos, o que os torna caminhos de mais rápido transporte.

Em função da relação entre a concentração desses defeitos e o volume da amostra, existe uma maior ou menor influência dos mesmos na difusão total.

Esta influência da difusão através de defeitos que se adiciona sempre à difusão normal através do volume dos grãos será maior a temperaturas mais baixas devido à energia de ativação desses processos ter valor aproximadamente da ordem de meia energia de ativação para o processo de difusão através do volume da amostra.

A comprovação deste fato pode ser vista através da Fig. (4) tomada como exemplo e conseguida<sup>(19)</sup> usando-se para tal fim amostras de prata mono e policristalina, através de auto-difusão.

Normalmente a temperatura onde a influência des

te processo para limite de grão se faz notar no coeficiente de difusão é na ordem de dois terços da temperatura de fusão do material e para o processo de difusão através de deslocamentos a influência da temperatura situa-se entre um terço a meio da temperatura de fusão, esta sendo sempre tomada na escala absoluta.

Especialmente, como no caso deste trabalho, onde os metais envolvidos possuem pontos de fusão bem diferentes e onde as temperaturas usadas para tratamento e confecção das amostras de difusão são baixas em relação ao ponto de fusão de um dos componentes haverá então nesse lado influência do tipo já citado.

Considerações teóricas a respeito desses processos foram dadas por exemplo através dos modelos propostos por Fisher<sup>(20)</sup> e Whipple<sup>(21)</sup>, onde no caso mais simples o primeiro dá uma equação modificada da segunda lei de Fick para difusão através de limite de grão como se segue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{cg} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{2}{\delta} D_{vol} \cdot \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\delta/2} \quad (24)$$

onde  $\delta$  é a espessura do contorno de grão.

Para difusão através de deslocamentos o coeficiente de difusão total pode ser relacionado segundo Hart<sup>(22)</sup>-Mortlock<sup>(23)</sup> por

$$D_T = D_d g + D_{vol} (1-g) \quad (25)$$

onde  $D_d$  é o coeficiente de difusão através de deslocamentos e



$g = \frac{\bar{E}_d}{T} \approx 10^{-7}$  é um fator relativo de permanência na região de rápida difusividade.

## II.5 - Soluções para coeficientes de difusão químicos ( $\bar{D}$ )(1,9-14,18,25)

É fato comprovado que nas experiências de difusão química, a concentração varia geralmente dentro de um grande domínio.

Os átomos, no curso da difusão, migram dentro de um campo de força variável, o que faz com que o coeficiente de difusão não seja constante em todo o sistema.

Um dos métodos empregados para casos em que o coeficiente de difusão varia com a concentração  $D=D(C)$ , é o Boltzmann<sup>(9)</sup>-Matano<sup>(10)</sup>, solução esta que é a mais frequentemente utilizada em estudos metalúrgicos de difusão e que será descrita a seguir.

### II.5.1 - Método de Boltzmann- Matano

Este método permite o cálculo do coeficiente de difusão em função da concentração, a partir da curva experimental  $C(x)$ , no caso de uma distribuição inicial infinita, que é o caso de uma amostra de difusão constituída de dois materiais suficientemente espessos, para que após o tratamento térmico a que forem submetidos, ainda haja em suas extremidades uma parte do material que não tenha sido afetada pela difusão.

As condições iniciais são então:

$$t = 0 \quad C = C_0 \quad \text{para } x < 0$$

$$C = 0 \quad \text{para } x > 0$$

Se  $D$  é unicamente função da concentração, como foi suposto anteriormente, pode-se então utilizar a transformação de Boltzmann:

$$\lambda = x/\sqrt{t} \quad (26)$$

sendo  $f$  uma função de  $x$  e  $t$ , portanto de  $\lambda$ :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial \lambda} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (27)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{\partial f}{\partial \lambda} \frac{1}{2} \frac{\lambda}{t} \quad (28)$$

Por outro lado a equação de Fick para um sistema unidirecional escrita para quando o coeficiente de difusão for função da concentração, é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2)$$

A introdução de  $\lambda$  nas equações anteriores torna a equação (2):

$$- \frac{1}{2} \lambda \frac{dC}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (29)$$

que integrada em relação a  $C$  torna-se:

$$- \frac{1}{2} \int_0^C \lambda dC = \left| D \cdot \frac{dC}{d\lambda} \right|_0^C = D \left( \frac{dC}{d\lambda} \right)_C \quad (30)$$

de onde

$$D(C) = - \frac{1}{2} \frac{\int_0^C \lambda dC}{\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)_C} \quad (31)$$

ou substituindo  $\lambda$  por seus correspondentes em (26) obtem-se:

$$D(\dot{C}) = - \frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC}\right)_{\dot{C}} \int_0^C x d\dot{C} \quad (32)$$

A solução da equação (2) e conqunte obtenção da nova equação (32) é devida a Boltzmann (1894), tendo sido Matano (1932-3) o primeiro a usar o método para determinar  $D(C)$ .

É em função disso que a equação (32) é conhecida com Equação de Boltzmann-Matano.

Se for integrar-se a equação (30) entre  $C=0$  e  $C = C_0$ , ou seja sobre todo o domínio da concentração, nota-se que:

$$\left(\frac{dC}{d\lambda}\right)_{C=0} = \left(\frac{dC}{d\lambda}\right)_{C=C_0} = 0$$

e portanto

$$\int_0^{C_0} \lambda dC = \int_0^{C_0} x dC = 0 \quad (33)$$

onde esta condição determina o lugar de origem sobre o eixo  $\lambda$  ou  $x$ .

Esse lugar de origem é a posição de um certo plano, chamado Plano ou Interface de Matano, que delimita duas áreas iguais sob a curva da concentração, sendo tomado para tal como  $x$  ou  $\lambda = 0$  na equação (33).

A Interface de Matano é o plano através do qual quantidades de matéria iguais, seja em massa por unidade de volume, seja em número de átomos por unidade de volume, passam nos dois sentidos.

Pode-se calcular então o coeficiente de difusão para qualquer ponto da curva, diversos valores de concentração portanto, medindo-se para tal a área sob esse ponto  $\int_0^{C'} x dC'$  ponto de concentração  $C'$  por exemplo na figura (5), aplicando-se em seguida a tangente à curva,  $(\frac{dx}{dC})_{C'}$ , num plano que passe por esse ponto e que seja paralelo ao eixo das abscissas.

O método gráfico de Boltzmann-Matano descrito anteriormente, tem como é sabido vários inconvenientes.

Ele acarreta a medida da inclinação e áreas de uma curva, cujas ordenadas e inclinações tendem ao infinito nos finais do intervalo de concentração.

Coeficientes de difusão calculados dessa maneira para concentrações próximas aos valores limites são portanto também sujeitos a consideráveis incertezas.

Entretanto, são esses coeficientes de difusão extremos, ou seja para baixas concentrações de grande importância no entendimento dos mecanismos de difusão para soluções e é obviamente desejável conhecê-los precisamente.

Um outro método, menos rigoroso matematicamen-

te, mas mais cômodo e eficaz para certos casos particulares é o método de Hall<sup>(11)</sup> que a seguir se discutirá.

## II.5.2 - Método de Hall<sup>(11)</sup>

Com o fim de se representar graficamente a curva experimental  $C(x)$  em suas coordenadas aritméticas, plota-se a concentração  $C/C_0$  em função de sua única variável  $\lambda$  ( $\lambda = x/\sqrt{t}$ ) sobre um papel gaussio-aritmético.

Essa nova curva obtida é composta de dois segmentos de reta em suas duas extremidades.

Nessas duas regiões de concentrações máximas e mínimas é onde se calculam os coeficientes de difusão e é nessa mesma região em que a imprecisão do método de Boltzmann-Matano é maior.

A porção retilínea da curva pode ser representada por uma equação do tipo:

$$C/C_0 = \operatorname{erfc}(h\lambda + K) = \operatorname{erfc} u \quad (34)$$

onde  $\operatorname{erfc} u$  pode ser definido pela relação

$$\operatorname{erfc} u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^u \exp(-z^2) dz \quad (35)$$

Para efeito de cálculo é conveniente usar a expressão

$$\operatorname{erfc} u = \frac{1}{2} (1 + \operatorname{erf} u)$$

onde

$$\operatorname{erf} u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-z^2) dz$$

Introduzindo os parâmetros  $h$  e  $K$ , que são respectivamente o coeficiente angular e a posição onde a reta corta o plano de Matano (coeficiente linear), tem-se de (34) e (35)

$$\frac{d(C/C_0)}{d\lambda} = \frac{h}{\pi^{1/2}} \exp(-u^2) \quad (36)$$

$$\frac{d\lambda}{dC} = \frac{\pi^{1/2}}{h C_0} \exp(u^2) \quad (37)$$

$$\int_0^C \lambda dC = \frac{h C_0}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{\lambda} \lambda \exp(-(h\lambda-K)^2) d\lambda \quad (38)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{h C_0}{\pi^{1/2}} - \frac{1}{2h^2} \int_{-\infty}^{\lambda} d\{\exp|-(h\lambda+K)^2|\} - \\ &- \frac{K}{h^2} \int_{-\infty}^{h\lambda+K} \exp(-z^2) dz \end{aligned} \quad (39)$$

$$= - \frac{C_0}{2h\pi^{1/2}} \exp|-(h\lambda+K)^2| - \frac{C_0 K}{h} \operatorname{erfc}(h\lambda+K) \quad (40)$$

$$= - \frac{C_0}{2h\pi^{1/2}} \exp(-u^2) - \frac{KC}{h} \quad (41)$$

Substituindo em  $D(C) = - \frac{1}{2} \frac{dC}{dC} \int_0^{\lambda dC}$  (Equação de Boltzmann

$$D(C) = \frac{\sqrt{\pi}}{2C_0 h^2} \exp(u^2) \left( \frac{C_0}{2h\pi^{1/2}} \exp(-u^2) + KC \right) \quad (42)$$

$$= \frac{1}{4h^2} + \frac{K\sqrt{\pi}}{2h^2} \exp(u^2) \frac{C}{C_0} \quad (43)$$

Portanto

$$D(C) = \frac{1}{4h^2} + \frac{K\sqrt{\pi}}{2h^2} \exp(u^2) \operatorname{erfc} u \quad (44)$$

A expressão anterior permite o cálculo do coeficiente de difusão para diversos valores de  $u$  e portanto de  $C$ , sendo as constantes  $h$  e  $K$  medidas graficamente.

Para as concentrações médias, isto é, entre os dois segmentos de reta obtidos em coordenadas gaussio-aritméticas, deve-se calcular  $D$  através do método de Boltzmann-Matano.

Neste método também é usado como origem das abcissas o plano de Matano.

Em muitos eventos, este método analítico apresenta resultados iguais ou superiores aos de procedimento gráfico, particularmente próximos aos limites do intervalo de concentração, com vantagem em termos de facilidade e simplicidade.

## II.6 - Solução para coeficientes de difusão intrínsecos (1,12-14,18,24,25)

O efeito Kirkendall<sup>(24)</sup> mostra que numa difu-

são ocorrida entre dois metais, os átomos dos componentes se movem com diferentes velocidades, e o fluxo de átomos através da secção reta definida pelas marcas ou porosidades não é a mesma para as duas espécies atômicas.

Isso pode ser melhor visto se forem definidos  $D_A$  e  $D_B$  como sendo o movimento dos átomos A e B respectivamente, ou seja, como coeficientes de difusão intrínsecos.

Tem-se então que:

$$J_A = -D_A \frac{A \partial n_A}{\partial x} \quad \text{e} \quad J_B = -D_B \frac{A \partial n_B}{\partial x}$$

onde A = área da secção reta

$J_A, J_B$  = fluxo de átomos A e B

(número de átomos que passam por segundo numa secção reta de área A)

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

A equação de Darken<sup>(12)</sup> que possibilita a determinação experimental da difusividade intrínseca assume que o número total de átomos por unidade de volume é constante ( $n_A + n_B = \text{cte}$ ).

Como consideração inicial da velocidade das marcas Kirkendall, usa-se a uma distância x do final da amostra, local onde estão representadas as marcas, um tempo  $t_0$  e x' depois de um intervalo de tempo dt.

A velocidade V das marcas Kirkendall será



$$V = \frac{x-x'}{dt} \quad (45)$$

Essa velocidade  $\bar{v}$  também é igual em magnitude, mas na direção oposta ao volume de matéria que passa pelas marcas por segundo, dividido pela secção-reta de área  $A$  da barreira das marcas.

$$V = - \frac{\text{volume}}{\text{segundos}} \times \frac{1}{\text{área}}$$

Onde o volume de matéria que passa através das marcas por segundo  $\bar{v}$ :

$$\frac{\text{volume}}{\text{segundo}} = \frac{J_{\text{liq}}}{n_A + n_B} \quad \text{e} \quad \frac{1}{n_A + n_B} = \text{volume p/átomo}$$

Como o fluxo líquido será igual à soma dos fluxos dos átomos A e B tem-se que:

$$J_{\text{liq}} = J_A + J_B = -D_A \frac{A \partial n_A}{\partial x} - D \frac{A \partial n_B}{\partial x}$$

Substituindo na expressão para a velocidade das marcas obtêm-se:

$$V = - \frac{\text{volume}}{\text{segundos}} \times \frac{1}{\text{área}} = \frac{D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial n_B}{\partial x} A}{(n_A + n_B) A} \quad (46)$$

ou

$$V = \frac{D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} + D_B \frac{\partial n_B}{\partial x}}{n_A + n_B} \quad (47)$$

Lembrando que  $n_A + n_B = \text{cte}$  e que por definição:

$$N_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \qquad N_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$N_B = 1 - N_A \qquad \frac{\partial N_B}{\partial x} = - \frac{\partial N_A}{\partial x}$$

$N_A$  e  $N_B$  = fração de átomos

Tem-se então que a velocidade das marcas  $\bar{v}$ :

$$V = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \qquad (48)$$

e esta equação quando substituída em

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_A \frac{\partial N_A}{\partial x} - N_A V \right] \qquad (49)$$

que dá a velocidade na qual o número de átomos A por unidade de volume varia e com a lembrança de que

$$N_A = 1 - N_B$$

dá uma relação:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ N_B D_A + N_A D_B \right] \frac{\partial N_A}{\partial x} \qquad (50)$$

que é da forma da Segunda Lei de Fick escrita geralmente como:

$$\frac{\partial N_A}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \tilde{D} \frac{\partial N_A}{\partial x} \right]$$

Sendo  $\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B$  e este podendo ser avaliado experimentalmente junto com as concentrações  $N_A$  e  $N_B$  para a obtenção dos coeficientes de difusão intrínsecos  $D_A$ ,  $D_B$  ou de outra forma  $D_A^{AB}$ ,  $D_B^{AB} \left( \frac{d \ln a}{d \ln N} \right)$ .

MÉTODOS EXPERIMENTAISIII.1 - Introdução

A determinação do coeficiente de difusão depende, de certa maneira, das condições de formação da amostra.

De um lado sofre influências do caráter químico da amostra, através de impurezas, como gases em solução ou precipitação de óxidos, nitritos e carbetos, que são difíceis de eliminar durante a purificação dos materiais, ou até de impurezas metálicas que já podem ser encontradas dentro do material desde o minério ou entram durante tais processos de purificação ou mesmo de fusão.

De outro lado, também as dimensões médias dos grãos, a formação de vacâncias e deslocações ou a microestrutura, por exemplo através de dendritas, resultantes do caráter físico da amostra, influenciam os dados obtidos.

Entretanto o uso de materiais extremamente puros, bem homogêneos e com concentrações bem definidas, requeridas para esse objetivo, era uma idealização difícil de ser conseguida devido à impossibilidade de importação.

Tal fato, além do interesse em participar na obtenção de uma tecnologia própria, cujo desenvolvimento aqui se iniciava, fez com que se tentasse numa primeira fase experimental solucionar os problemas encontrados nos materiais Nióbio e especialmente em ligas de Nióbio-Titã

nio e assim possibilitar o seu uso.

Esta resolução demonstra por si sã a importância do objetivo deste trabalho, a obtenção dos coeficientes de difusão, já nesta etapa inicial, onde se deparou com o aparecimento de heterogeneidades, havia a necessidade do conhecimento de tais resultados.

Num ítem seguinte serão relatadas as experiências propriamente ditas para a determinação dos coeficientes de difusão no sistema Nióbio-Titânio a temperaturas entre 900°C e 1250°C.

A exceção do Titânio puro, usado, cuja procedência era outra os materiais envolvidos, Nióbio e ligas de Nióbio-Titânio tinham, como já foi dito, problemas característicos de início de produção.

Um desses problemas por exemplo, era a familiarização com as técnicas envolvidas na produção de ligas através de forno de feixe de elétrons de materiais cujos constituintes possuissem pontos de fusão bem distintos e que na época, conseqüentemente não se encontravam totalmente assimiladas.

### III.2 - Controle de Impurezas e Homogeneidade

Para a execução deste trabalho foram usadas amostras de Titânio proveniente da Companhia Heraeus obtidas através de purificação dupla com forno de feixe de elétrons e pureza de 5N.

O Nióbio inicialmente com pureza de  $\approx 98\%$  e a liga de Nióbio-Titânio foram purificados e fundidos em forno de feixe de elétrons Leybold-Heraeus mod. ES/60 com

potência máxima de 60 KW havendo sido usado um potencial acelerador de 25 KeV e uma corrente de 0,25A sob a pressão de  $10^{-5}$  Ton.

A fusão dos metais, Titânio enrolado em lâminas de Nióbio para a obtenção da liga, foi feita durante três vezes tendo sido resfriada rapidamente pelo uso de um cadinho de cobre refrigerado a água.

Este trabalho de purificação e fusão de Nióbio e da liga de Nióbio-Titânio foi elaborado pelo grupo de pesquisa liderado pelo Dr. Dalton Garcia Pinatti no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas.

Do lingote de liga Nióbio-Titânio conseguido, figura (6), foram cortadas pequenas seções com serra de disco de diamante, no aparelho Isomet marca BUEHLER Ltd., nas quais fez-se um tratamento de superfície, inicialmente de desbaste, com lixas na sequência de 120 a 800 usando-se para tal o KNUTH ROTOR da STRUERS e posteriormente de polimento com pasta de diamante de 7  $\mu$ m a 1  $\mu$ m em panos apropriados, cada, no aparelho DP-U2 marca STRUERS, sendo esta sequência acompanhada sempre através da observação de um microscópio ótico.

Para um primeiro controle, fez-se um ataque químico nas amostras polidas usando-se uma solução de 25 ml de Ácido Fluorídrico, 25 ml de Ácido Nítrico e 50 ml de Glicerina.

