

VALMIR BUSSOLA MARTINS

ESTUDO DA FASE HEXAGONAL DO SISTEMA Pb-Bi

São Paulo

2013

VALMIR BUSSOLA MARTINS

ESTUDO DA FASE HEXAGONAL DO SISTEMA Pb-Bi

São Paulo

2013

VALMIR BUSSOLA MARTINS

ESTUDO DA FASE HEXAGONAL DO SISTEMA Pb-Bi

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do grau de Engenheiro

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Geraldo Schön

São Paulo

2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos amigos Fernando Takashi Massucado Rodrigues da Silva e Leandro Nakanishi Haragushiku pelas sugestões e revisões do texto.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais: Ana Carolina Fadel Dalsin, Daniella Cardoso Buzzi, Deise Cristina Carvalho do Rosário, Fernando Kameoka, Hugo Hashimoto, Juan Marcelo Rojas Arango e Professor Jorge Alberto Soares Tenório por tornarem possível a execução deste trabalho.

À Maíra Menezes de Andrade e família pelos conselhos, carinho, paciência, atenção e toda dedicação que tiveram por mim nos últimos anos.

Ao meu pai, Joaquim de Oliveira Martins, e à minha irmã, Valéria Bussola Martins, pelos ensinamentos e conselhos durante toda a minha vida.

Ao amigo Thiago Pires Nagasima pelas sugestões e revisões de texto e, também, pela companhia nos ensaios e contatos que permitiram a conclusão deste texto.

Ao Professor Nelson Batista de Lima pelos ensinamentos, tempo, ajuda na realização dos ensaios e análise dos resultados.

Aos Pesquisadores Luiz Tadeu Fernandes Eleno e Rene Ramos de Oliveira pelas conversas, sugestões e por fazerem parte da minha banca examinadora.

Ao Professor Cláudio Geraldo Schön pela orientação, pela chance a mim concedida e, principalmente, pela amizade em todos estes anos.

RESUMO

A construção de um reator nuclear de quarta geração para pesquisas gera questões técnicas a serem respondidas. O reator MYRRHA, em construção na Bélgica, utilizará uma liga eutética chumbo-bismuto como líquido refrigerante. Nêutrons provenientes das reações de fissão nuclear podem gerar isótopos radioativos de polônio ao reagir com o líquido refrigerante. Dessa forma um projeto eficiente de um sistema de segurança é necessário para evitar riscos de contaminação nas operações de manutenção do reator. A alta toxicidade do polônio torna interessante a utilização de modelos computacionais para obtenção das informações necessárias à criação do sistema de segurança. O modelamento computacional do sistema chumbo-bismuto-polônio já é tema de estudos e gerou dúvidas sobre a verdadeira natureza da fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto. A síntese dessa fase por fundição e sua análise pela técnica de difração de raios X é o tema deste trabalho. Através da revisão bibliográfica, foram escolhidas as composições das ligas fundidas para o ensaio de difração. Amostras brutas de fundição foram preparadas e ensaiadas em dois difratômetros diferentes. A fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto foi identificada e os parâmetros de rede da célula unitária foram obtidos. Os parâmetros de rede são condizentes com a literatura pertinente.

Palavras-chave: Difração de Raios X. Diagrama de Fases. Sistema Binário. Chumbo. Bismuto. Ligas Eutéticas. Fluido Refrigerante. Reator Nuclear.

ABSTRACT

The construction of a fourth generation nuclear reactor for research raise technical questions to be answered. The MYRRHA reactor, in construction in Belgium, will use an eutectic lead-bismuth as coolant. Neutrons coming from nuclear fission reactions may generate radioactive isotopes of polonium within the liquid refrigerant. Thus an efficient design of a security system is needed to prevent contamination during the reactor maintenance operations. The high toxicity of polonium makes it interesting the use of computational models to obtain the necessary information for the creation of the safety system. The computational modeling of the system lead-bismuth-polonium is already subject of studies and raised questions about the true nature of the hexagonal phase of lead-bismuth system. The synthesis of this phase by casting and it's analysis through the technique of X-ray diffraction is the subject of this work. Through literature review, the compositions of the cast alloys for diffraction test were selected. As-cast samples were prepared and tested in two different diffractometers. The hexagonal phase of lead-bismuth system was identified and the lattice parameters of the unit cell were obtained. Lattice parameters are consistent with the literature.

