

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASES EM LIGAS TERNÁRIAS $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Cu}_x\text{TM}_y$ (TM= METAIS DE TRANSIÇÃO)

STUDY OF PHASES FORMATION IN TERNARY ALLOYS $\text{Fe}_{100-x-y}\text{Cu}_x\text{TM}_y$ (TM= TRANSITION METALS)

João Carlos Krause¹ e Janice Adamski²

¹Departamento das Ciências Exatas e da Terra – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil. e-mail: krause@urisan.tche.br

²Química Industrial – URI – Santo Ângelo – RS – Brasil.

RESUMO

O presente trabalho propôs investigar a obtenção e caracterização de fases de compostos ternários FeCuAl. As amostras foram obtidas a partir de elementos de alta pureza (99,5%), fundidos conjuntamente em um forno arco voltaico, sob uma atmosfera de argônio, e posteriormente tratadas a uma temperatura de 1000°C, seguido de resfriamento rápido. Para determinação das estruturas e das fases, realizaram-se medidas de difração de raio-x (DRX) e analisaram-se os espectros através do método de Rietveld com o auxílio do software WinPlotR (FullProf). Obteve-se uma fase majoritária de estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), e uma das amostras apresentou a formação de um composto Al_2Cu . Os parâmetros de rede das amostras, revelam que a inclusão dos átomos de Cu e Al na estrutura do Fe (2.87 Å) expande um pouco a sua rede para 2.8829Å. Determinou-se a composição das fases, obtendo-se a fase I, que supõe-se ser uma solução sólida, com 100% para as amostras F22 e F24, e a amostra F23 apresentou 93.66% da fase I e 6.34% da fase II (composto Al_2Cu).

Palavras-chave: FeCuAl, Solução Sólida, Raio-x, WinPlotR, FullProf.

ABSTRACT

This present paper investigates the production and characterization of phases of FeCuAl ternary compounds FeCuAl. The samples were obtained from high purity (99.5%) elements melted together in a voltaic arc furnace under an argon atmosphere and then treated at a temperature of 1000°C, followed by rapid cooling. To determine the structures and phases, x-ray diffraction (XRD) was performed and the spectra were analyzed by the Rietveld method with the aid of the software WinPlotR (FullProf). As a result, a major phase of body centered cubic structure (bcc) was obtained, and one of the samples showed the formation of Al_2Cu compound. The lattice parameters of the samples showed that the inclusion of Cu and Al atoms in the Fe (2.87 Å) structure slightly expanded its lattice to 2.8829Å. The composition of the phases was also determined, resulting in 100% of phase I for samples F22 and F24, which is supposed to be a solid solution, and for sample F23, 93.66% and 6.34% of phase I and II (Al_2Cu compounds) respectively.

Keywords: FeCuAl, solid solution, x-ray, WinPlotR, FullProf.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de novos compostos metálicos baseados em ligas de ferro, cobre, níquel, titânio e outros metais de transição, tem-se destacado nas últimas décadas, devido ao fato desses materiais poderem ser aplicados em diversas áreas, visto que apresentam uma série de propriedades relevantes, especialmente nas áreas tecnológicas.

As pesquisas por técnicas de processamento permitiram aos investigadores criar artificialmente um número crescente de novas ligas, em sistemas que são imiscíveis em equilíbrio termodinâmico.

Esta possibilidade de liga, entre os elementos que não formam ligas da maneira como se apresentam na natureza, oferece muitas oportunidades para a física, química, e ciência dos materiais (Ma, 2005).

Neste sentido, a busca de ligas de ferro, cobre e outros metais de transição tem despertado inúmeros estudos, e teríamos um avanço tecnológico significativo se, em um mesmo material, se pudessem encontrar as propriedades mais relevantes do ferro e do cobre, por exemplo.

Embora a solubilidade entre os metais de transição seja muito fácil, existem alguns elementos de transição em que a solubilidade, principalmente com o ferro, é muito insignificante, e um destes metais de transição é o cobre. A entalpia da mistura entre o Fe e o Cu é positiva, vindo a formar um composto intermetálico, onde a precipitação de ferro ou cobre é inevitável. A fase cristalográfica das ligas $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$ depende muito da concentração de Fe e Cu usada. Para concentrações de Fe de $0 \leq x < 0,06$ uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) similar ao cobre metálico é observada. Para concentrações de $0,06 \leq x \leq 0,1$ pode-se observar a formação de ligas e compósitos com duas fases, uma fcc como a do cobre e uma cúbica de corpo centrado (bcc) similar a do $\alpha\text{-Fe}$. No entanto, tais técnicas não são muito simples, e a busca por novos métodos ou metodologias para obtenção de Fe e Cu sugerem a inclusão de um terceiro elemento na transição, tornando a obtenção de um composto de Fe e Cu possível (Xu, 2006).