A observação por microscopia ótica mostrou um maior ataque no contorno do grão, formação de precipitações dentro do grão e em algumas regiões uma estrutura

Qualitativamente analisaram-se com Microsonda Eletrônica marca Hitachi-Perkin Elmer modelo XMA-5B as diferentes regiões vistas com o ataque químico, fazendo em cada uma, análise de linhas com três espectrômetros da Microsonda (LiF, ADP e KAP) obtendo ainda que com diferentes intensidades, e portanto com diferentes concentrações, elementos tais como Ta, W, Fe e Si.

Algumas das amostras anteriores foram escolhidas para se traçar o perfil das concentrações quantitativas de Nióbio e Titânio e também da variação de dureza através das mesmas, o que foi feito horizontal e verticalmente, mapeando-se em forma de cruz a sua superfície (superfície paralela ao corte no lingote).

A análise quantitativa foi feita com Microsonda Eletrônica, ponto a ponto, a distâncias de 1 mm entre si e paralelas às impressões de microdureza, produzidas anteriormente nos dois sentidos da superfície da amostra, com o intuito de poder comparar os dois resultados.

Encontrou-se então na direção horizontal da análise quantitativa um valor médio para o Nióbio da ordem de 59,3% em peso e de 40,5% em peso para o Titânio, enquanto que na direção vertical encontrou-se um valor médio de 43,0% em peso para o Titânio e de 57,4% em peso para o Nióbio.

Para cada ponto considerado foi feita uma média de quatro medidas, estando a variação deste exemplo nas figuras número (7 e 8).

A análise de dureza feita a cada 1mm nos dois sentidos como já foi dito, foi realizada usando-se o pro

cesso de Microdureza Vickers<sup>(26)</sup> com uma carga de 300 g em uma mesa de testes Leitz.

Essa leitura de Microdureza Vickers foi feita da seguinte maneira:

$$D.V. = \frac{1854,4 \times P}{d^2} \text{ Kg/mm}^2$$

onde

P = carga usada

d = diagonal da impressão

$1,8544 = 2 \operatorname{sen} \alpha$ ,  $2\alpha = 136^\circ$  entre as duas faces da pirâmide impressa.

Um exemplo destas medidas vai a seguir para uma carga de 300 g que deixou uma impressão com diagonal de  $34,6 \mu\text{m}$

P = 300 g

$$d = 34,6 \mu\text{m} \quad D.V. = \frac{1854,4 \times 300 \text{ g}}{(34,6 \mu\text{m})^2} = 465 \text{ Kg/mm}^2$$

Também nos gráficos (7 e 8) encontra-se a variação da microdureza numa das amostras analisadas.

Deve ser recordado, para esclarecer o porque destas análises, que havia a necessidade para as experiências de difusão de trabalhar com amostras de ligas cujas concentrações fossem bem definidas e que neste caso havia se tentado conseguir uma liga com Nióbio 50% e Titânio 50% em peso.



O resultado médio das concentrações encontradas nessa mesma liga foi de 58,4% em peso para o Nióbio e 41,7% em peso para o Titânio.

Sabe-se também que antes do processo de fusão da liga, foi adicionada uma maior porcentagem de Titânio, pois é notória a sua evaporação devido ao seu mais baixo ponto de fusão,  $1668^{\circ}\text{C}$  contra  $2468^{\circ}\text{C}$  do Nióbio, e da sua elevada taxa de evaporação ainda em relação ao outro constituinte da liga.

Mesmo com esta providência a evaporação do Titânio foi maior que o previsto conforme os dados obtidos.

No gráfico nº 8 vê-se com clareza o efeito da evaporação, pois o perfil se encontra na posição vertical em relação ao feixe de elétrons do forno notando-se uma diminuição das concentrações do Titânio na superfície do lingote.

A descontinuidade desse mesmo gráfico, mostra a tendência de formação de "camadas" o que pode explicar a mais rápida solidificação do material perto do cadinho (enriquecimento de Nióbio) ou uma influência das impurezas.

Talvez em face disso encontraram-se na direção horizontal do lingote "camadas" com diferentes concentrações mas cada uma com distribuição mais homogênea, figura (7), onde se vê também uma maior variação do Nióbio, provavelmente devido ao revezamento deste com suas impurezas W e Ta.

As impurezas encontradas são típicas das substâncias primárias Nb e Ti pois Ta e W são acompanhantes do Nióbio e o Fe do Titânio, sendo que destas impurezas

as mais difíceis de eliminar são as duas primeiras devido ao seu alto ponto de fusão, mas o Fe por essa mesma razão não é tão difícil de ser eliminado.

A comparação entre a variação de concentração e os valores de microdureza plotados nos gráficos nº (7 e 8) mostram não ter esta última sensibilidade suficiente para detetar tais variações de concentração, devendo pois esse tipo de análise ser usado com resguardo em tais casos.

Na faixa de concentrações aqui utilizada os resultados de microdureza estão em desacordo com os valores dados por Zwicker<sup>(27)</sup> et al., onde encontra-se também uma discussão sobre a mudança de microdureza por impurezas.

Nesse trabalho o valor da microdureza H.V. 10 de 150  $\text{kp/mm}^2$  para a região de concentração de 60% Nb e 40% Ti em peso é bem diferente do valor médio encontrado para a liga aqui produzida, de H.V. 450  $\text{Kg/mm}^2$  a 480  $\text{Kg/mm}^2$ .

Tal aumento na dureza pode ser de responsabilidade principalmente da influência das impurezas, cujo efeito na formação de precipitações do tipo  $\alpha$  e W ocasio na esse problema.

Uma outra tentativa para melhorar a liga obtida foi feita através de tratamento térmico em forno de indução sob corrente de 300A à pressão de  $10^{-7}$  Torr e temperatura de 1200°C durante 38 horas em alguma dessas amostras.

Após um tratamento de superfície foram feitas nessas amostras marcações de microdureza a distâncias de

1 mm cada em três regiões paralelas e equidistantes nas faces paralelas ao corte do lingote.

Essas marcações serviram de guia para ao seu lado fazer-se ponto a ponto análises quantitativas com a Microsonda Eletrônica, usando para tal a linha  $K\alpha_1$  do Titânio com corrente de emissão entre 0,035 e 0,08 A e voltagem aceleradora de 20 KeV.

Após a obtenção das intensidades e através de correções conhecidas que serão vistas a seguir, obteve-se o perfil da concentração do Titânio dentro da amostra.

Tal perfil plotado na figura nº (9) apresenta ainda o mesmo comportamento anterior, ou seja, continuava a existir ainda o gradiente nas concentrações desse elemento.

Amostras com e sem tratamentos térmicos e com superfícies previamente preparadas foram atacadas quimicamente em solução apropriada, já descrita, e a seguir foram fotografadas.

Na foto nº 1 obtida da amostra sem tratamento térmico, nota-se uma estrutura micro-dendrítica e formação de precipitações (Fe) dentro do grão.

Na foto nº 2 obtida da amostra tratada termicamente e tirada com a mesma magnificação anterior (75X), nota-se um crescimento dos grãos e ainda regiões de precipitação de Ferro mas deu-se o desaparecimento das micro-dendritas.

É conveniente lembrar que essas fotos são reproduções da região baixa da amostra, região esta próxima ao fundo do cadinho onde foram fundidas.

Ainda para avaliar o efeito do tratamento térmico

efetuado, e sob a mesma região fotografada, foram feitas análises qualitativas lineares nas amostras com e sem tratamento térmico.

A figura nº (10) obtida da amostra sem tratamento térmico, apresenta uma distribuição de Ferro por todo o volume do grão avaliada<sup>(28)</sup> em concentração de 1%, com uma largura de heterogeneidade calculada e confirmada pela foto nº 1 de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ .

Já o outro espectro fig. 11 obtido da amostra tratada termicamente, apresenta uma homogeneização de impurezas no volume do grão, aliada a uma maior concentração das mesmas nos seus limites (grain-boundaries).

Para recordar o problema pode-se dizer então que as amostras apresentam duas regiões distintas:

Uma região superior e perpendicular à incidência do feixe de elétrons do forno, com aproximadamente 5 mm de profundidade é bem homogênea e em relação à parte mais profunda, próxima ao fundo do cadinho, possui menor concentração de Titânio.

Uma outra região do lingote, ou seja a parte inferior do mesmo, possui um gradiente de concentração de Titânio, constatado nas análises quantitativas e uma estrutura onde predominam dendritas e precipitações de Ferro (foto nº (1) e figura nº 10).

Após as análises e estudos realizados pode-se concluir que:

A ausência de Titânio de uma região da amostra deve-se provavelmente à sua evaporação em virtude do seu baixo ponto de fusão em relação ao Nióbio e da sua eleva

da taxa de evaporação ainda em relação ao outro constituinte da liga.

É também devido a esse mesmo fato que na parte superior do lingote não se encontram traços da impureza Ferro, cujo ponto de fusão  $1536^{\circ}\text{C}$  mais baixo ainda que o do Titânio o fez evaporar primeiro.

O tratamento térmico a que foram submetidas algumas amostras não surtiu o resultado esperado no caso da macro-heterogeneidade de Titânio, em virtude da baixa temperatura atingida ( $1200^{\circ}\text{C}$ ).

Para esse caso de heterogeneidade Crank<sup>(25)</sup> propõe uma solução usando o coeficiente de difusão  $D$  constante num método chamado de Reflexão e Superposição.

Tal método é proposto para sistemas finitos cujas condições de contorno satisfaçam

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = 0 \text{ e } x = l$$

o que quer dizer que a curva de concentração seja considerada como refletida nos limites da amostra e a curva refletida, se sobreponha à original e assim sucessivamente.

Desde que a solução original é a soma de duas funções erro, a expressão completa para a concentração num sistema finito é uma série infinita de funções erro complementares ou simplesmente de funções erro tal como:

$$C = \frac{1}{2} C_0 \left\{ \operatorname{erfc} \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{2l-h-x}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{2l+h-x}{2\sqrt{Dt}} + \right. \\ \left. + \operatorname{erfc} \frac{2l-h+x}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{2l+h+x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erfc} \frac{4l-h-x}{2\sqrt{Dt}} - \operatorname{erfc} \frac{4l-x+h}{2\sqrt{Dt}} + \dots \right\}$$

$$C = \frac{1}{2} C_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \operatorname{erf} \frac{h+2n\ell-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h-2n\ell+x}{2\sqrt{Dt}} \right\}$$

onde

$C$  = concentração final

$C_0$  = concentração inicial

$h$  = largura da heterogeneidade

$n$  = número de reflexões

$\ell$  = largura da amostra

$x$  = posição da análise

$t$  = tempo de tratamento térmico

$D$  = coeficiente de difusão

Na figura (12) há um gráfico esquemático desta solução para  $n = 0$  onde se aprecia a variação da concentração para um exemplo parecido ao problema aqui encontrado à temperatura de  $1500^{\circ}\text{C}$  e diferentes tempos de tratamento térmico.

Este modelo então se aplicaria na resolução da macro-heterogeneidade existente na liga de Nióbio-Titânio, se houvesse condições na época, de realizar tratamentos térmicos na mesma a temperaturas da ordem de  $1500^{\circ}\text{C}$  sob baixa pressão ou gás inerte de proteção, durante longos períodos, isso devido às dimensões grandes na largura do lingote ( $\ell \approx 10^4 \mu\text{m}$ ).

Já em relação às impurezas o tratamento térmico surtiu o efeito desejado, em virtude do mesmo ter causado uma homogeneização do Ferro, aliado a um aumento nas precipitações e aumento também nas concentrações deste

nos contornos dos grãos, livrando portanto volume dos grãos de impurezas.

Este fato foi auxiliado pelo crescimento dos grãos agora sob efeito do tratamento térmico.

Para este caso de homogeneização de impurezas Flemings<sup>(29)</sup> e Shewmon<sup>(30)</sup> propuseram um modelo utilizando o coeficiente de difusão  $D$  constante para um sistema que se relaxa à homogeneidade num tempo finito.

Este simples modelo poderia ser aplicado neste caso em que as impurezas apareciam em forma dendrítico e portanto poderia se supor que a sua concentração varia-se de forma senoidal com a distância assim como na figura nº (13).

Com tratamento térmico, o fluxo ocorrerá indo o soluto fluir de regiões tais como  $0 < x < \ell$  para regiões como  $\ell < x < 2\ell$ .

A maior curvatura será nos pontos  $x = \ell/2$ ,  $x = 3\ell/2$  por exemplo, onde a Segunda Lei de Fick prediz que  $\partial C/\partial t$  será maior, mas será nula em  $x = 0, \ell$  e  $2\ell$ , pontos estes em que não varia a concentração.

Para  $t = 0$  a distribuição inicial do soluto será dada por:

$$C(x,t) = \bar{C} + \beta \sin \frac{\pi x}{\ell}$$

onde

$\bar{C}$  = concentração média

$\beta$  = concentração inicial menos concentração média

$\ell$  = largura da heterogeneidade

$x$  = distância

Como solução da Segunda Lei de Fick que satisfaça ainda a condição inicial tem-se:

$$C(x,t) = \bar{C} + \beta \sin\left(\frac{\pi x}{\ell}\right) \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{\ell^2}\right)$$

para

$$x = \frac{\ell}{2} \quad \text{e} \quad C = \text{concentração máxima}$$

onde

$D$  = coeficiente de difusão

$t$  = tempo de tratamento térmico

$\ell$  = largura da heterogeneidade

Ainda na figura nº (13) há um exemplo para este modelo, utilizando os dados estimados nas análises anteriormente realizadas, mais os dados bibliográficos de Malli<sup>(28)</sup>, podendo-se ver daí o resultado da variação da concentração da impureza Ferro após sofrer aqueles tratamentos térmicos.

A comprovação destas afirmações encontra-se na foto nº (2) e figura nº (11).

Em vista disso as amostras da liga Nióbio-Titânio somente poderiam ser aproveitadas para experimentos de difusão, onde o que se estuda são os gradientes de



concentração, fazendo-se um corte em região determinada das mesmas, região esta onde se inicia o gradiente de concentração, aproveitando-se desta maneira uma parte da amostra.

Com este corte, paralelo à superfície do lingote e a aproximadamente 5 mm da mesma haveria amostras de liga mais homogênea e mais pura que poderia aí ser aproveitadas para fazer-se amostras de difusão.

### III.3 - Preparação de amostras para experimentos de difusão

O primeiro passo nesse sentido foi o aproveitamento da liga Nióbio-Titânio anteriormente analisada, na qual fizeram-se cortes longitudinais nas regiões delimitadas através dos quais foi possível a separação e consequente utilização da região mais homogênea das amostras.

Com a finalidade de aproveitar ao máximo o material existente e em virtude das limitações de tamanho das amostras que podem ser analisadas pela Microsonda Eletrônica, cortou-se a liga, o Nióbio e o Titânio puros em cubinhos de aproximadamente 5 mm de aresta em serra de disco de diamante, procurando deixar suas faces bem paralelas.

Essa medida de economia de material, trouxe como inconveniente a dificuldade no manuseio com as amostras, o que levou a que fossem embutidas em resina transparente através do PRESTOPRESS marca STROUERS, cada cubinho previamente cortado.

Para se conseguir uma maior área de contato quando da fixação das amostras, precisava-se eliminar as irregularidades deixadas na superfície pelo corte, o que foi iniciado em todas as amostras pelo desbaste através de uma sequência de lixas (220 a 800).

A seguir cada amostra foi polida em panos próprios com pasta de diamante de sete, três e um microns (7,3,1  $\mu\text{m}$ ), obtendo-se assim uma boa superfície, o que foi comprovado pelo acompanhamento visual, da sequência, através de microscópio ótico.

Após esta fase, as amostras eram retiradas da resina em que se encontravam embutidas e fixadas aos pares, entre os elementos puros (Nb-Ti) ou em forma de "sandwich" usando a liga como "recheio" (Nb-NbTi-Ti), com as faces polidas e planas agora em contato.

Esta fixação foi feita através de uma pequena prensa com parafuso de rosca toda ela construída em aço inoxidável para evitar a oxidação e possível difusão de seu material nas amostras.

O conjunto, amostra-prensa, foi colocado agora num cilindro de aço inoxidável por onde passa um fluxo de gás inerte no caso argônio, ao mesmo tempo em que é mantida uma pressão aproximada de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Torr no seu interior.

Este cilindro, por sua vez é introduzido num forno previamente construído para esse fim, mantendo-se durante aproximadamente 2 horas à temperatura de 600C.

A escolha do tempo e da temperatura nessa fase é feita de maneira a que se efetue realmente apenas a fi

xação dos materiais, existindo para isso uma interdifusão máxima de 5 microns ( $5\ \mu\text{m}$ ).

Feita a fixação das amostras passou-se então à fase de tratamentos térmicos propriamente ditos, onde as amostras agora encapsuladas em ampolas de quartzo sob pressão aproximada de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Torr são levadas então ao forno. (HARPER, mod. HOU-9715-11-28-SD de 15 KW e  $T_{\text{max}} = 1510^{\circ}\text{C}$ ).

Para este trabalho foi necessária a produção de uma série de amostras de difusão, que pode ser vista no quadro abaixo:

Temperatura  $900^{\circ}\text{C}$

Material	Tempo de Tratamento		
Nb-Ti	4h	9h	25h
Nb-NbTi	4h	9h	25h
Ti-NbTi	4h	9h	25h

Temperatura  $1000^{\circ}\text{C}$

Material	Tempo de Tratamento		
Nb-Ti	4h	9h	25h
Nb-NbTi	4h	9h	25h
Ti-NbTi	4h	9h	25h

Temperatura  $1100^{\circ}\text{C}$

Material	Tempo de Tratamento		
Nb-Ti	4h	9h	25h
Nb-NbTi	4h	9h	25h
Ti-NbTi	4h	9h	25h

Temperatura  $1250^{\circ}\text{C}$

Material	Tempo de Tratamento		
Nb-Ti	4h		

#### II.4 - Análise com Microsonda Eletrônica das Amostras Produzidas

A análise experimental principal deste trabalho

foi realizado com o uso de uma Microsonda Eletrônica (SEMA), marca HITACHI PERKIN ELMER, modelo XMA-5B da qual a seguir descrevem-se seus princípios de funcionamento<sup>(31)</sup>.

O objetivo primordial de uma Microsonda Eletrônica é o fornecimento de informações quantitativas sobre a composição química de materiais em pontos devidamente escolhidos e que ocupam volumes da ordem de alguns microns cúbicos ( $1$  a  $10 \mu\text{m}^3$ ).

Essa análise é realizada com uma exatidão de aproximadamente 1 a 3% de erro relativo em elementos de número atômico  $Z \geq 11$  (Na) e em amostras muito bem polidas e planas.

Raios-X, radiação característica, são gerados como resultado do bombardeamento do espécime por um feixe de elétrons, previamente colimado de alta corrente e resolução espacial da ordem de  $0,5 \mu\text{m}$  a  $3 \mu\text{m}$ .

Há também a possibilidade da análise qualitativa para determinação dos componentes químicos do material examinado por meio de diagramas de "espectrômetro" com cristais de LiF, ADP, KAP, STE, que devido às suas diferentes distâncias interplanares aliado ao ângulo de Bragg varrido pelo espectrômetro ( $26^\circ$  a  $140^\circ$ ) dão a cobertura de uma grande variedade de comprimentos de onda.