Keywords: X-Rays Diffraction. Phase Diagram. Binary System. Lead. Bismuth. Eutetic Alloys. Coolant Fluid. Nuclear Reactor.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Representação dos 14 reticulados de Bravais. Onde: α , β e γ são os ângulos formados pelos parâmetros de rede a, b e c [35].	19
Figura 2: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado ¹ de: Strickler e Seltz (1936)[40].	21
Figura 3: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Smithells (1955) [20,41].	22
Figura 4: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Hansen (1958) [42].	23
Figura 5: Diagrama de fases Pb-Bi. Fonte: Hultgren (1973) [20].	24
Figura 6: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Lukas (1980) [44].	25
Figura 7: Diagrama de fases Pb-Bi. Fonte: Gokcen (1992) [45].	26
Figura 8: Diagrama de fases Pb-Bi. Fonte: Lee (1998) [48].	28
Figura 9: Seção do diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Murakami (1983) [51].	30
Figura 10: Lingotes utilizados no experimento. Chumbo à esquerda e bismuto à direita.	32
Figura 11: Forno tipo mufla utilizado no experimento (Foto: Fernando Takashi).	33
Figura 12: Cadinho de porcelana utilizado para fusão das ligas (à esquerda) e coquilha utilizada para vazamento das ligas (à direita).	34
Figura 13: Calibrador de termopar Fluke 714 utilizado para medição da temperatura do banho líquido fora do forno tipo mufla (calibrado e aferido em 13 de maio de 2010).	34
Figura 14: Amostras fundidas: lingotes e moeda.	37
Figura 15: Difratoograma da Corrida 1 (IPEN).	39
Figura 16: Difratoograma da Corrida 2 (IPEN).	40
Figura 17: Difratoograma da Corrida 3 (IPEN).	40

Figura 18: Comparação do posicionamento dos picos nos difratogramas (IPEN).	41
Figura 19: Difratograma da Corrida 1 (Labin).	42
Figura 20: Difratograma ajustado da Corrida 1 (Labin).	43
Figura 21: Difratograma ajustado da Corrida 2 (Labin).	43
Figura 22: Difratograma ajustado da Corrida 3 (Labin).	44
Figura 23: Comparação do posicionamento dos picos nos difratogramas (Labin).	45
Figura 24: Difratogramas de filmes finos de chumbo-bismuto analisados por Murakami [51]. Ensaio realizado com: radiação Cu-K α , monocromador, tensão: 40,0 kv, passos de varredura: 0,01° e 0,02°. (c) composição: 68,3% Pb - 31,7% Bi e (d) composição: 67% Pb - 33% Bi. Picos identificados da fase hexagonal: (c) ϵ_2 : (101); ϵ_4 : (110); ϵ_5 : (200) e ϵ_6 : (201). (d) ϵ_1 : (002); ϵ_2 : (101); ϵ_3 : (102); ϵ_4 : (110); ϵ_5 : (200) e ϵ_6 : (201).	51
Figura 25: Difratograma da fase hexagonal estudada por Agarwal [56].	51
Figura 26: Variação do parâmetro de rede a em função da porcentagem de bismuto na liga [51].	53
Figura 27: Variação do parâmetro de rede a em função da porcentagem de bismuto na liga	54

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Parâmetros de rede e ângulos dos sistemas de Bravais [35,36].	20
Tabela 2: Estrutura cristalina e composição da fase ϵ do diagrama Pb-Bi [44]. .	25
Tabela 3: Estrutura cristalina e composição das principais fases sólidas do diagrama Pb-Bi por Gokcen [45].	27
Tabela 4: Composição química dos lingotes de metais base. Os valores apresentados estão em porcentagem mássica.	32
Tabela 5: Composição aproximada da fase hexagonal (ϵ) descrita nos diagramas de fase chumbo-bismuto pesquisados.	35
Tabela 6: Composição das ligas escolhidas para estudo da fase hexagonal. ...	36
Tabela 7: Valores de Intensidade (I), 2θ e seus respectivos planos cristalográficos referentes a fase hexagonal (ϵ). Ensaio: IPEN.	46
Tabela 8: Valores de Intensidade (I), 2θ e seus respectivos planos cristalográficos referentes a fase hexagonal (ϵ). Ensaio: Labin.	46
Tabela 9: Valores dos espaçamentos interplanares (d). Ensaio: IPEN.	47
Tabela 10: Valores dos espaçamentos interplanares (d). Ensaio: Labin.	48
Tabela 11: Valores dos parâmetros de rede a e c.	49
Tabela 12: Valores dos espaçamentos interplanares e planos cristalográficos. Rasmussen <i>et al.</i> [52].	50
Tabela 13: Comparação dos valores dos espaçamentos interplanares.	52

SUMÁRIO

	Página
INTRODUÇÃO	10
OBJETIVO	13
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Diagrama de Fases	16
3.1.1 <i>Elementos Químicos: Chumbo e Bismuto</i>	17
3.1.2 <i>Estruturas Cristalinas</i>	18
3.1.3 <i>Histórico do Diagrama Chumbo-Bismuto</i>	20
3.1.3.1 <u>Fase Hexagonal</u>	28
MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais	32
4.2 Equipamentos Utilizados na Preparação das Ligas	33
4.3 Escolha e Preparação das Ligas	35
4.4 Ensaio de Difração de Raios X	38
4.4.1 <i>Preparação das Amostras</i>	38
4.4.2 <i>Ensaio</i>	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Resultados	39
5.1.2 <i>Cálculos dos parâmetros de rede</i>	47
5.2 Discussão	50
CONCLUSÃO	55
APÊNDICE	56
A - Cálculo detalhado dos parâmetros de rede da célula hexagonal	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXOS	71