A inclusão de um terceiro elemento ao sistema Fe-Cu pode aumentar a solubilidade do Cu com o Fe e permitir a formação de liga. Algumas pesquisas com sistemas FeCuB (Hayaski, 2006), FeCuC (Jiang, 1993), FeCuSi (Jiang, 1994), e também em alguns sistemas com metais de transição ricos em ferro tipo FeMnCu (Hayaski, 2006) e NiCuFe (Gorria, 2006), constataram que a inclusão de um terceiro elemento ao sistema Fe-Cu pode permitir a formação da liga e aumentar a solubilidade Cu com o Fe. Isso porque as interações entre os átomos de ferro e cobre são repulsivas, devido a entalpia de mistura entre eles ser positiva (13kJ/mol). Para o caso do níquel a entalpia é negativa (-2kJ/mol) (Jiang, 1994), o que resulta em uma interação atrativa entre o ferro e o cobre. Logo, o gap de miscibilidade entre o ferro e o cobre tende a diminuir, obtendo-se uma liga, a medida que um terceiro elemento com entalpia negativa é adicionado. Sendo assim, o presente trabalho se propôs a investigar a obtenção de compostos ternários FeCuAl.

2. METODOLOGIA

As amostras utilizadas foram obtidas a partir de elementos de alta pureza, acima de 99,5%, fundindo-se as amostras em um forno arco voltaico, sob atmosfera inerte de argônio em estequiometrias definidas na tabela 1, de modo que a massa total fosse próxima de 1g. Em seguida, encapsularam-se as amostras em tubo de quartzo e submeteu-se a tratamento térmico em forno tipo mufla a uma temperatura de 1000°C por sete dias, seguido então de resfriamento rápido em água gelada, para obtenção de uma fase única e homogênea. Esses procedimentos térmicos foram realizados no LAMM (Laboratório de Materiais Magnéticos) da URI–Campus Santo Ângelo.

Para determinação das estruturas e das fases realizaram-se medidas de difração de raio-x (DRX), e os espectros obtidos foram analisados através do método de Rietveld com o auxílio do software WinPlotR.

3. RESULTADOS

Estudaram-se três amostras de ligas ternárias FeCuAl, de acordo com a composição indicada na tabela a seguir.

Tabela 1: Composição das amostras em estudo.

Amostra	Composição (%)		
	Ferro	Cobre	Alumínio
F22	86	1	13
F23	86	3	11
F24	86	5	9

Os difratogramas de raio-x obtidos destas amostras foram analisados através do método de Rietveld com o auxílio do software WinplotR. Os espectros foram ajustados de modo a serem obtidos o tipo de estrutura e os parâmetros de rede em cada amostra. Para a confirmação de alguns dados utilizou-se a base de dados JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Os espectros estudados, com os respectivos ajustes, estão apresentados nas figuras 1, 2 e 3.

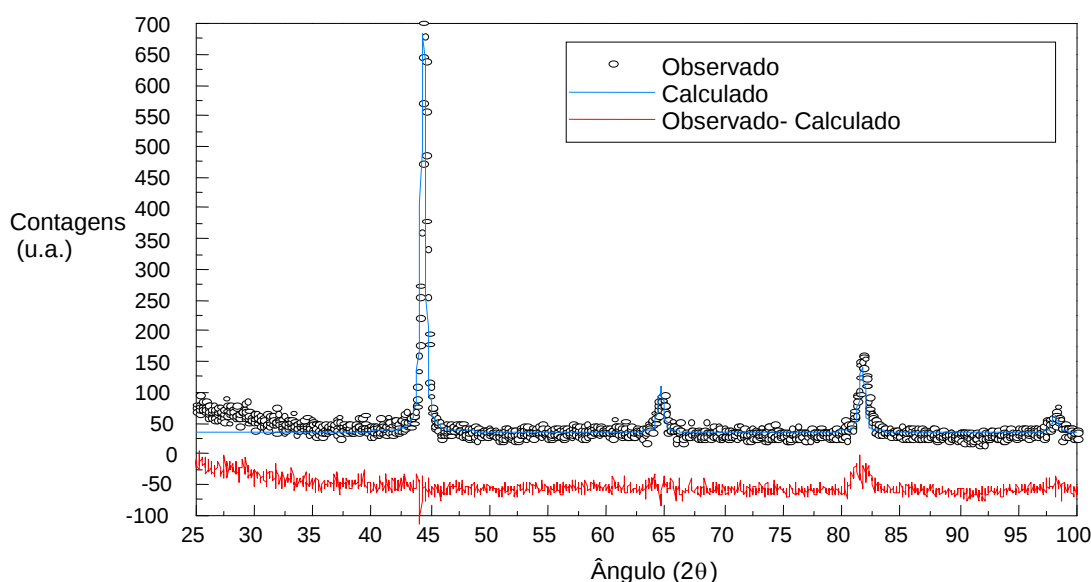


Figura 1: Análise do difratograma de raios-x para a amostra F22 através do WinPlotR.