O sistema de detecção de raios-X consiste de espectrômetros cristal, aliados a contadores proporcionais e de fluxo e o equipamento eletrônico auxiliar.

Esses espectrômetros que analisam a radiação característica em relação ao comprimento de onda e à inten

sidade, são do tipo curvo, Johansson e baseiam-se no facto de que para fins práticos, a fonte de raios-X deve ser tomada como puntual.

Cristal e detetor são arrançados de maneira tal, que para todos os ângulos efetivos de reflexão, os raios-X difratados sejam dirigidos para o detetor, sendo de  $38^{\circ}$  o ângulo de emergência do feixe em direção ao cristal.

A análise de um diagrama de espectrômetro pode ser feita comparando-se a intensidade da leitura de uma linha AK da radiação característica obtida a partir do espécime de composição desconhecida com a intensidade da mesma linha de um padrão com concentração conhecida P.

Então numa primeira aproximação pode-se fazer a seguinte relação para as concentrações:

$$CA = CP \frac{IA}{IP}$$

A = espécime

P = padrão

sendo esta válida somente para quando a amostra e o padrão apresentarem similaridade.

Verdadeiramente as intensidades das linhas desviam-se consideravelmente dos valores reais, dada a interação dos elétrons e raios-X com os átomos da amostra.

Torna-se necessário então a efetuação de correções para fatores tais como:

- (1) absorção atômica
- (2) fluorescência secundária
- (3) diferença de número atômico
- (4) desvio nas intensidades medidas

- (5) variação do comprimento de onda
- (6) tempo morto
- (7) radiação de fundo, etc.

Beeman e Isasi<sup>(32)</sup> fizeram uma avaliação crítica dos diversos programas de correção existentes, comprovando que em muitos casos as correções para alguns fatores carecem de importância.

Nas análises quantitativas deste trabalho foram feitas medidas, a cada 2 microns na região próxima à interface de fixação e a cada 10 microns nas regiões mais afastadas, das intensidades relativas das linhas  $NbL_{\alpha}II$  e  $TiK_{\alpha}I$  no sentido perpendicular ao da junção das amostras, com uma voltagem aceleradora de 20KeV e uma corrente de excitação variando de 0,005  $\mu A$  a 0,035  $\mu A$ .

Também foram feitas medidas de intensidade em amostras padrões de Nióbio e Titânio, bem como medidas de intensidades de raios-X para "background" nas amostras, materiais puros e liga, e nos padrões.

Cálculo de K (razão corrigida da intensidade relativa de raios-X)

A intensidade relativa (K) é calculada de:

$$K = \frac{I - I_b}{I_0 - I_{0b}}$$

I = Intensidade de raio-X da amostra

$I_b$  = Intensidade de "background"

$I_0$  = Intensidade de raios-X do padrão

$I_{0b}$  = Intensidade de "background" de padrão

Sendo que as intensidades reais ( $I_R$ ) são dadas em dependência do tempo morto pela relação:

$$I_R = \frac{I \chi 30}{30 - \tau I \chi 30}$$

30 = tempo em segundos de cada contagem

$\tau$  = tempo morto  $\approx 2 \mu s$

Esta relação é aplicada inicialmente a todos os valores de  $I$ ,  $I_0$ ,  $I_B$  e  $I_{0b}$  com o fim de se obter o valor real das intensidades, só então sendo calculado o valor de  $K$ .

Para a correção dos fatores de diferença de número atômico, absorção atômica e fluorescência secundária, usou-se o programa MAGIC IV de Cobby<sup>(33)</sup>, que para cada potencial acelerador aplicado, calcula as intensidades relativas reais de raios-X a partir dos dados experimentais, obtendo então:

$$\frac{I_R}{I_{OR}} = F.C.$$

$C$  = concentração em peso

$F = F_1 + F_2 + F_3$  = fatores de correção

As curvas de correção traçadas através desse programa fornecem diretamente a relação entre a intensidade relativa real e a concentração em peso do elemento, como pode-se ver no gráfico da fig. (14) onde  $\Delta C = C - I/I_0$ .

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para a obtenção dos resultados experimentais foi necessário seguir uma sequência de trabalho que se iniciou através da coleta de valores experimentais tais como parâmetros de rede, para o sistema Nióbio-Titânio, a dadas concentrações<sup>(3)</sup> e calculou-se as respectivas densidades, observando então a quase concordância entre os valores obtidos e a lei de Vegard, como se vê na figura (15).

Essa concordância nos valores da densidade, possibilita através de uma simples relação estequiométrica transformar as concentrações obtidas, em peso, para concentrações em volume, necessárias para o cálculo dos coeficientes de difusão pelos métodos propostos.

Como modelo para a descrição desta sequência de trabalho escolheu-se uma amostra de Nióbio-Titânio tratada à temperatura de 1250<sup>0</sup>C durante 4 horas.

Feita a transformação dos dados para concentração em volume (V%) estes são plotados num papel gaussiano-aritmético com a finalidade de se eliminar a flutuação estatística e mantendo-se no eixo das abcissas as distâncias em que as análises foram realizadas, traçam-se as retas que mais se ajustem aos pontos, como na figura (16).

A seguir, voltam-se a traçar as curvas concentração versus penetração em papel milimetrado às quais se aplicará o método de Boltzmann-Matano e tal curva para a amostra em questão encontra-se na figura (17), onde



além do Plano de Matano (P.M.) pode-se ter uma idéia da influência das correções sobre os dados obtidos inicialmente das intensidades, para o caso do Titânio  $(I/I_0)_{Ti}$ .

Os coeficientes de difusão encontrados para esta amostra através do método de Boltzmann-Matano encontram-se juntamente com alguns outros dados bibliográficos (34-37) na figura (18).

Como o Plano de Matano agora delimitado volta-se ao papel gaussio-aritmético onde se encontravam já traçadas as retas de penetração versus concentração e calculam-se os coeficientes de difusão através do método de Hall, conforme descrição anterior, cujos resultados para a amostra guia estão também na figura (18) e são os valores extremos nos dois lados da figura.

Ainda para esta amostra foram calculados através das equações de Darken os coeficientes de difusão intrínsecos, usando-se em lugar das marcas do efeito Kirkendall as porosidades do plano de fixação.

Esses resultados para uma concentração de 25 (V%) para Nióbio encontram-se na figura (19), que dá uma idéia da distribuição dos diferentes coeficientes de difusão à temperatura de  $1250^{\circ}\text{C}$  para o sistema Nióbio-Titânio utilizado, e são:

$$D_{Ti}^{TiNb} = 1,05 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{Nb}^{TiNb} = 0,98 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Para as amostras restantes produzidas e anali-

sadas também pelos métodos de Boltzmann-Matano e Hall foi obtido um valor médio do coeficiente de difusão para cada grupo de três amostras tratadas à mesma temperatura e diferentes tempos de tratamento térmico, plotando-se os resultados separados para materiais puros e ligas puros e liga nas figuras: (20) materiais puros a  $1100^{\circ}\text{C}$ , (21) materiais puros e liga a  $1100^{\circ}\text{C}$ , (22) materiais puros a  $1000^{\circ}\text{C}$ , (23) materiais puros e liga a  $1000^{\circ}\text{C}$ , (24) materiais puros a  $900^{\circ}\text{C}$  e (25) materiais puros e liga a  $900^{\circ}\text{C}$ , figuras estas onde se tracejou também uma possível tendência que deveria possuir a curva dos valores experimentais.

Com a obtenção dos coeficientes de difusão para as diferentes temperaturas, foi possível então através de uma equação do tipo Arrhenius calcular as energias de ativação, em função da concentração, plotando-se o  $\log \hat{D}$  versus  $1/T$  e conseguindo as energias de ativação para material puro e liga, separadamente conforme a figura (26).

A curva da energia de ativação para os materiais puros já que para a liga serve apenas como tendência pois foi obtida com duas temperaturas ( $1100^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ ), foi colocada na figura (27) juntamente com os dados bibliográficos<sup>(34-42)</sup> existentes de energia de ativação para esse sistema.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O estudo de difusão neste trabalho foi efetuado sobre o sistema Nióbio-Titânio pelo uso de amostras infinitas de difusão, compostas de metais puros ou metais puros e liga, que assim satisfazem as condições de contorno para a solução de Boltzmann-Matano ou de Hall da Segunda Lei de Fick.

Para a temperatura de  $1250^{\circ}\text{C}$  em que se produziu uma sã amostra, tratada durante 4 horas, pode-se ter uma idéia da equivalência dos resultados obtidos e dos dados bibliográficos existentes, conforme figura (18), apenas destacando o resultado encontrado pelo método de Hall para o coeficiente de difusão do Titânio na região de impurezas, praticamente 100% Nióbio, da ordem de  $D_{\text{Ti}}^{\text{Nb}} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , valor este que pode ser atribuído à difusão através dos contornos de grão, pois esta amostra de Nióbio com origem diferente das demais era um policristal com grãos variando entre 10 a 20  $\mu\text{m}$ .

Esta fato mostra a diferença entre os valores de difusão em monocristal de Nióbio, dado pela bibliografia (36)  $D_{\text{Ti}^*}^{\text{Nb}} = 4,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  e em policristal como foi este caso  $D_{\text{Ti}^*}^{\text{Nb}} = 1,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

A confirmação entre a equivalência dos resultados obtidos em relação à bibliografia existente, pode ainda ser atestada através da figura (19), haja visto a boa concordância entre os valores das curvas nos diversos pontos de encontro previstos pela teoria.

Esses pontos são a confluência das curvas do coeficiente de difusão químico ( $\tilde{D}$ ), do traçador de Nióbio ( $D_{Nb}^{TiNb}$ ) e de difusão intrínseca de Titânio ( $D_{Nb}^{TiNb}$ ), no ponto de concentração igual a 100% Titânio e coeficiente de difusão  $D_{Nb}^{Ti} = 9,25 \times 10^{-9}$ .

Com um coeficiente um pouco maior, no valor de  $D_{Ti}^{Ti} = 1,34 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  (35) e ainda a concentração de 100% Titânio, tem-se o ponto de encontro das curvas de auto-difusão de Titânio ( $D_{Ti}^{Ti}$ ), valor este correto pois esta de acordo com a Teoria que prediz um valor pouco maior que o de difusão química, em detrimento do valor anteriormente encontrado na bibliografia ( $D_{Ti}^{Ti} = 3,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) e colocado na figura (18), e de difusão intrínseca de Nióbio ( $D_{Ti}^{Ti,Nb}$ ).

Opostamente, ou seja a concentração de 100% Nióbio, dá-se a confluência num só ponto  $D_{Ti}^{Nb} = 4,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  (36) das curvas do coeficiente de difusão químico ( $\tilde{D}$ ), do coeficiente de difusão intrínseco para Nióbio ( $D_{Ti}^{TiNb}$ ) e do traçador de Titânio ( $D_{Ti}^{TiNb}$ ).

Ainda a concentração de 100% Nióbio e na região de  $D = 2,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  (38) tem-se o encontro das curvas de difusão intrínseca de Titânio ( $D_{Nb}^{TiNb}$ ) e de auto-difusão de Nióbio ( $D_{Nb}^{Nb}$ ).

Deve-se ressaltar o fato de que os dados bibliográficos, usados de maneira comparativa, são referentes a difusão através de elementos radiativos, traçadores, e que mesmo assim estão coerentes com os resultados obtidos através de difusão com gradiente de concentração como foi feito neste trabalho, a não ser no lado do Nióbio onde se detectou uma difusão bem mais rápida, consequência de cami-

nhos de alta difusividade (contornos de grão).

Para as demais amostras, os resultados médios obtidos em cada temperatura, três amostras, estão de acordo com a bibliografia no lado do Titânio, mas começam a desviar-se a partir de um valor aproximado de 40% em volume de Nióbio tomando valores de coeficiente de difusão bem mais altos que os esperados.

Essas amostras de Nióbio usadas nas temperaturas de 900°C, 1000°C e 1100°C são policristais contendo três a quatro grãos de material, portanto estes de tamanho suficiente para que a difusão pelo volume se sobreponha à difusão por contorno de grão, ainda que usadas a temperaturas relativamente baixas.

Através do método de Hall foram detetados valores da ordem de  $\tilde{D} = 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  para a região de impurezas no Nióbio e são de algumas ordens de grandeza maiores que os esperados.

Para a obtenção da energia de ativação do sistema, não puderam ser usados os valores do coeficiente de difusão obtidos para 900°C devido a que estes são os que sofreram maior influência dando resultados bem mais elevados e não se alinhando com os resultados obtidos a outras temperaturas, o que implicou no uso das três temperaturas restantes ou seja: 1250°C, 1100°C e 1000°C, fig. (26).

Como não foram produzidas outras amostras à temperatura de 1250°C a não ser uma entre materiais puros, e com o conseqüente abandono dos valores obtidos a 900°C devido aos alto valores encontrados a energia de ativação entre materiais puros e liga, só foi calculada para ter-se

uma idéia da tendência da curva pois as tangentes de  $\log \bar{D} \times 1/T$  foram obtidas com dois pontos ( $1100^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ ). fig. (26)

Na bibliografia existem apenas dois trabalhos<sup>(39,42)</sup>, não publicados, de energias de ativação para o sistema Nióbio-Titânio obtidas como neste trabalho através de difusão com gradiente de concentração, ao passo que os valores restantes foram obtidos através de elementos radiativos e notadamente em monocristais o que elimina os fatores que devem ter influenciado tanto este quanto os trabalhos<sup>(39,42)</sup> semelhantes, ou seja a influência de defeitos como contornos de grão e principalmente deslocamentos que possibilitam a mais rápida difusão.

A figura (27) onde podem ser confrontados os valores da energia de ativação obtidos neste trabalho, bem como os dados bibliográficos existentes mostra que os valores obtidos no lado do Nióbio com elementos traçados tem em média um valor dobrado, 85 Kcal/mol a 105 Kcal/mol, em relação aos obtidos através de difusão química, 35 Kcal/mol a 65 Kcal/mol, fato este predito na literatura<sup>(1,18)</sup> para a relação entre difusão por volume e difusão através de deslocamentos.

Uma melhor observação dos valores do coeficiente de difusão bem como da energia de ativação para o lado do Nióbio talvez se faça necessária para definir a tendência correta, e deve ser usado então monocristais de Nióbio para que impurezas e principalmente defeitos deixem de influenciar os resultados finais.

- 1) Adda, Y. et Philibert, J., La Diffusion dans les solides, Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires, Saclay, 1966.
- 2) Pesquisas em Metalurgia Física e Aplicada ao Nióbio-Projeto apresentado ao Ministério do Planejamento e Coordenação Geral - Instituto de Física e Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual de Campinas-1975.
- 3) Pearson, W.B., Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metal - Pergamon Press - 1967.
- 4) Elliot, R.P. - Constitution of Binary Alloys - McGraw-Hill (1965).
- 5) Shunk, F.A. - Constitution of Binary Alloys - McGraw-Hill (1969).
- 6) Hansen, M. - Constitution of Binary Alloys - McGraw-Hill.
- 7) Honig, R.E., RCA-Review (June 1953) p. 195/204 - Stull and Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. (1956).
- 8) Fick, A. (1855). Annln. Phys. 170, 59.
- 9) Boltzmann, L. (1894). Annln. Phys. 53, 959.
- 10) Matano, C. (1932-3) Jap. J. Phys. 8, 109.
- 11) Hall, L.D. (1953). J. Chem. Phys. 21, 87.
- 12) Darken, L.S. (1948). Trans. Am. Inst. Minmetall. Engrs. 175, 184.
- 13) Burke, J.E., The Kinetics of Phase Transformations in Metals, Pergamon Press - (1965).

- 14) Manuscrito: Diffusion in Metallen - editor Th.Heumann  
Münster (1970).
- 15) Gaskell, D.R., Introduction to Metallurgical Thermo-  
dynamics - McGraw-Hill - 1973.
- 16) Gurry, W.R. and Darken, S.L., Physical Chemistry of  
Metals, McGraw Hill (1953).
- 17) Kubaschewski, O. and Evans, E.L.L., Metallurgical Thermo-  
chemistry, Pergamon Press, London (1955).
- 18) Shewmon, P.G., Diffusion in Solids - McGraw-Hill, N.Y.  
(1963).
- 19) Turnbull, D., Atom Movement, p. 219. ASM Cleveland 1951.
- 20) Fisher, J.C. - J. Appl. Phys. 22 nº 1.
- 21) Whipple, R.T. - Phil. Mag. 45, 1225 (1954).
- 22) Hart, E., Acta Met., 5: 597 (1957).
- 23) Mortlock, A., Acta. Met., 8: 132 (1960).
- 24) Kirkendall, E.O. (1942). Trans. Am. Inst. Min. Metall.  
Engrs. 147, 104.
- 25) Crank, J., The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press  
Oxford (1975).
- 26) Microdureza Vickers - Manual do C.T. Unicamp.
- 27) Zwicker, U., Löhberg, R., Heller, W., Z. Metall Kde. 61,  
836 (1970).
- 28) Malli, M., Metallographische Untersuchungen an Elektro-  
nenstrahlgeschmolzenen Nioblegierungen Sonderdruck AUS  
"RADEX-RUNDSCHAU" HEFT 3/4 (1967).
- 29) Flemings, M.C., "Solidification Processing", New York,  
McGraw-Hill (1974).
- 30) Shewmon, P.G., "Transformation in Metals, New York, McGraw  
Hill (1969).



- 31) Manual da Microsonda Eletrônica (ME) - Hitachi-Perkin Elmer.
- 32) Beaman, D.R. and Isasi, J.A. - Materials Research and Standards, 11 (1971) pg. 8.
- 33) Colby, J.W. - Magic IV - A Computer Program for Quantitative Microprobe Analysis - Bell Telephone Laboratories, Allentown.
- 34) Gibbs, G.B., Graham, D., and Tomlin, D.H. - Philosophical Magazine, 8, 1269 (1963).
- 35) Murdock, J.F., Lundy, T.S. and Stansbury, E.E., Acta Metallurgica vol. 12, september 1964, p. 1033.
- 36) Pelleg, J., The Philosophical Magazine, vol. 21, april 1970 nº 172, pg. 735.
- 37) Peart, R.F., and Tomlin, D.H., Acta Metallurgical, vol. 10, february (1962), pg. 123.
- 38) Graham, D., Diffusion in b.c.c. Metals, Amer. Soc. Metals (1965) 27.
- 39) Elliott, F.B., and Fisher, R.: Northampton College, Chem. Dept., Mai 1965.
- 40) Resnik, R. and Castleman, L.S.: Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) 307.
- 41) Peart, R.F., Graham, D. and Tomlin, D.H., Acta Met. 10 (1962) 519.
- 42) Winkelman, A.H., Master's Thesis, Air Force Institute of Techonology, 1963.



AMOSTRA S/ TRATAMENTO TÉRMICO  
PARTE BAIXA DO LINGOTE  
FOTO (1)

200  $\mu\text{m}$   
75X



AMOSTRA C/ TRATAMENTO TÉRMICO  
PARTE BAIXA DO LINGOTE  
FOTO (2)

200  $\mu\text{m}$   
75X

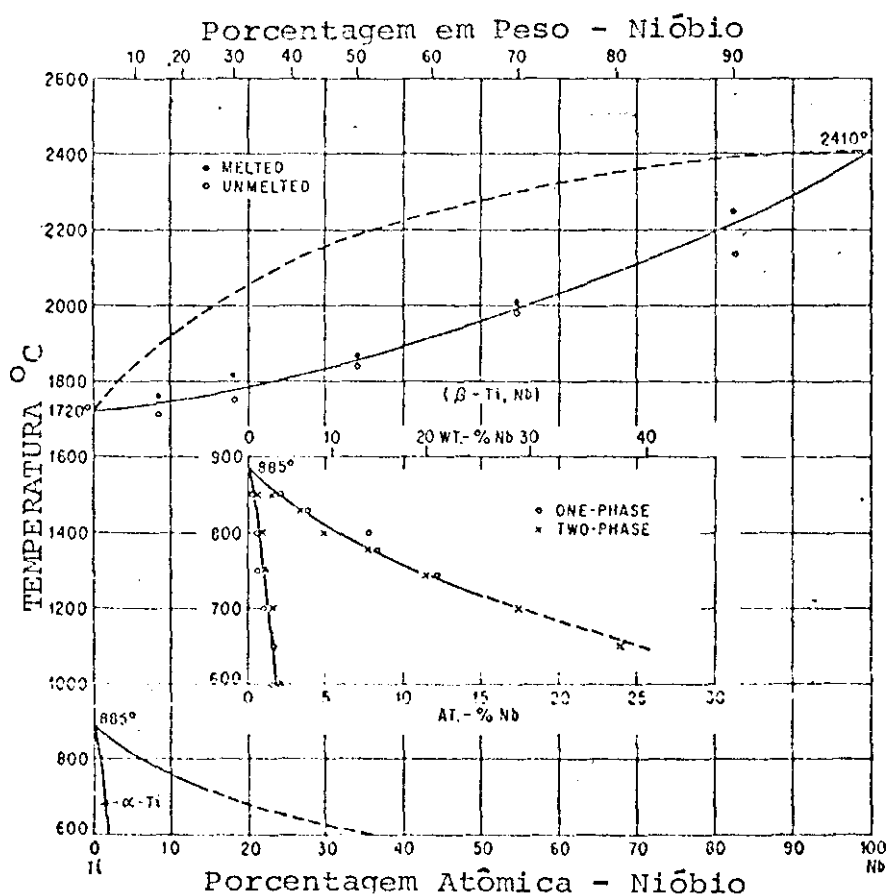
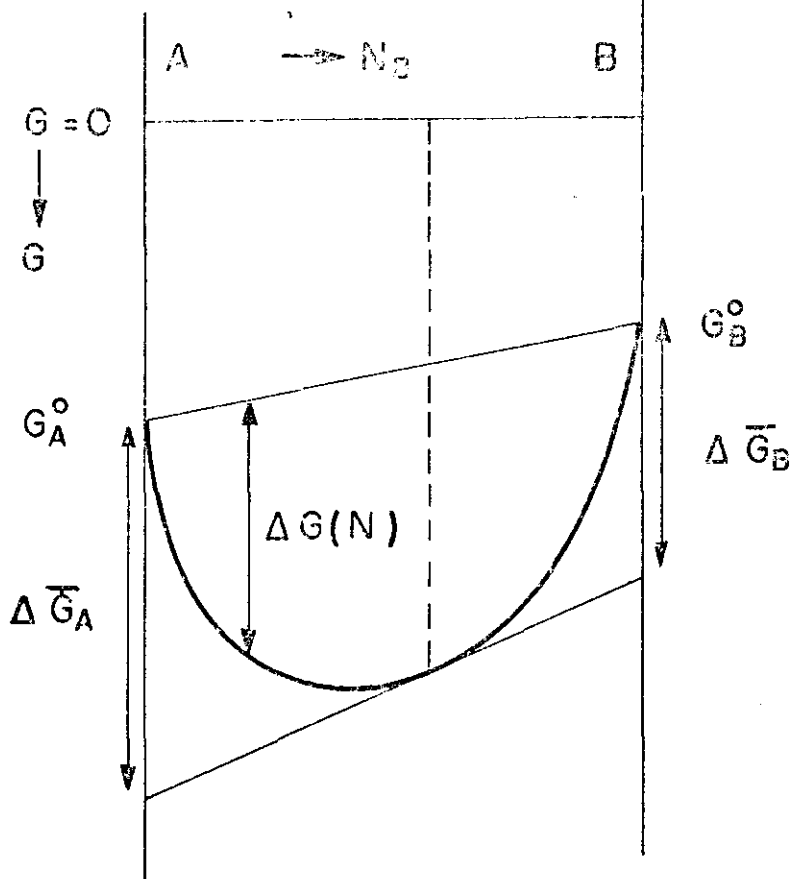


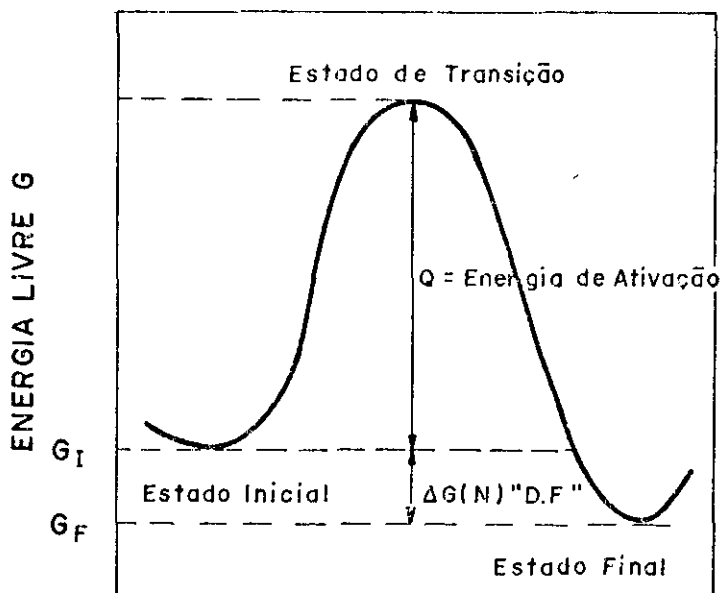
DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO PARA O SISTEMA Nb-Ti

FIG. (1)



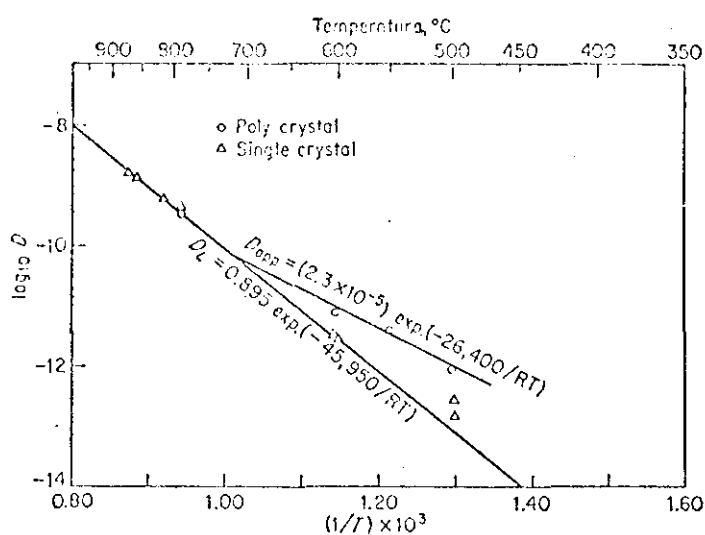
ENERGIA LIVRE PARA UM CRISTAL  
DE MISTURA TOTALMENTE SOLÚVEL

fig 2



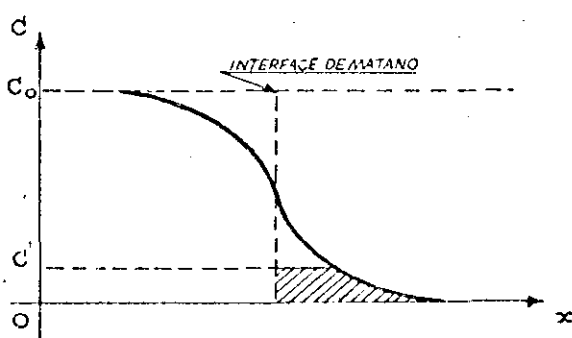
ESQUEMA DE ENERGIA LIVRE PARA  
A ENERGIA DE ATIVAÇÃO E "DRIVING FORCE"

fig 3



ENERGIA DE ATIVAÇÃO PARA AUTO DIFUSÃO EM PRATA MONO E POLI-CRISTAL

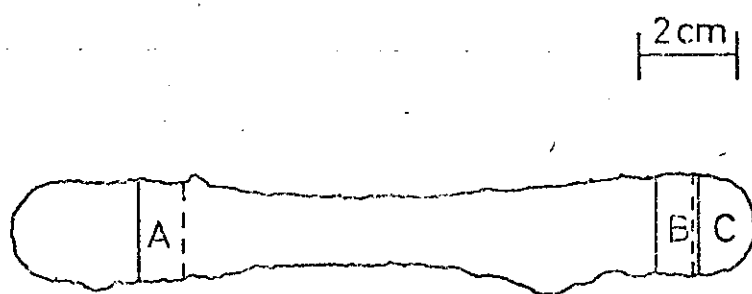
FIGURA 4



MÉTODO DE BOLTZMANN-MATANO - ÁREAS SOB A CURVA IGUAIS E ÁREA HACHUREADA REPRESENTANDO  $\int_0^{c'} x \, dc'$

FIGURA 5

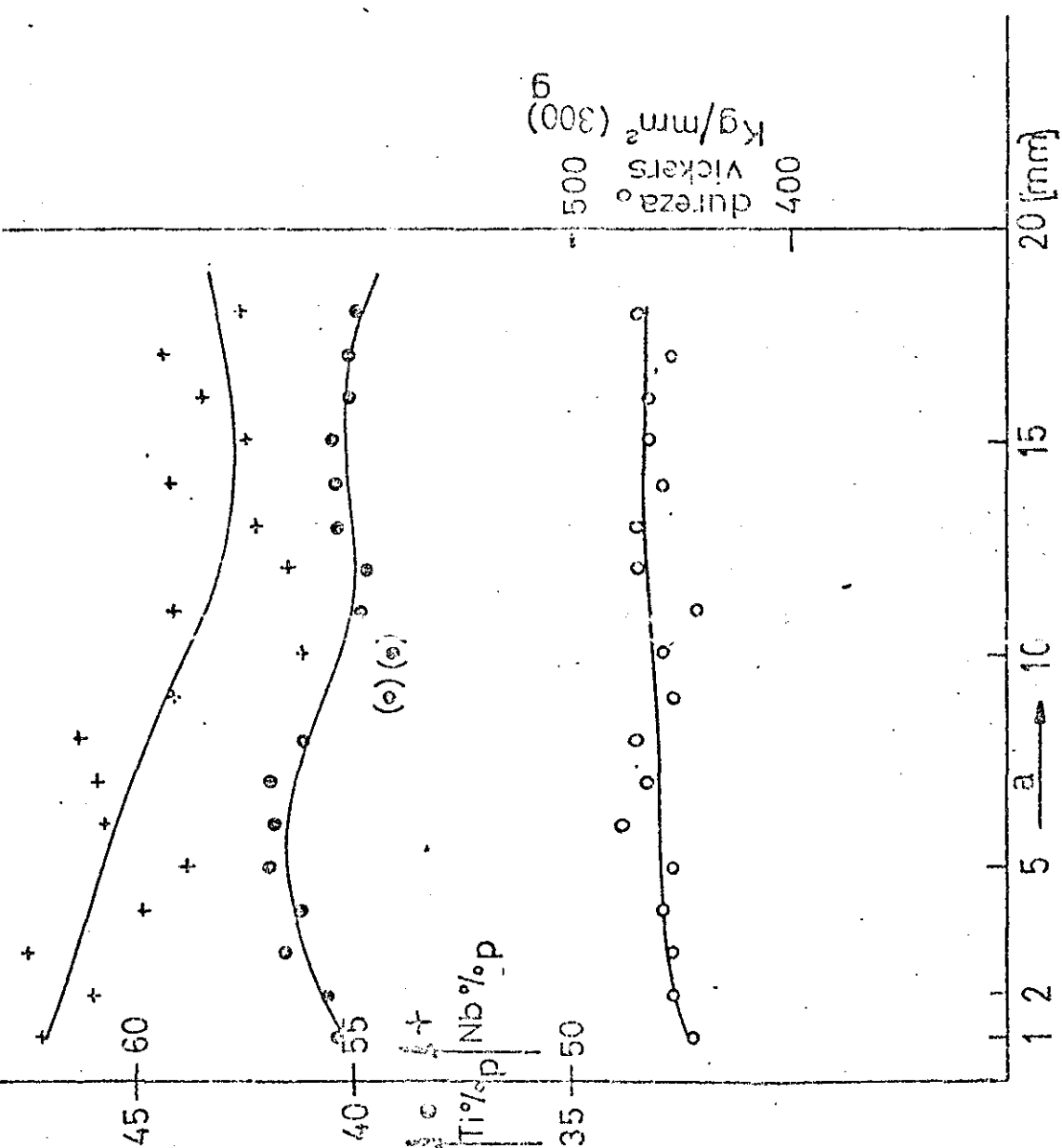
# SITUAÇÃO DOS CORTES NO LINGOTE



—(SUPERFÍCIE ANALISADA)