A partir da análise dos espectros de raios-X, observou-se que as amostras apresentaram uma fase majoritária. A tabela 2 especifica as fases e suas conformações em cada amostra.

Tabela 2: Quantidade de fases e estrutura de cada amostra.

Amostra	Número de fases	Espaço de grupo	Parâmetro de rede			Estrutura sugerida
			a	b	c	
F22	1	Im3m	2.8872	2.8872	2.8872	bcc
F23	2	Im3m	2.8843	2.8843	2.8843	bcc
		I 4/mcm	6.3162	6.3162	4.9190	tetragonal
F24	1	Im3m	2.8879	2.8879	2.8879	bcc

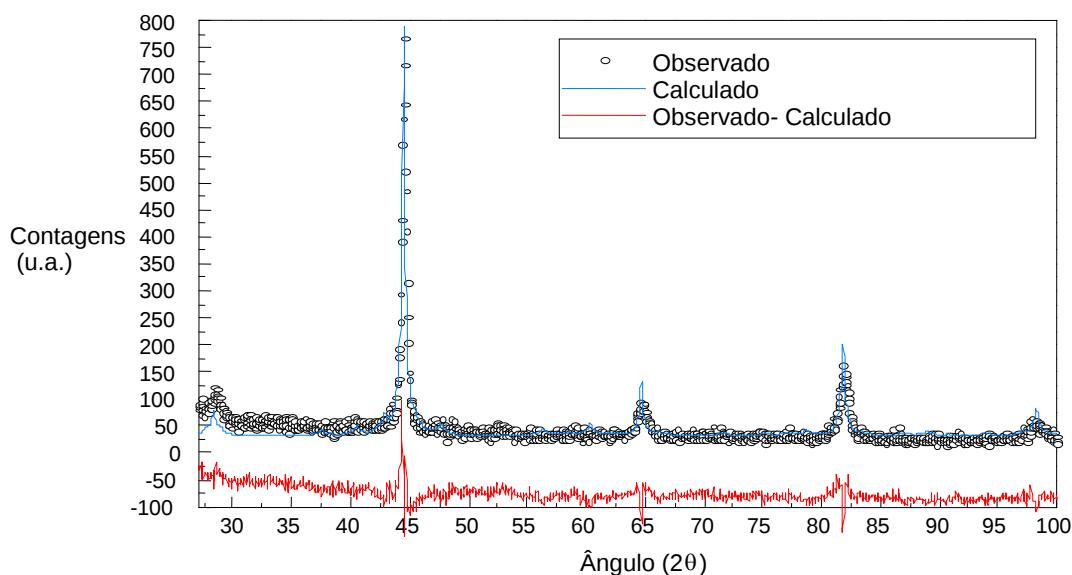


Figura 2: Análise do difratograma de raios-x para a amostra F23 através do WinPlotR.