ESCALA 1:1

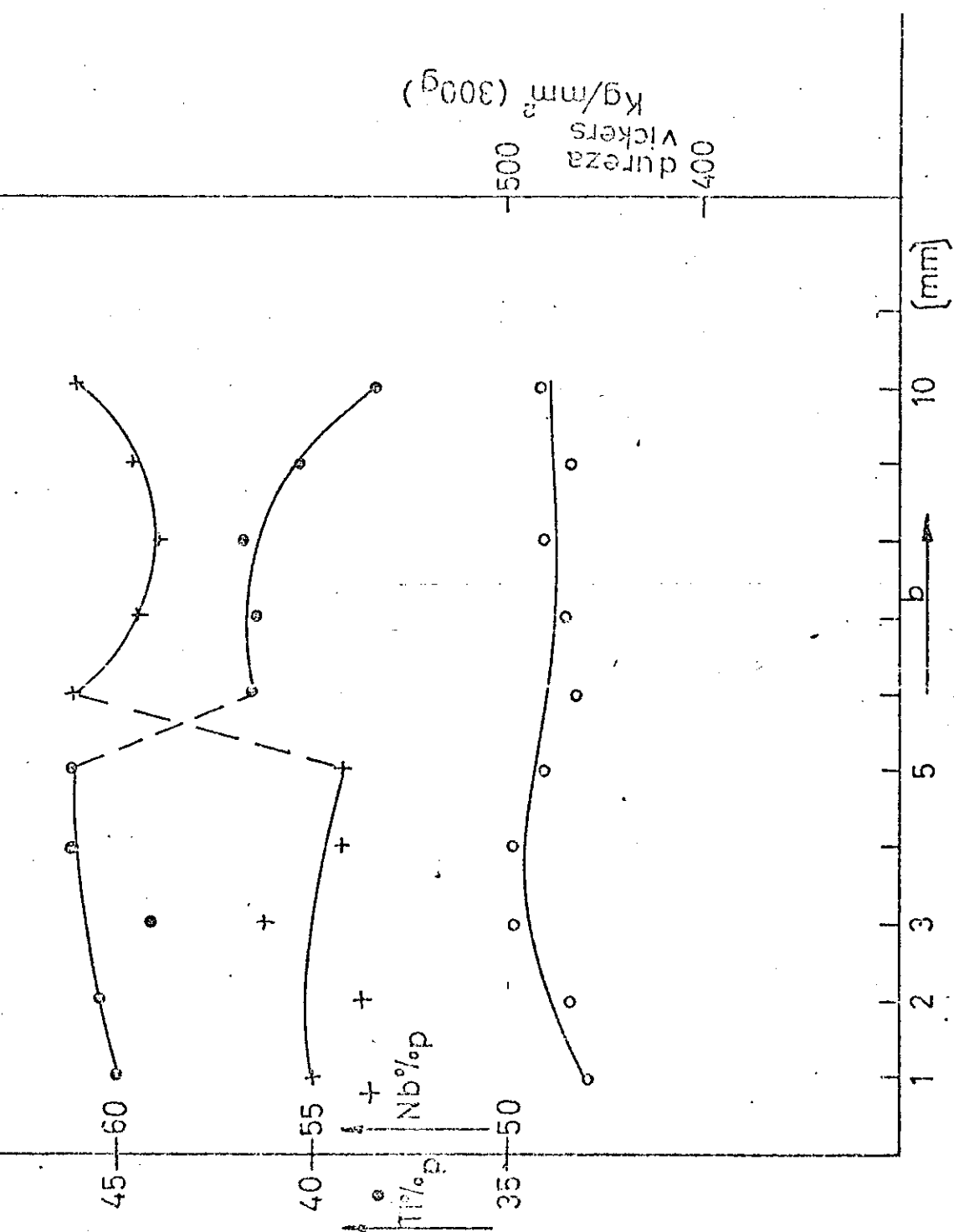
FIG. 6



VARIACÃO DA COMPOSIÇÃO E DUREZA

a DIREÇÃO PARALELA À SUPERFÍCIE DO LINGOTE

FIGURA 7

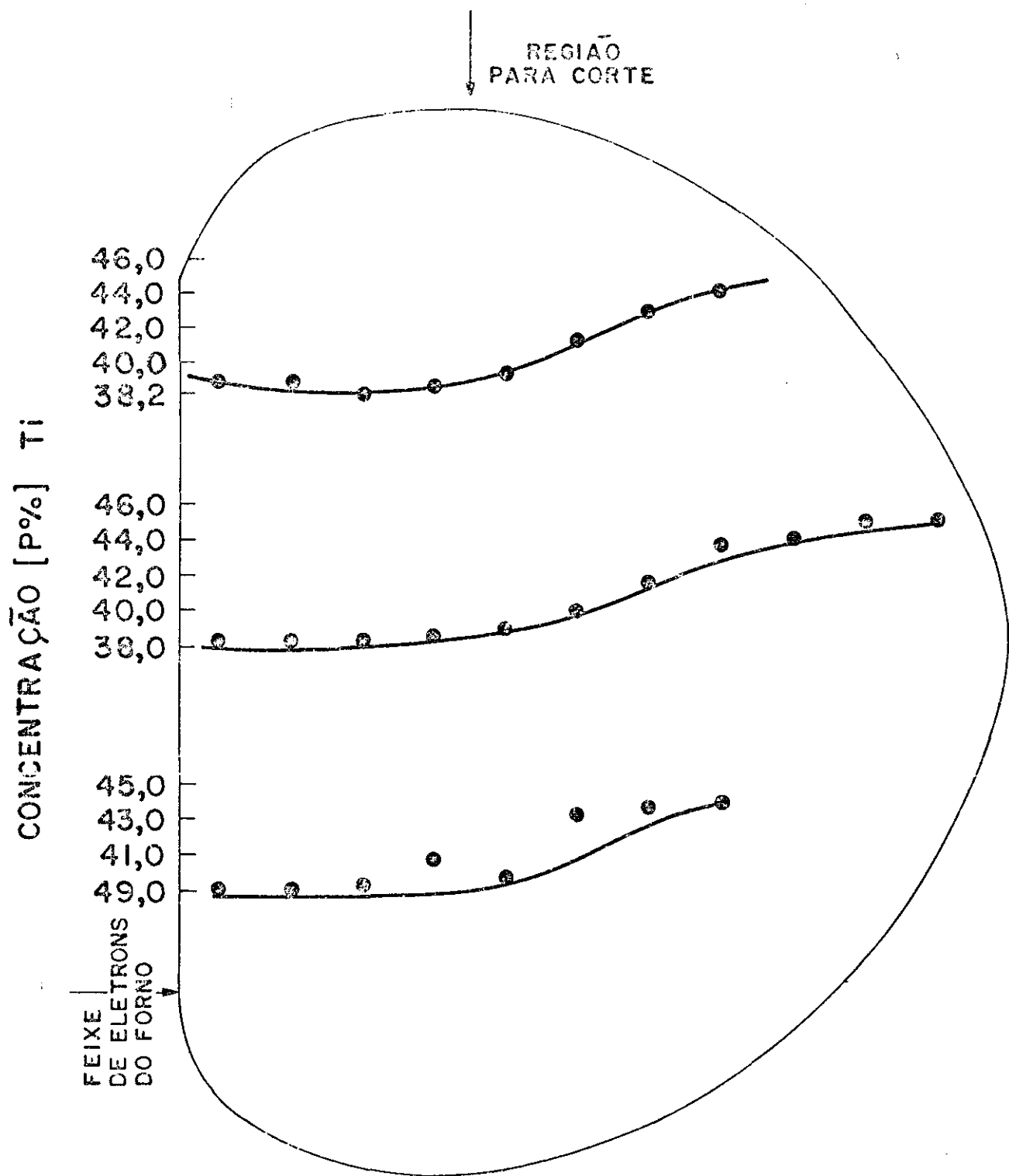


VARIACÃO DA COMPOSIÇÃO E DUREZA

→ DIREÇÃO NORMAL À SUPERFÍCIE E SENTIDO DE BAIXO  
ATÉ A MESMA

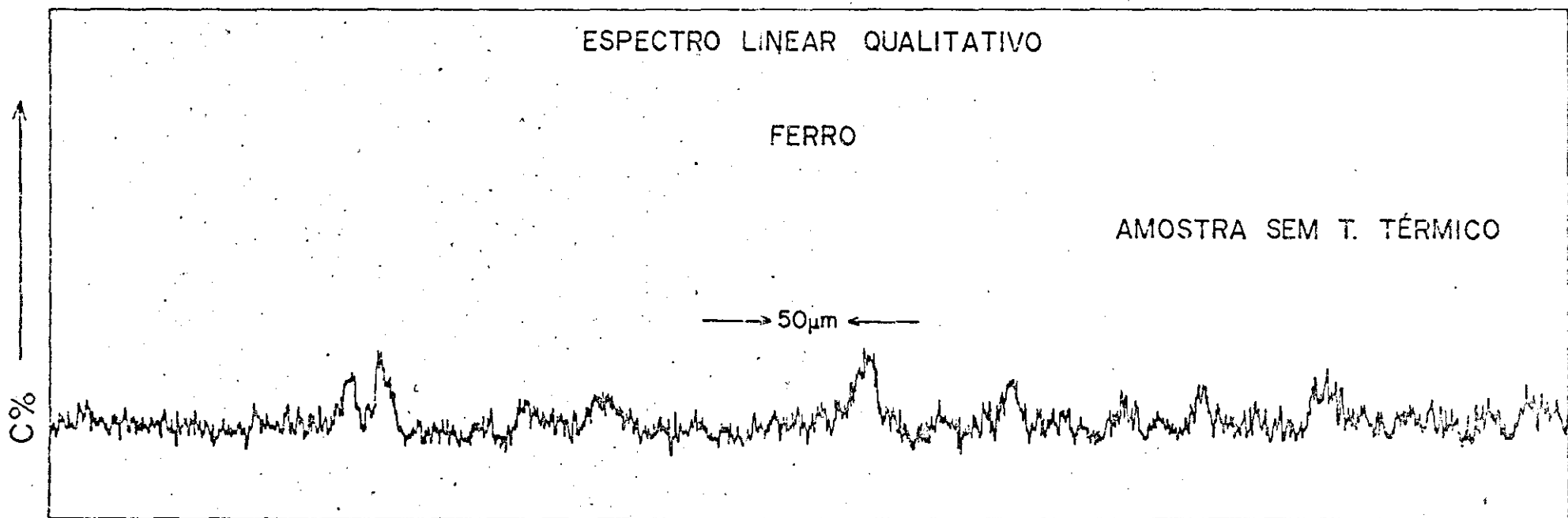
FIGURA 8





ESQUEMA DE ANÁLISE APÓS TRATAMENTO TÉRMICO E COMPROVAÇÃO AINDA  
DO GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO

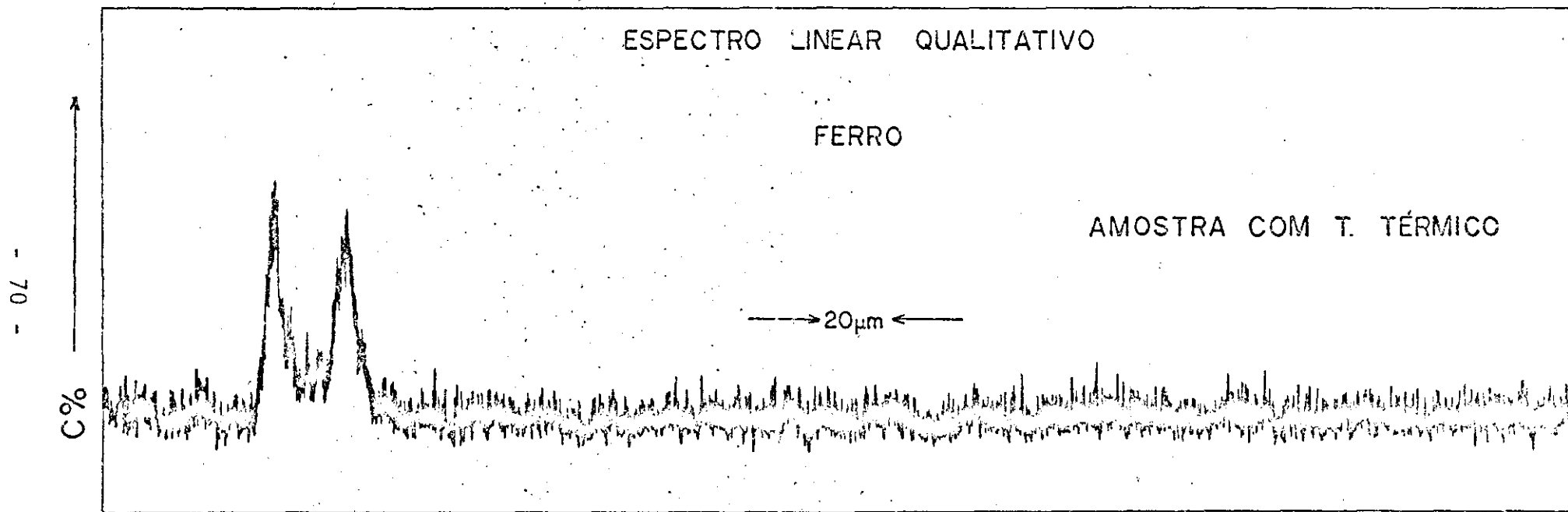
FIGURA 9



ESPECTRO I

ANÁLISE QUALITATIVA DO ELEMENTO FERRO COM DISTRIBUIÇÃO DESTE PELO VOLUME DO GRÃO

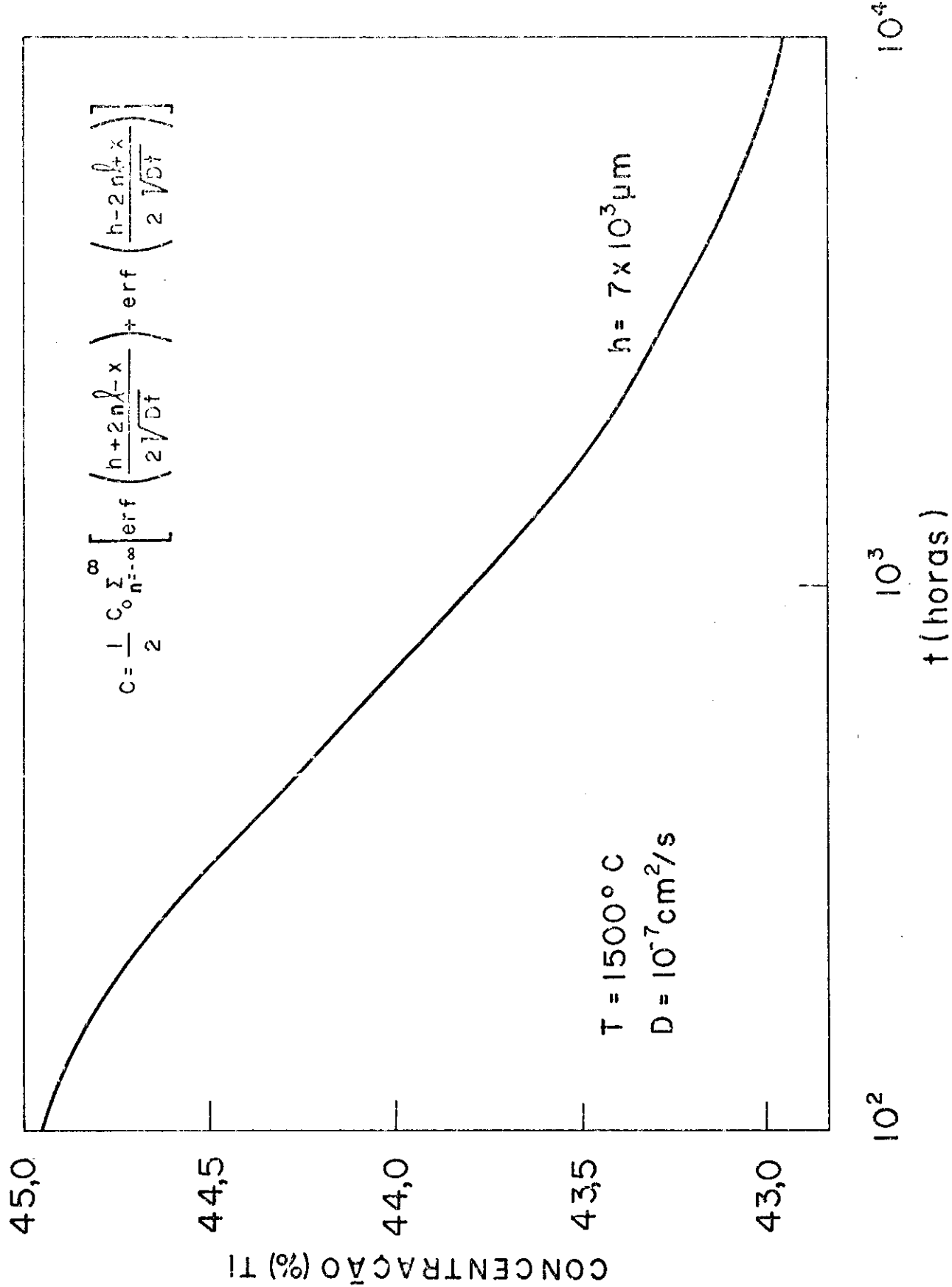
FIGURA 10



ESPECTRO II

ANÁLISE QUALITATIVA DO ELEMENTO FERRO APÓS TRATAMENTO TÉRMICO COM HOMOGENEIZAÇÃO NO VOLUME E  
MAIOR CONCENTRAÇÃO NO CONTO DO GRÃO

FIGURA 11



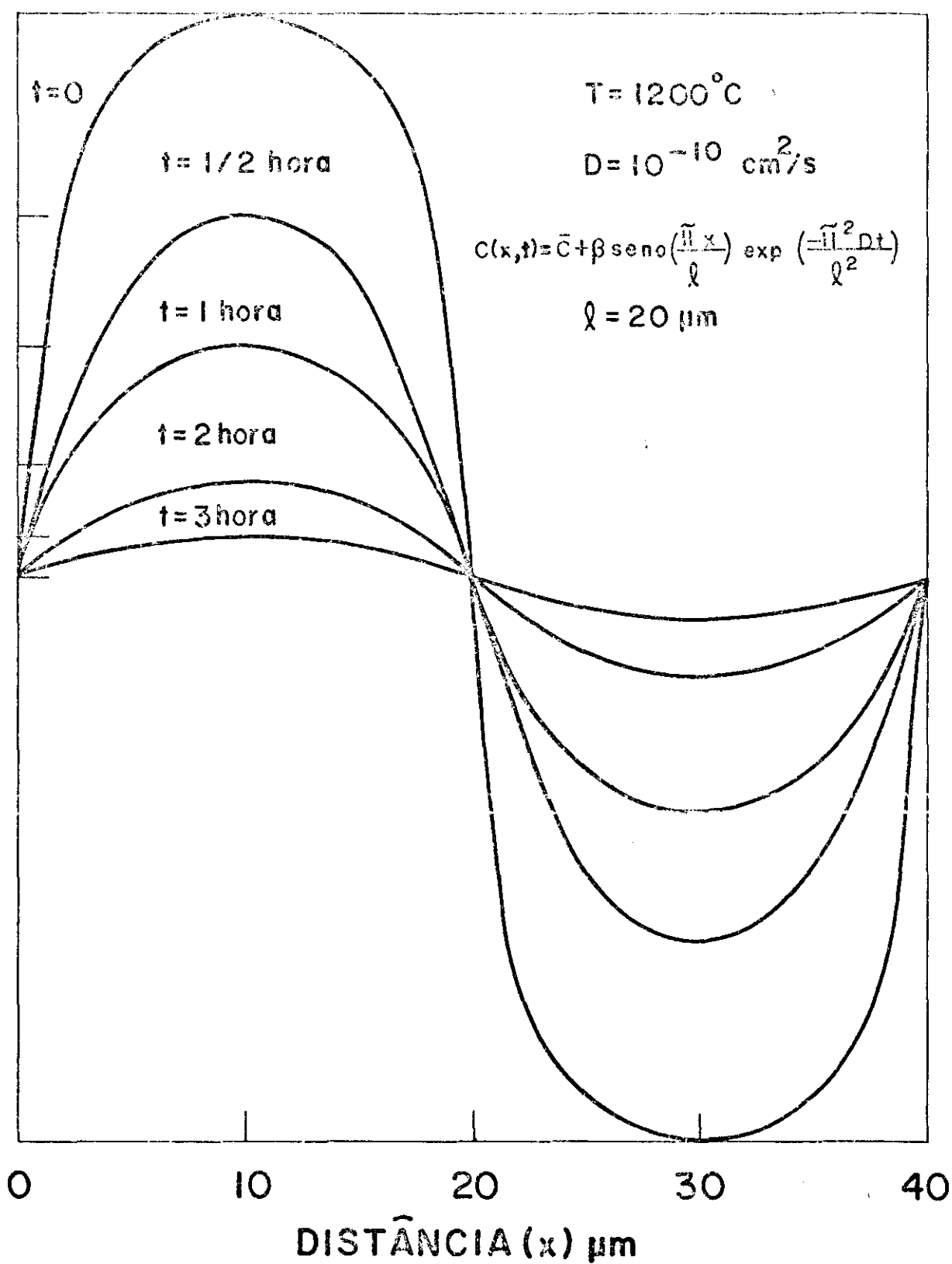
MODELO PARA HOMOGENEIZAÇÃO DE MACRO-HETEROGENEIDADES  
 MÉTODO DE REFLEXÃO E SUPERPOSIÇÃO