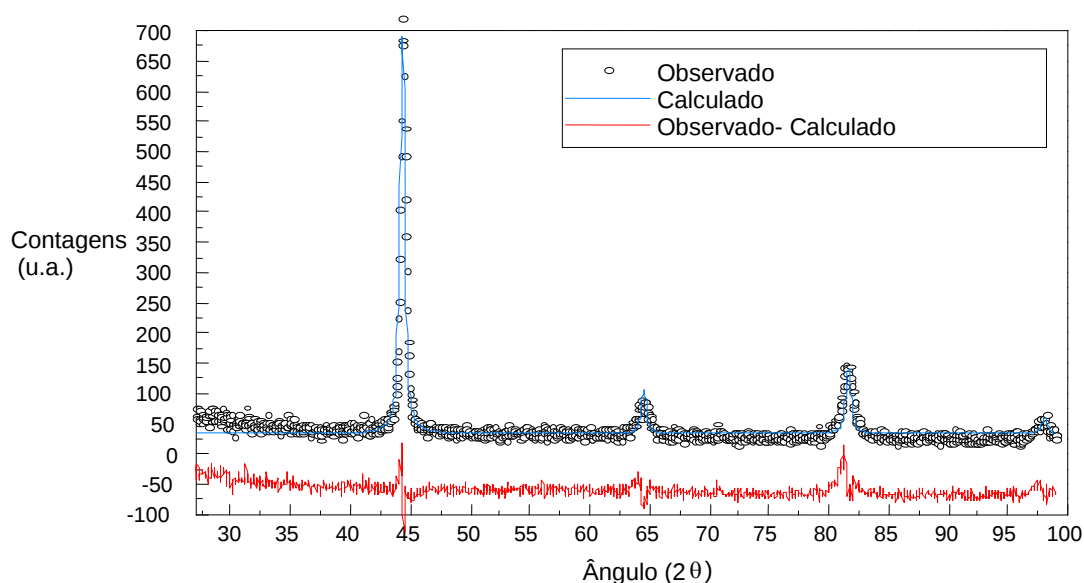


Figura 3: Análise do difratograma de raios-x para a amostra F24 através do WinPlotR.

Nas três amostras estudadas, verifica-se a formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc) majoritária. Entretanto, na amostra F23 observa-se também a formação de um composto Al_2Cu . Em todas as amostras houve a formação de um composto de FeCuAl (cúbico), ou uma solução sólida que corresponde a uma inclusão de átomos de Al e Cu na estrutura do Fe. Analisando os parâmetros de rede, observa-se que a inclusão dos átomos de Cu e Al na estrutura do Fe expandem a sua rede, pois o parâmetro de rede do ferro é de 2.87 Å, e os parâmetros observados nas amostras F22, F23 e F24, estão um pouco acima deste valor, sendo de 2.8872Å, 2.8843Å e 2.8879Å, respectivamente. Isto se deve ao fato de que os átomos de Cu e Al possuem um raio atômico maior que o do ferro.

A amostra F23 apresentou duas fases, a fase I, referente a um composto FeAlCu de estrutura cúbica e a fase II referente ao composto Al_2Cu de estrutura tetragonal. Para essa amostra determinou-se a quantificação das fases através do WinPlotR. O ajuste é mostrado na figura 4.

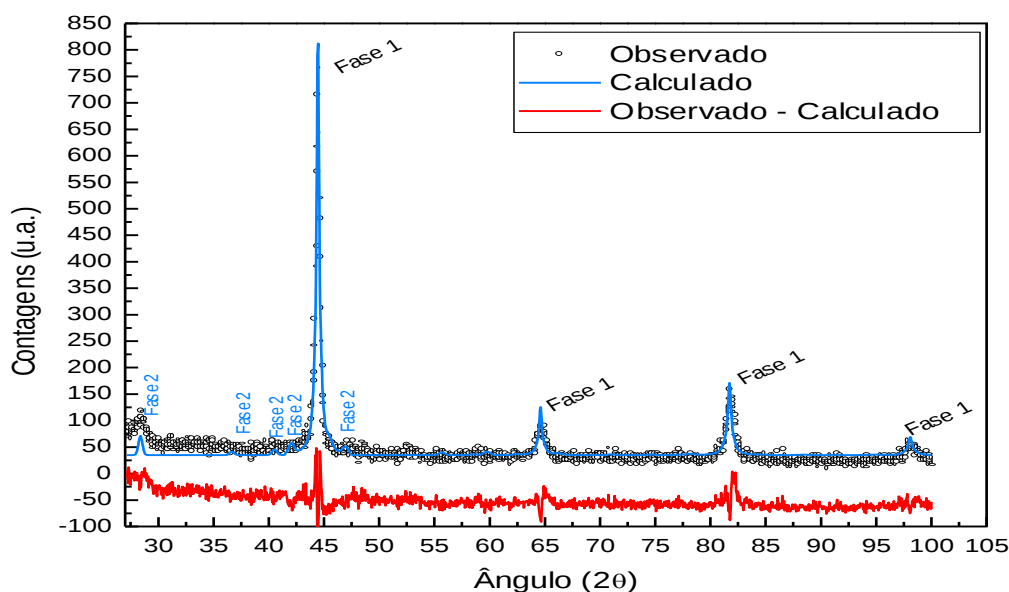


Figura 4: Quantificação das fases para a amostra F23.