FIGURA 12

CONCENTRAÇÃO (%) FERRO

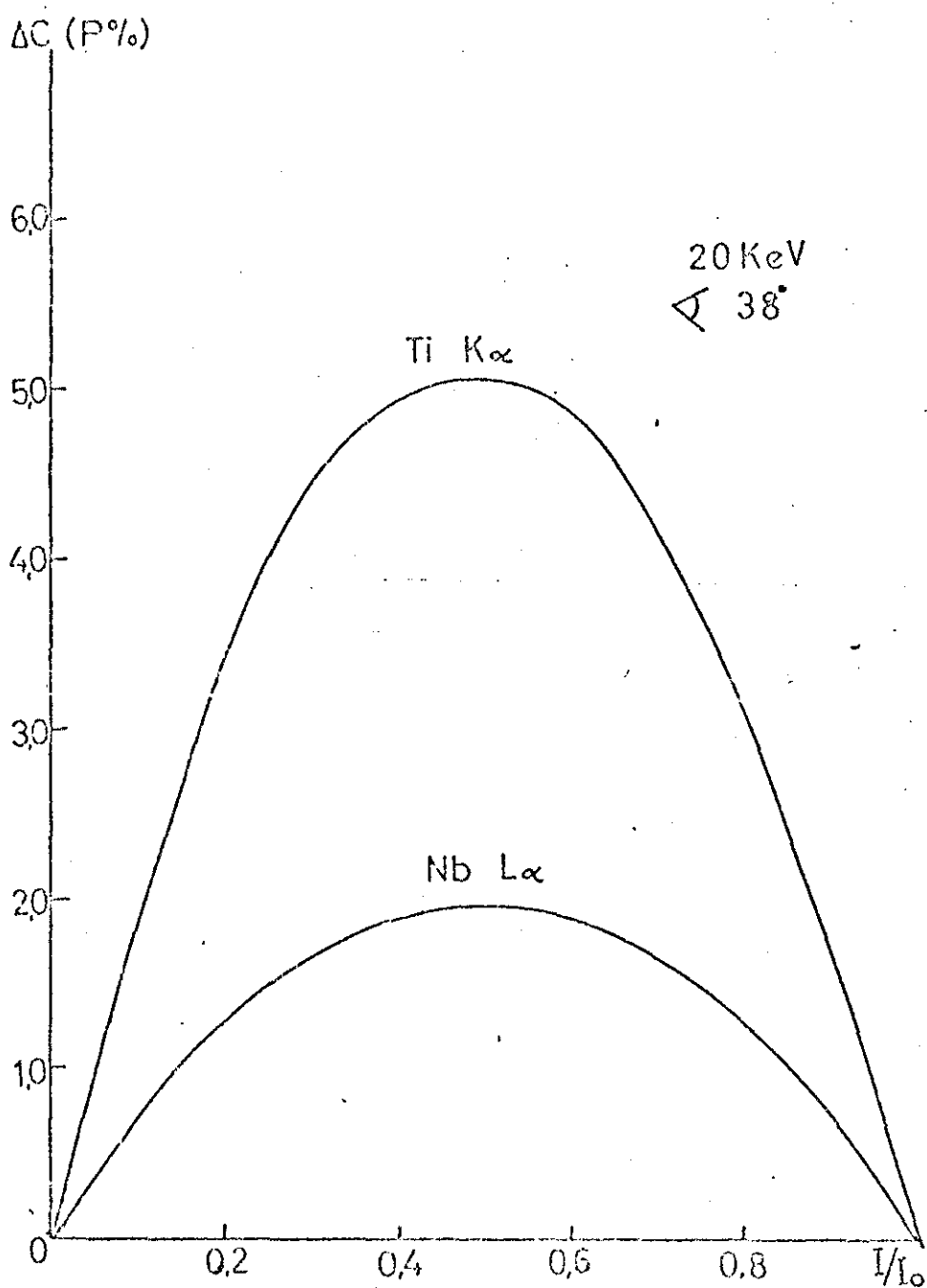
0,62  
0,71  
0,59  
0,54  
0,5

0



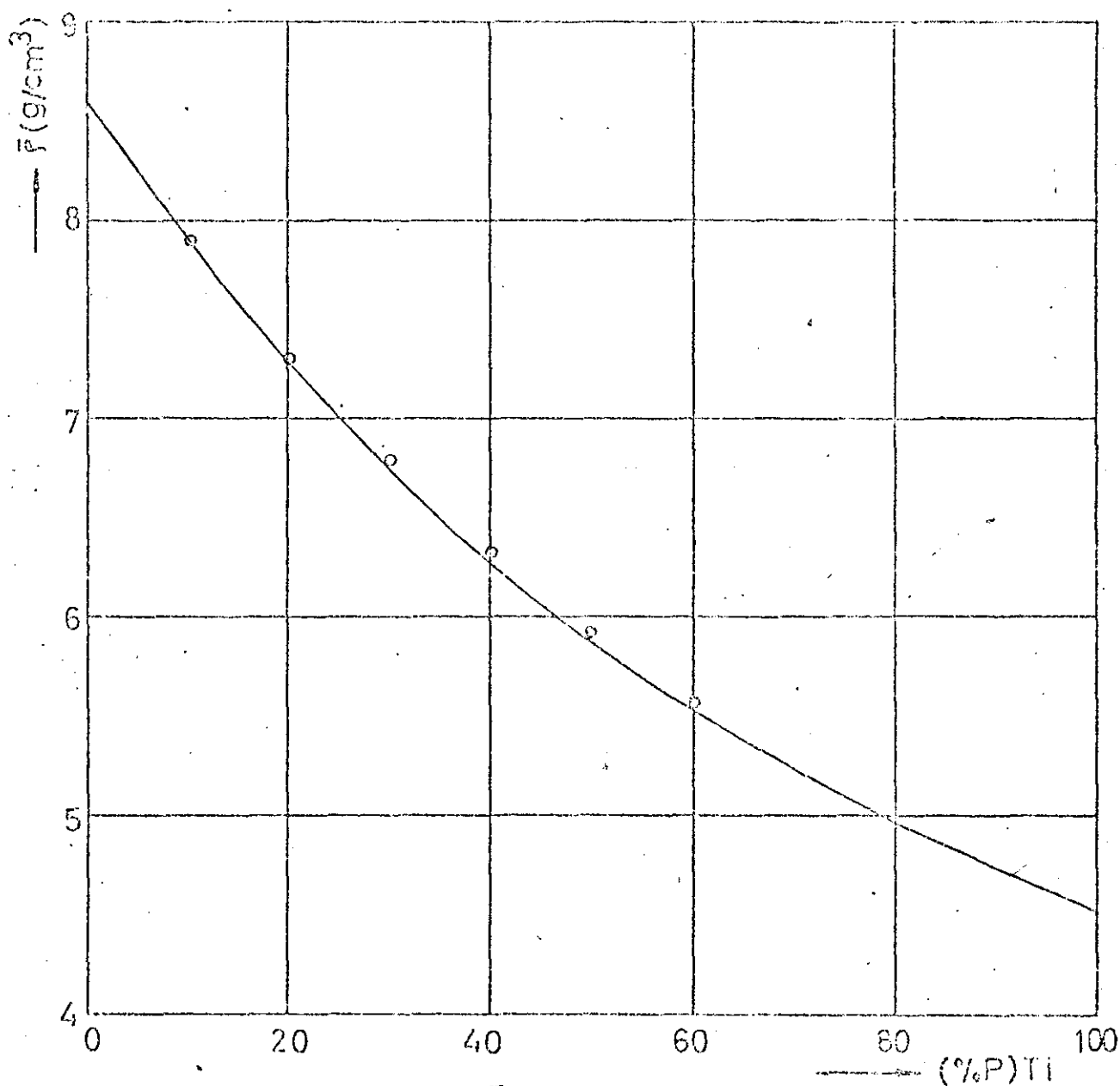
MODELO PARA HOMOGENEIZAÇÃO DE MICRO-HETEROGENEIDADES

FIGURA 13



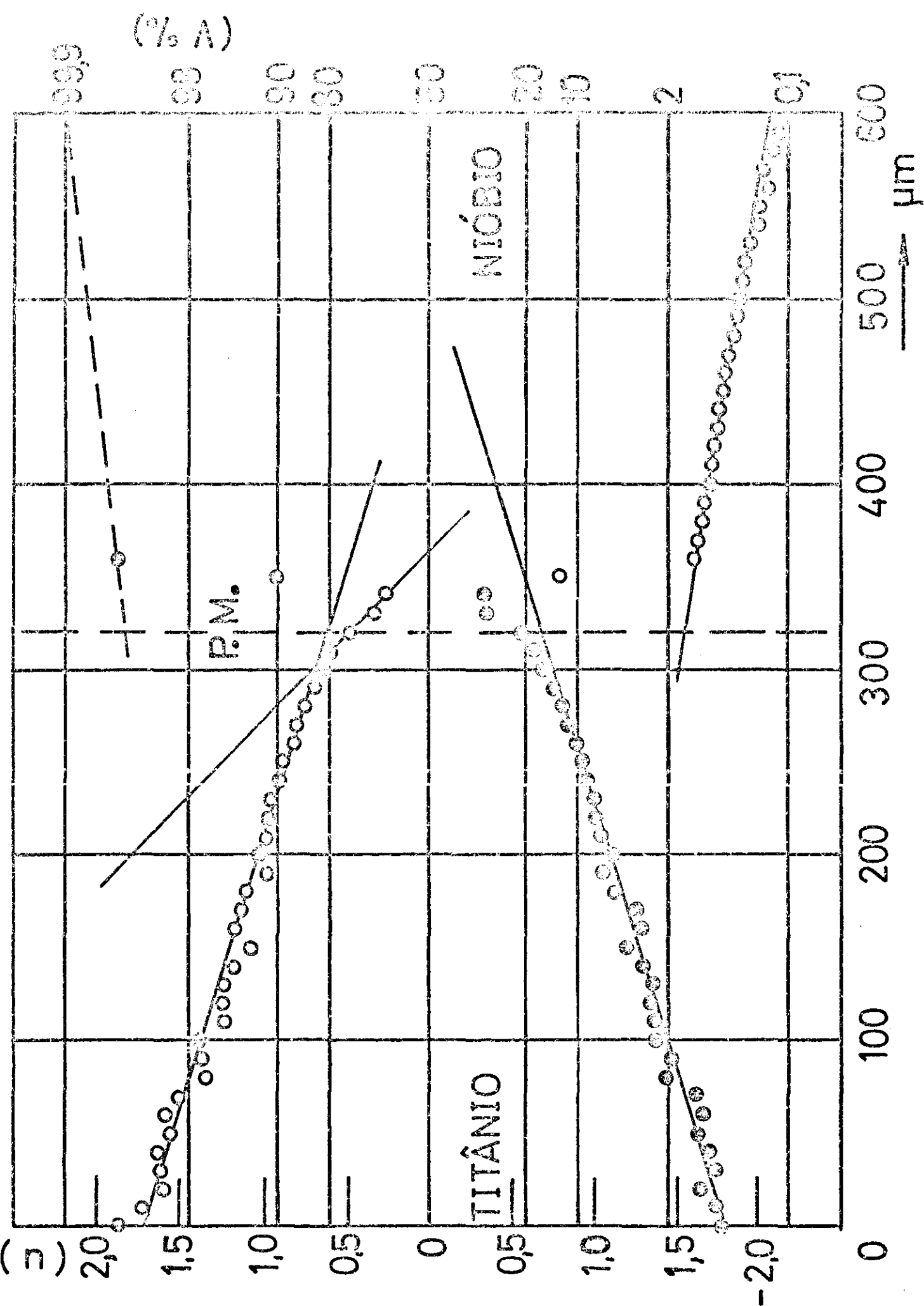
CURVAS DE CORREÇÃO PARA DIFERENÇA DE NÚMERO ATÔMICO,  
ABSORÇÃO E FLUORESCÊNCIA SECUNDÁRIA

FIGURA 14



Densidade  $\bar{\rho}$  em Função da Composição

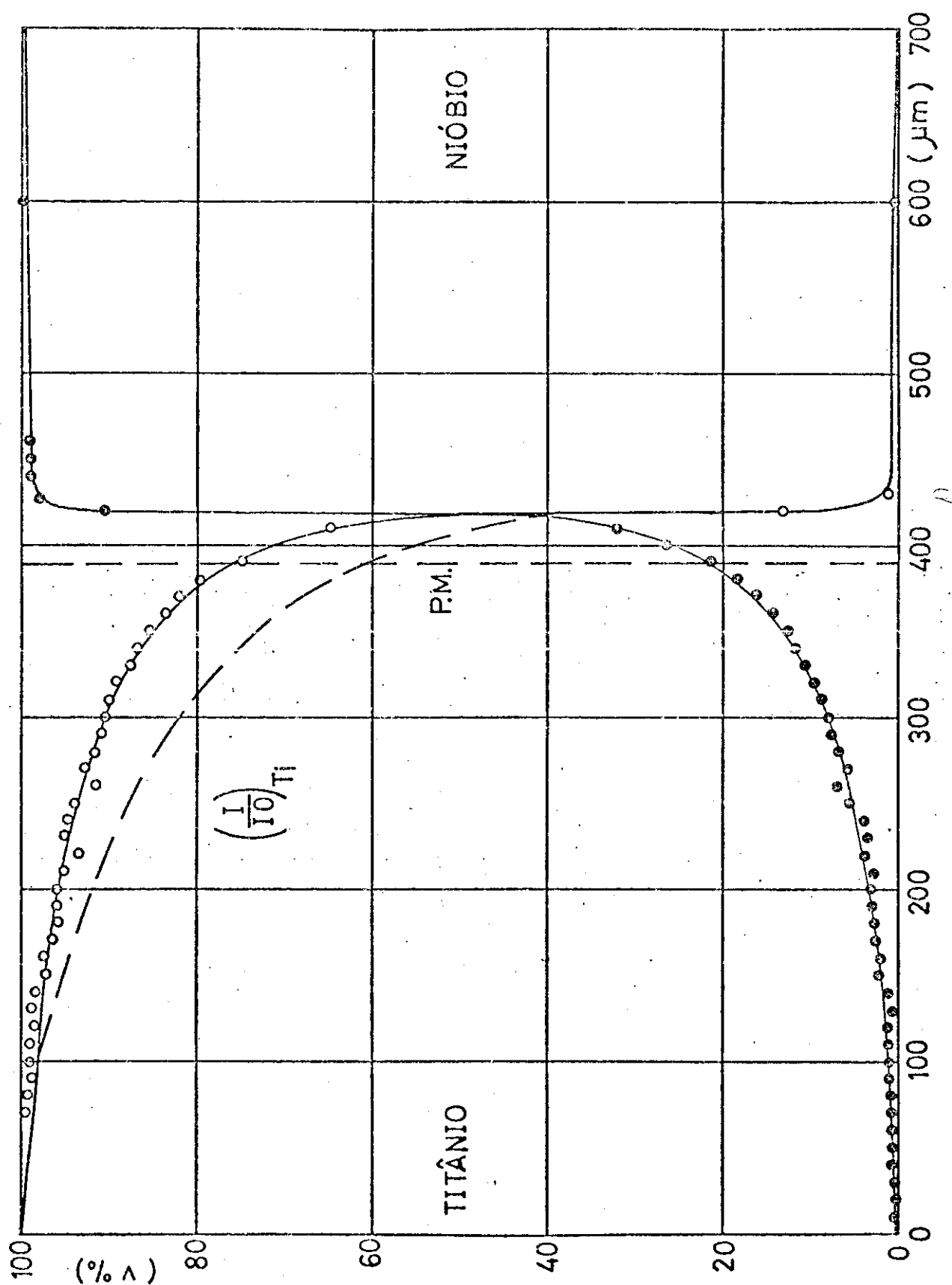
fig 15



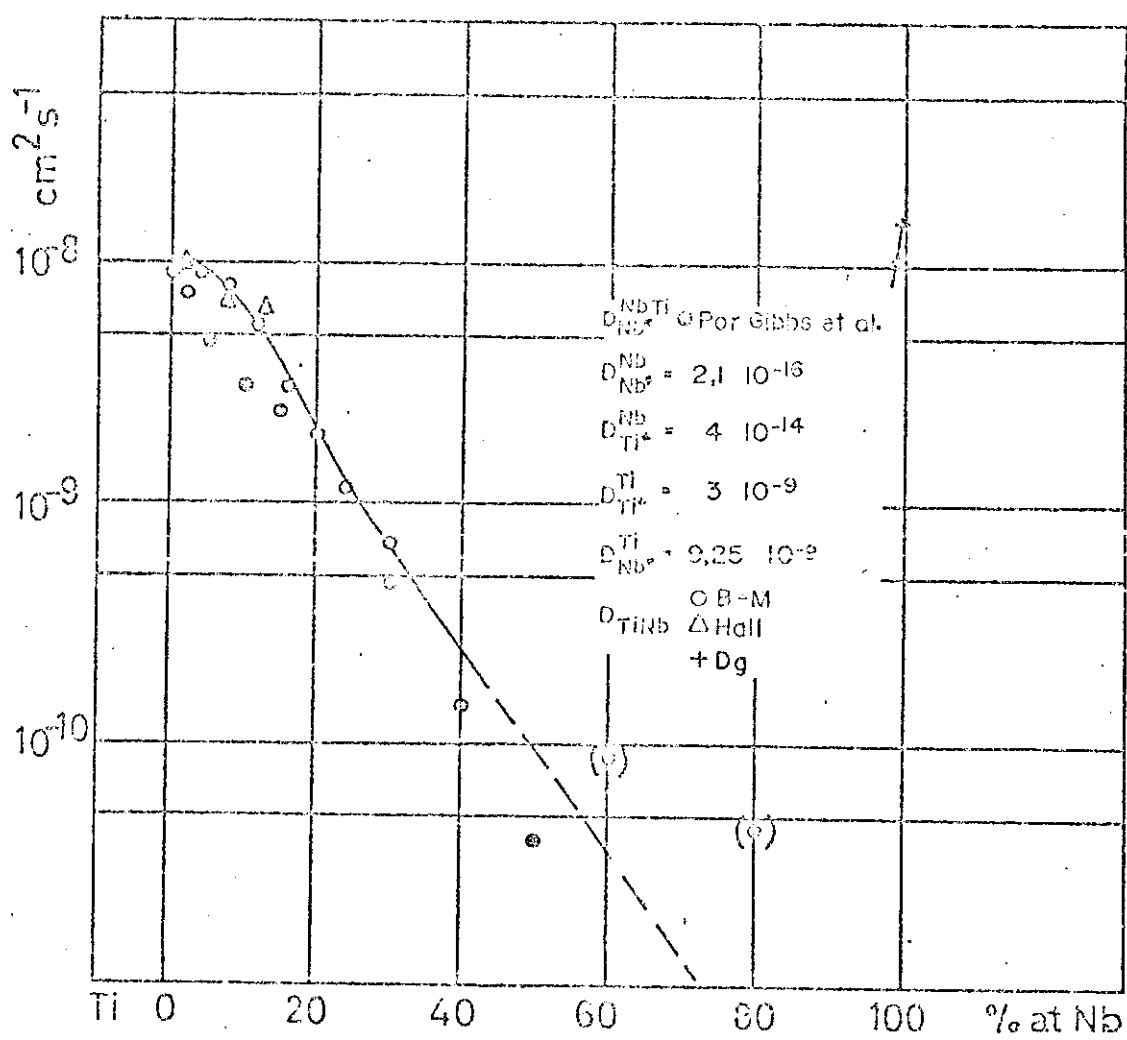
MÉTODO DE HALL PARA OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES DE INTER DIFUSÃO Ti-Nb  
1250°C/4h