Para determinação da composição das fases determinou-se o ATZ das amostras. O ATZ é o coeficiente para o cálculo do peso percentual de fase presente na amostra (equação 1), onde Z é o número de unidades por célula unitária, M a massa molecular, f é a medida de ordenamento da amostra, para uma fase estequiométrica $f = 1$, e o t é o coeficiente de “Brindley”, que representa efeitos de microabsorção. Quando diferentes fases têm absorção semelhantes, este fator é de aproximadamente 1 (neste caso: $ATZ = Z.M.f^2$).

$$ATZ = ZM \frac{f^2}{t^2} \quad (1)$$

Devido a dificuldade de se calcular o f, já que este está relacionado com o ordenamento e/ou distribuição dos átomos na estrutura, programou-se o software para calcular automaticamente os valores de ATZ. Esses valores estão dispostos na tabela 3, onde observa-se que a fase 2 presente na amostra F23 é de 6,23% .

Tabela 3: Composição das fases.

Amostra	Fase	ATZ	Fase	Composição
F22	I	14729.280	Solução sólida	100%
F23	I	297386.649	Solução sólida	93,66%
	II	196.241	Al ₂ Cu	6,34%
F24	I	14729.280	Solução sólida	100%

Outro aspecto relevante para o cálculo da quantificação de fases das amostras são as posições atômicas dos átomos na célula unitária de cada composto. Para a fase cúbica, por se tratar de uma solução sólida, indicamos apenas a posição de um átomo de ferro (0,0,0) no espaço de grupo Im3m. Para a fase Al₂Cu na estrutura I4/mcm, a disposição dos átomos na célula unitária é dada na tabela 4.

Tabela 4: Disposição dos átomos na célula unitária da fase Al_2Cu com estrutura I4/mcm.

Átomo	X	Y	Z
Cu_1	0.00000	0.00000	0.25000
Cu_2	0.00000	0.00000	0.75000
Al_1	0.15800	0.65800	0.00000
Al_2	0.15800	0.34200	0.00000
Al_3	0.34200	0.15800	0.00000
Al_4	0.65800	-0.15800	0.00000

A fase I que supõe-se ser uma solução sólida, só pode ser confirmada através de medidas de efeito Mössbauer, para verificação das ligações dos átomos de ferro com os outros átomos da amostra.

4. CONCLUSÃO

A partir da análise dos resultados vê-se que o sistema FeCuAl para altas concentrações de ferro é factível de ser obtido em fase única, sendo que outras fases também podem ser obtidas sem a segregação de Fe e/ou do Cu. As amostras estudadas apresentaram uma fase majoritária provavelmente referente a uma solução sólida que corresponde a uma inclusão de átomos de Al e Cu na estrutura do Fe. Esta inclusão de átomos na rede do ferro resulta em uma expansão da sua rede, aumentando o seu parâmetro de rede. A constatação de tratar-se de uma solução sólida ou liga seria possível através de medidas de espectroscopia Mössbauer, onde pode-se verificar as ligações dos átomos de ferro com os átomos na sua vizinhança. O software WinPlotR mostrou-se uma ferramenta indispensável para a análise estrutural e de quantificação de fases na investigação de ligas metálicas.

5. BIBLIOGRAFIA

GORRIA P., MARTINEZ-BLANCO, D., BLANCO, J. A., PEREZ, M. J., GONZALEZ, M. A., CAMPO, J. Magnetism and structure of Fe–Cu binary solid solutions obtained by high-energy ball milling. *Physica B*, v. 384, p. 336-340, 2006.

HAYASHI, N., MORIWAKI, T., TANIWAKI, M., SAKAMOTO, I., TANOUE, A., TORIYAMA, T., WAKABAYASHI, H. Formation of metastable Fe–Cu alloy nanoparticles by ion implantation. *Thin Solid Films*, v. 505, p. 152-156, 2006.

JIANG, J. Z., CHEN, F. T., A study of the microstructure of mechanically alloyed FCC-Fe50Cu50. *J. Phys. Condes. Matter*. v. 6, p. L343-L348, 1994.

JIANG, J. Z., GONSER, U., GENTE, C. BORMANN, R., Mössbauer investigations of mechanical alloying in the Fe-Cu system. *Appl. Phys. Lett.*, v. 63(20), p. 2768-2770, 1993.

JIANG, J. Z., PANKHURST, Q. A., JOHNSON, C. E. GENTE, BORMANN, R. Magnetic properties of mechanically alloyed FeCu. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 6, p. L227-L232, 1994.

MA, E. Alloys created between immiscible elements. Progress in Materials Science. V. 50, p. 413-509, 2005.

XU, Q., YOSHIE, T., SATO, K. Dose dependence of Cu precipitate formation in Fe-Cu model alloys irradiated with fission neutrons. Physical Review B, v. 73, p. 134115-1/134115-6, 2006.