FIGURA 16

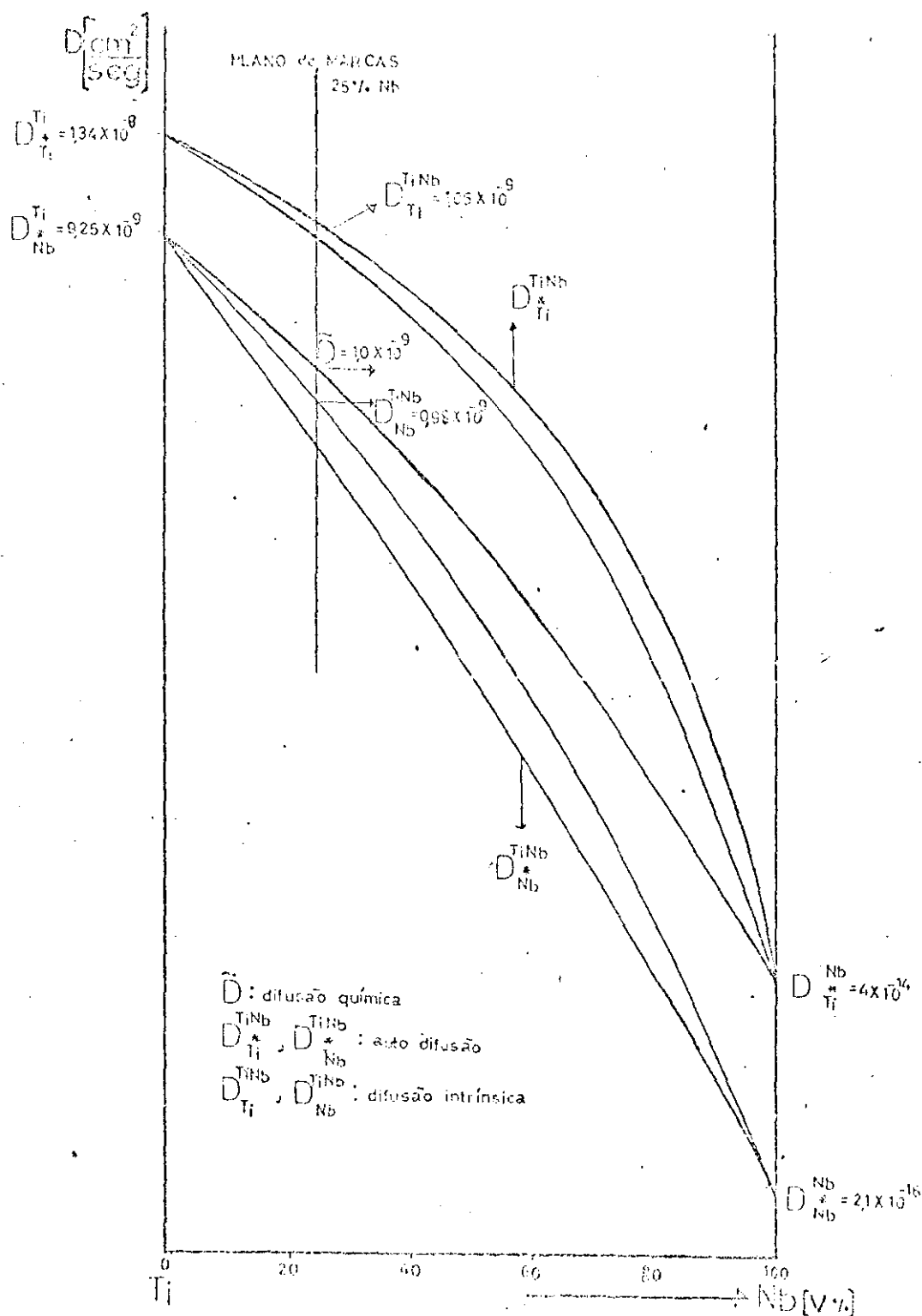




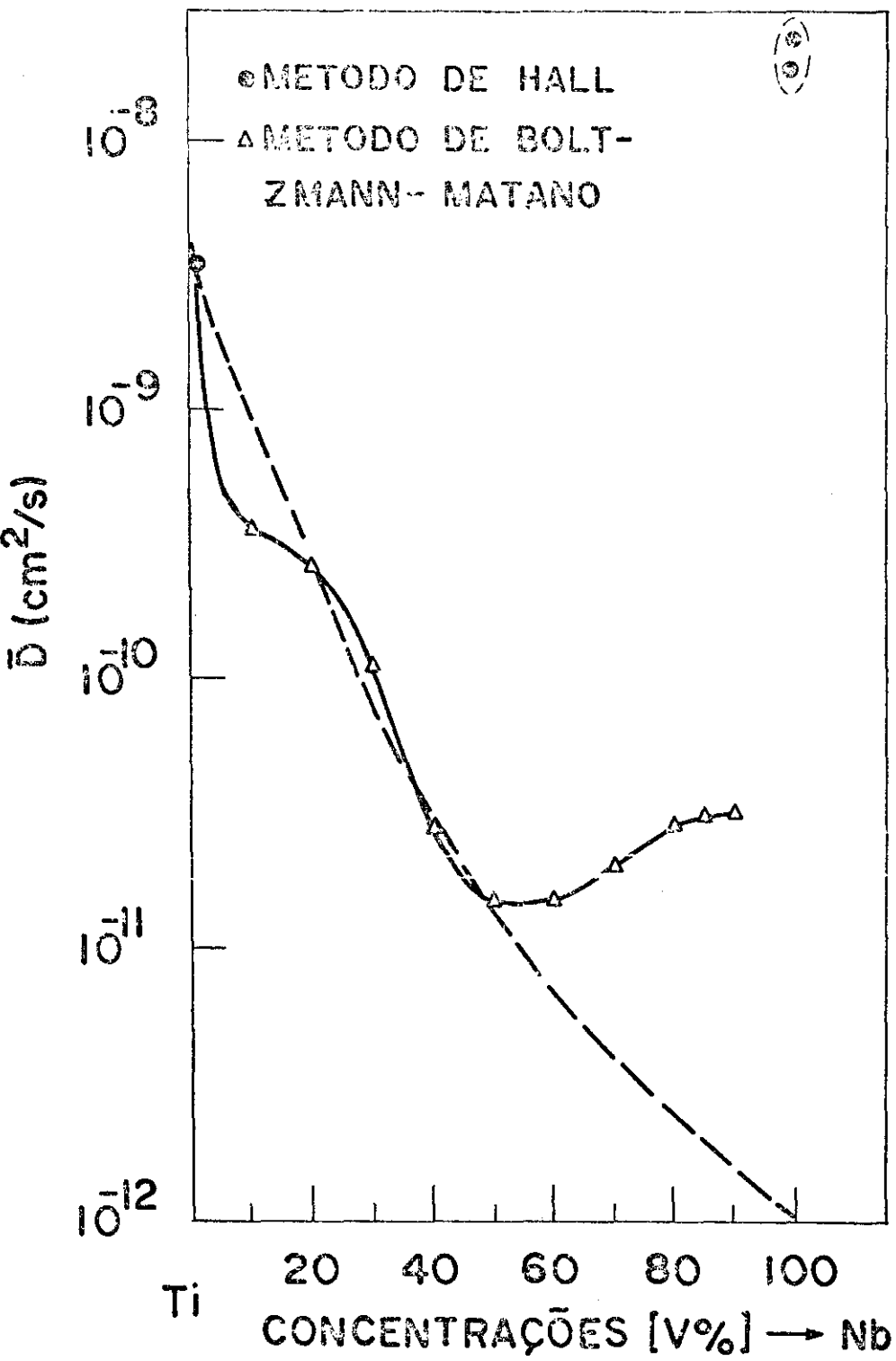
MÉTODO DE BOLTZMANN-MATANO PARA OBTENÇÃO DOS COEFICIENTES DE INTER DIFUSÃO. INFLUÊNCIA DAS CORREÇÕES. Ti-Nb, 1250°C/4h



Variação do Coeficiente de Difusão no Sistema Ti-Nb, 1250°C  
fig 18

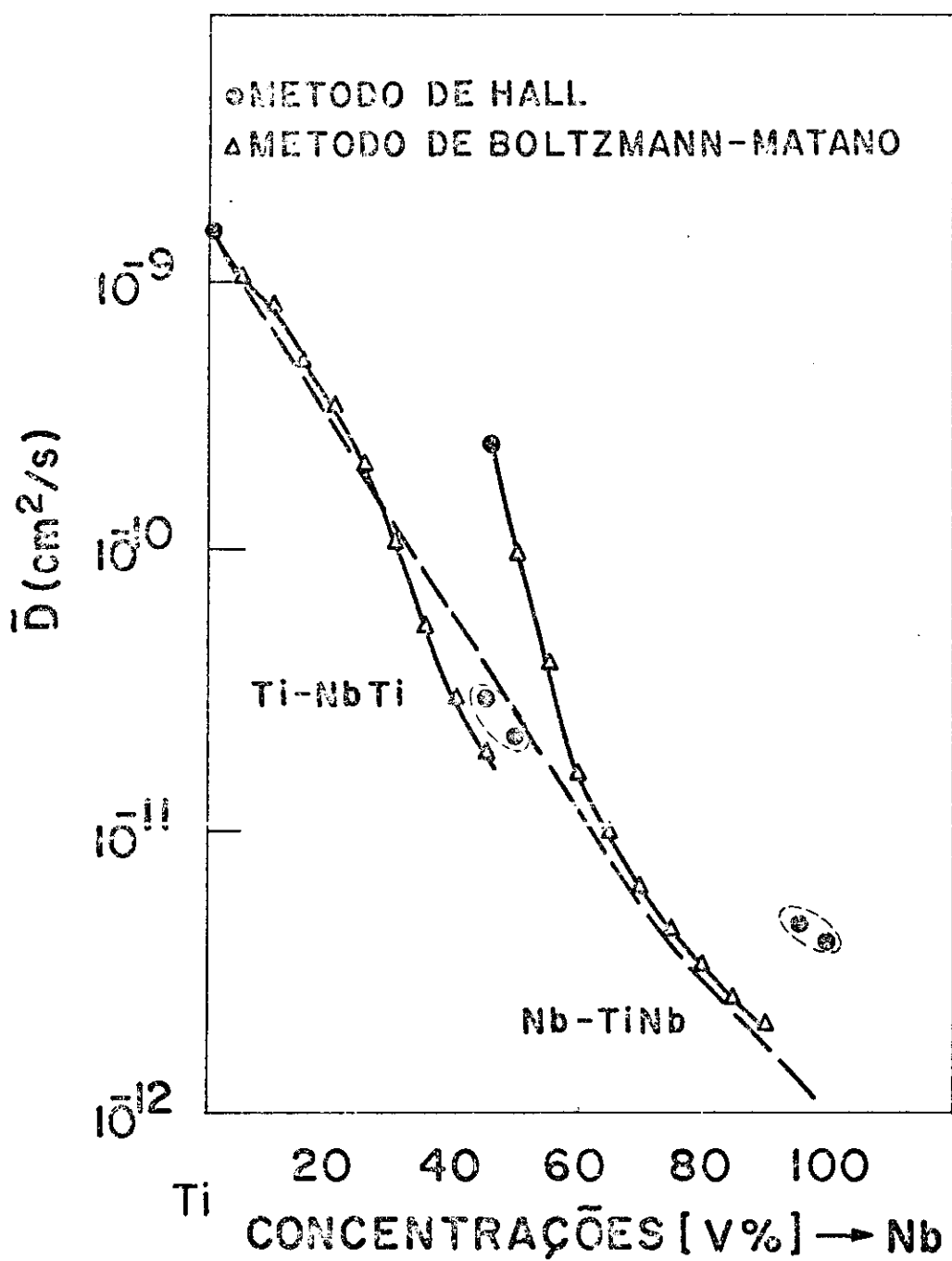


ESQUEMA de DADOS BIBLIOGRÁFICOS e  
RESULTADOS PRÓPRIOS  
Fig. 19



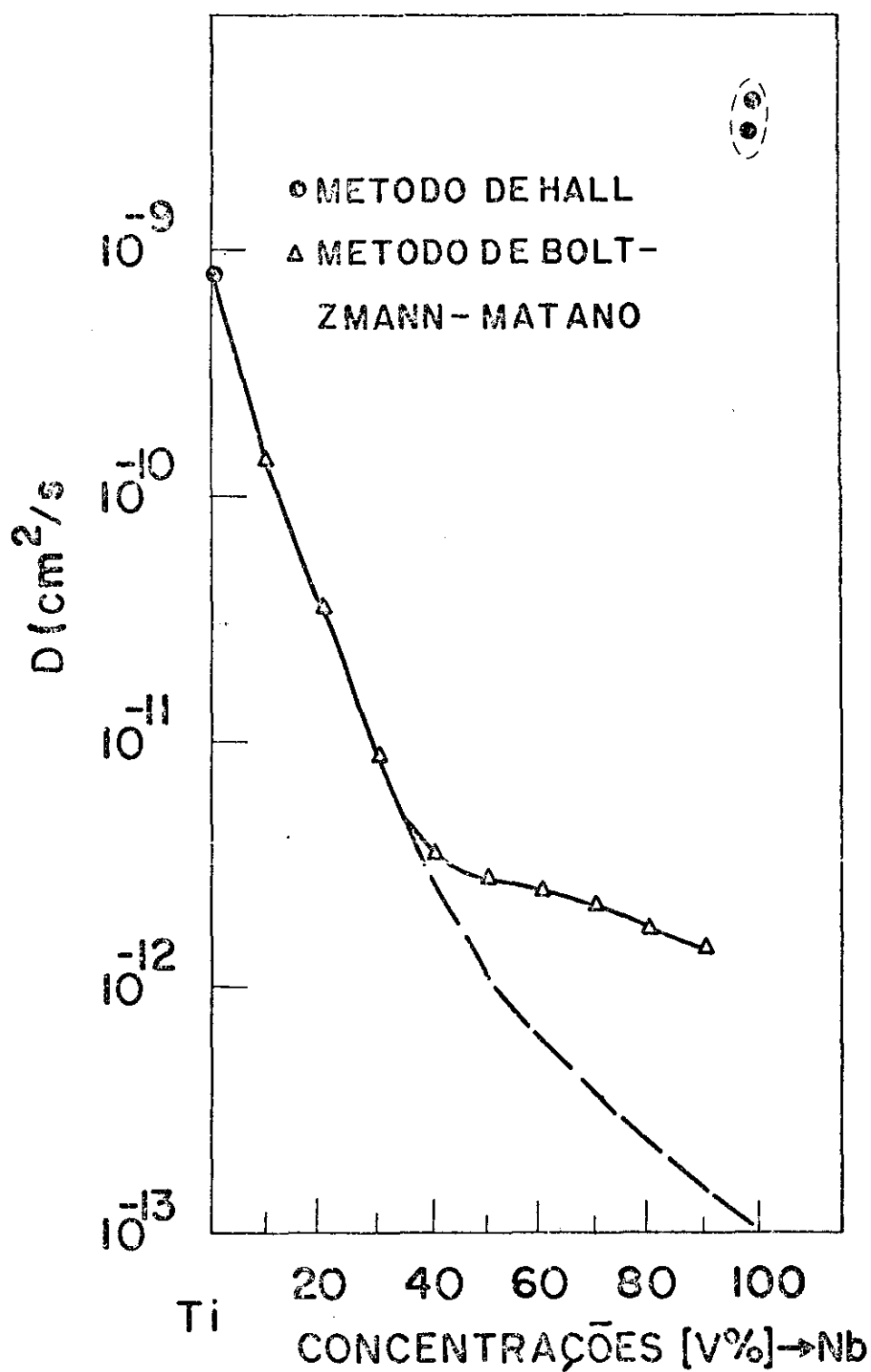
VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA Ti-Nb, 1100<sup>o</sup>

FIGURA 20



VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA  
 Ti-NbTi e Nb-NbTi, 1100°C

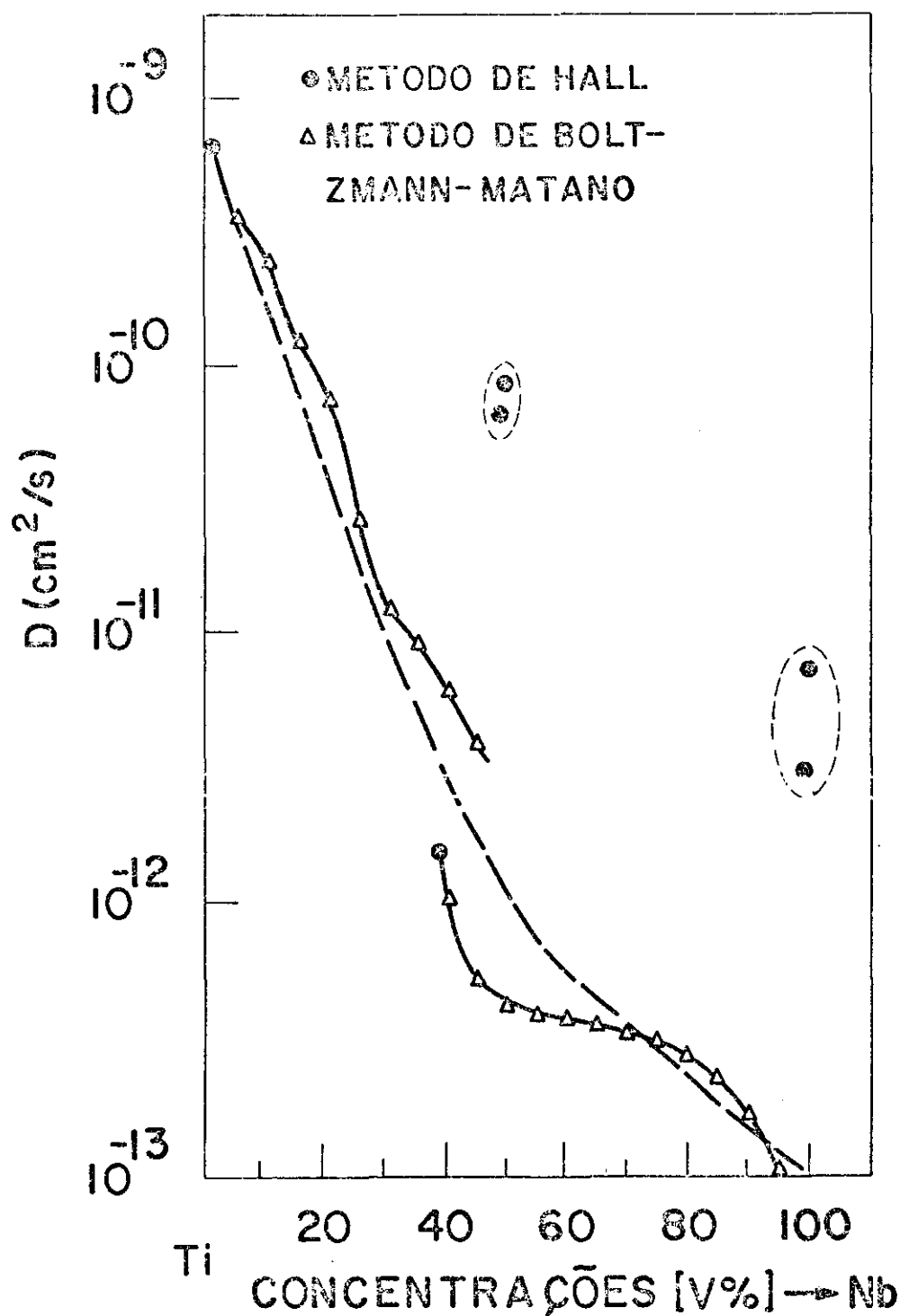
FIGURA 21



VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA

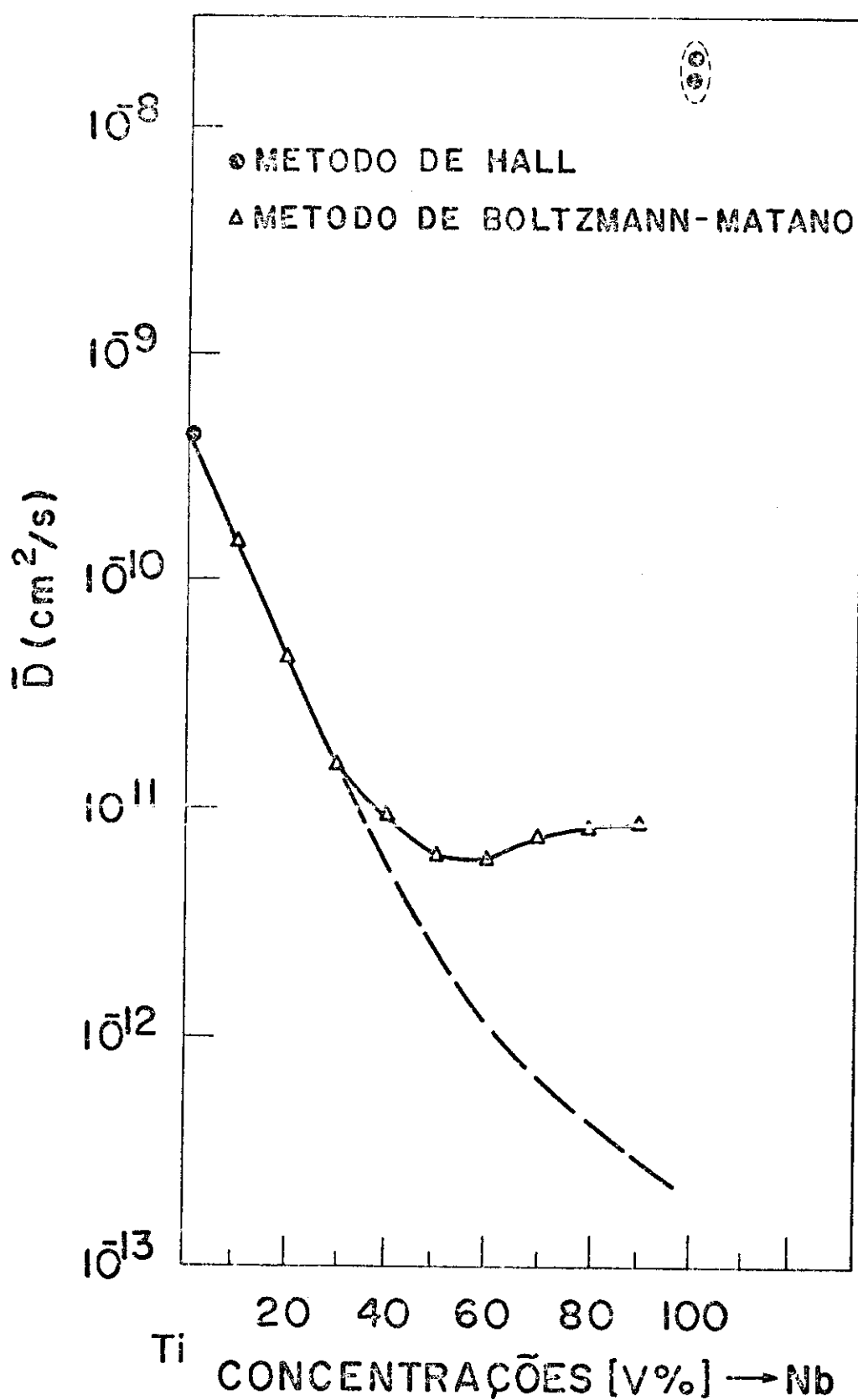
Ti-Nb,  $1000^{\circ}\text{C}$

FIGURA 22



VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA  
 Ti-NbTi e Nb-NbTi, 1000°C

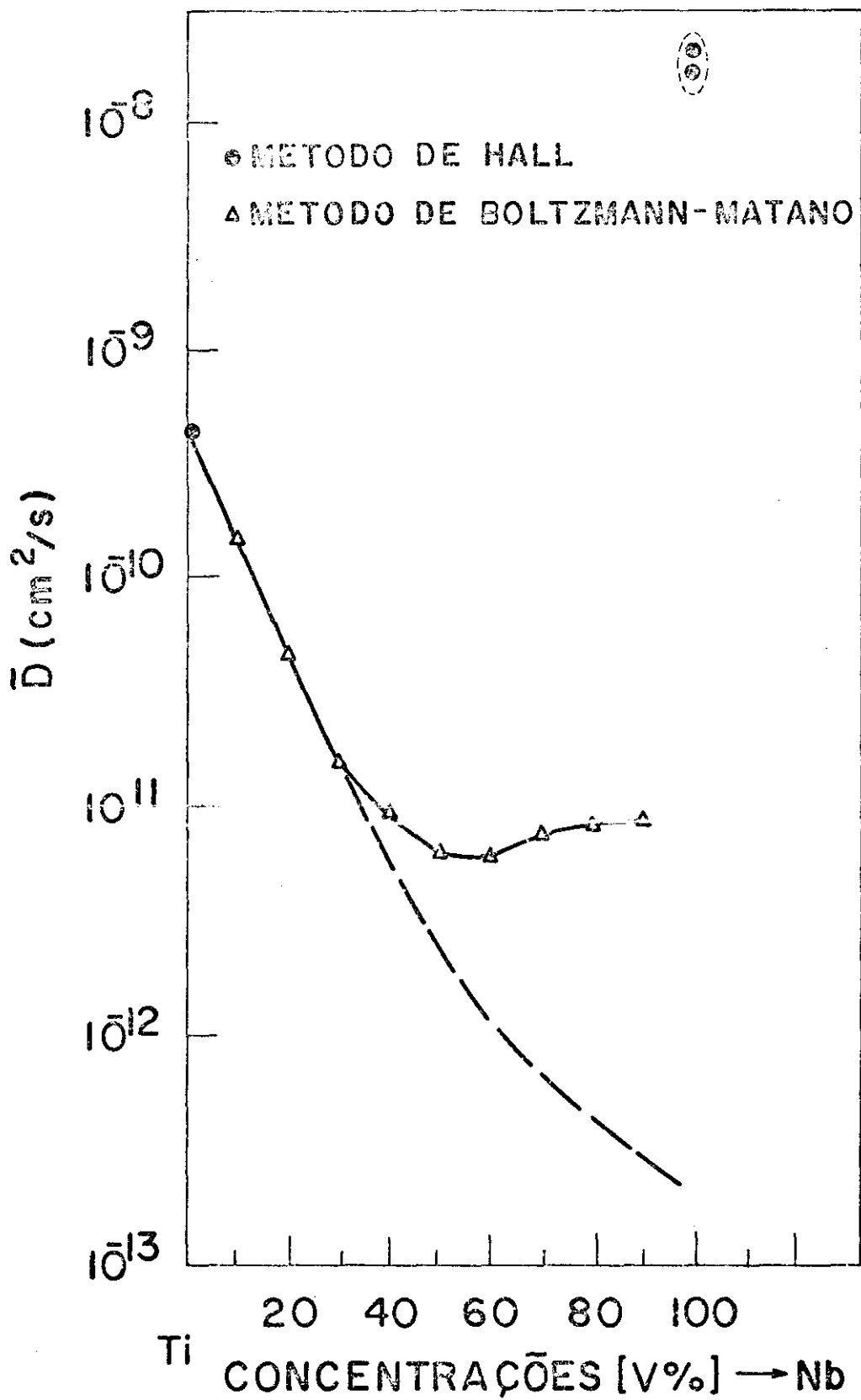
FIGURA 23



VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA  
Ti-Nb, 900°C

FIGURA 24

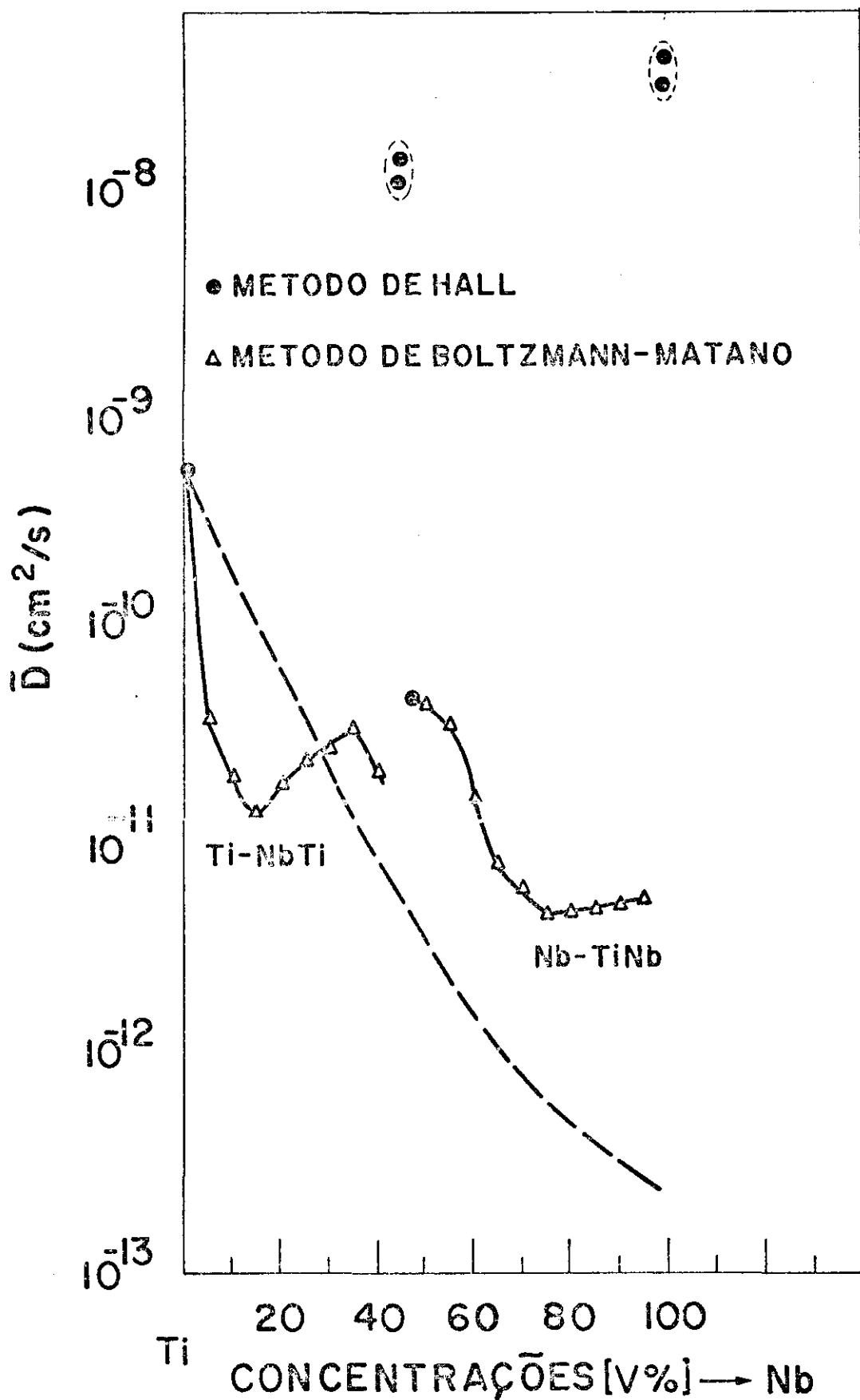




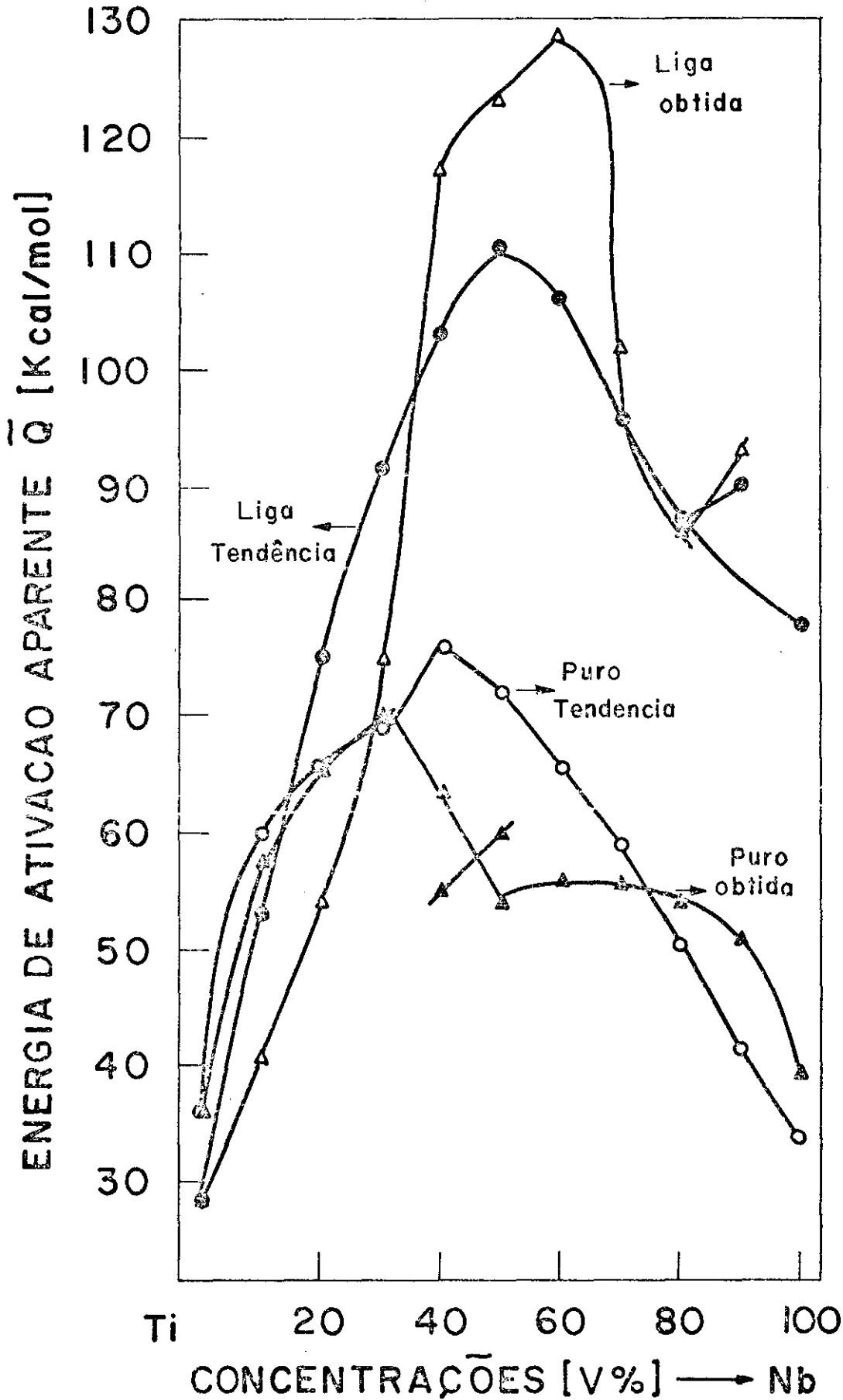
VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA

Ti-Nb, 900°C

FIGURA 24

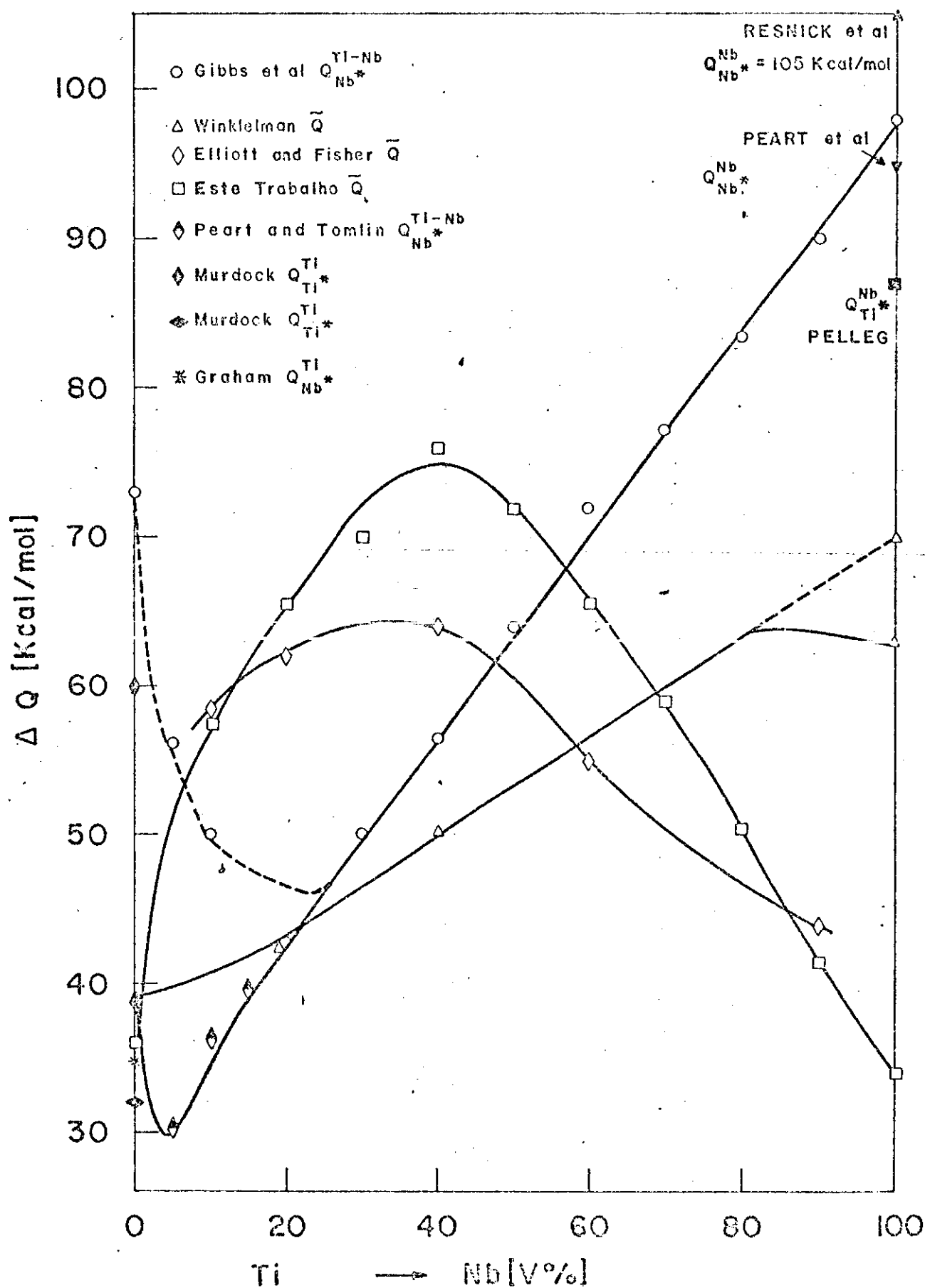


VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO NO SISTEMA  
 Ti-NbTi e Nb-NbTi, 900°C



ENERGIAS DE ATIVACAO PARA MATERIAIS PUROS E PARA A LIGA

FIGURA 26



ESQUEMA BIBLIOGRÁFICO E RESULTADOS OBTIDOS PARA A ENERGIA DE ATIVAÇÃO