INTRODUÇÃO

O aumento crescente da população mundial gera uma maior demanda por energia elétrica. A fim de evitar possíveis racionamentos de energia, muitos países têm pesquisado sobre eficiência energética, novas formas de geração de energia e o impacto ambiental gerado nestes processos [1,2].

Dentre as formas mais comuns de geração de energia elétrica pode-se citar usinas: hidroelétricas; solares; eólicas; termoeletricas e nucleares [1]. Essas últimas apresentam vantagens e desvantagens se considerados diversos parâmetros como recursos naturais da região, impacto ambiental, eficiência energética, segurança e geração de subprodutos indesejáveis ou perigosos. A escolha adequada pela forma de geração de energia deve abranger os parâmetros mencionados [1,2].

Muitos países (como Estados Unidos da América, França, Japão) têm hoje suas matrizes energéticas baseadas em energia nuclear [2]. Devido aos acidentes envolvendo os reatores nucleares de *Three Mile Island* (1979) [3], Chernobil (1986) [4] e, principalmente, Fukushima (2011) [5], a segurança dos reatores nucleares foi questionada e, também, a continuidade da geração de energia elétrica a partir de reações de fissão nuclear [6,7].

A primeira reação a esses questionamentos veio do Japão que decidiu abandonar gradativamente a geração de energia elétrica a partir de seus reatores nucleares e mudar a matriz energética do país até a década de 2030 [8]. Outros países do mundo com medo de possíveis desastres (como os anteriormente citados) ainda decidirão o futuro de suas matrizes energéticas [9].

Na contramão da decisão japonesa alguns países acreditam que as falhas ocorridas na Ucrânia e no Japão podem ser evitadas através de novos e eficazes projetos de usinas e de reatores. Assim surgem os chamados reatores nucleares de quarta geração planejados com o intuito de prevenir possíveis falhas de projeto dos reatores originais considerando novas informações obtidas ao longo da história da

geração de energia nuclear e, principalmente, com uma maior preocupação com a segurança [10,11].

A Bélgica acredita no projeto desses novos reatores e construirá até 2020 um reator nuclear de quarta geração. Esse reator de fissão nuclear será utilizado para pesquisas e seu projeto será base para muitos estudos acadêmicos [12,13]. Como forma de refrigeração, o reator belga usará uma liga eutética de chumbo (Pb) e bismuto (Bi) que estará sujeita a um fluxo de nêutrons proveniente da reação de fissão nuclear dentro do reator. Esses nêutrons irão ocasionar uma transmutação parcial que criará isótopos radioativos de polônio (Po) [12,13].

A presença do polônio pode representar um problema em relação a segurança na manutenção do reator, pois o polônio é altamente tóxico e nocivo aos seres vivos. O isótopo ^{210}Po do polônio pode debilitar fígado e rins e, ainda, causar a morte em questão de dias se ingerido [14]. A intoxicação por polônio, em especial seu isótopo ^{210}Po , pode acontecer pela ingestão de alimentos e bebidas contaminadas, pelo contato com feridas abertas e também pela respiração de ar contaminado pela presença de partículas desse material de coloração prateada [15]. O polônio pode aparecer no estado gasoso no sistema de refrigeração do reator belga gerando um risco de contaminação durante as manutenções.

Os projetistas do sistema de refrigeração precisam quantificar a parcela desse elemento na forma gasosa. Esta informação permitirá o projeto adequado de sistemas de detecção capazes de medir os níveis do polônio e filtrá-lo para garantir a segurança durante a manutenção [13].

Poucos dados experimentais referentes ao polônio existem devido à sua toxicidade, por isso, uma abordagem teórica e computacional é apropriada para a quantificação do polônio gasoso no sistema. Um estudo computacional baseado em cálculos *ab-initio* e modelos CALPHAD (do inglês, *CALculation of PHase Diagram*) está sendo desenvolvido com o intuito de obter o diagrama de fases do sistema ternário chumbo-bismuto-polônio e, conseqüentemente, a atividade do polônio [12,13].

Uma primeira análise do diagrama binário chumbo-bismuto utilizado para a obtenção do modelo computacional do diagrama ternário contendo polônio releva a falta de dados sobre a fase hexagonal do sistema Pb-Bi. Essa fase ϵ (épsilon) presente no sistema requer uma análise mais profunda e será o tema deste trabalho.

OBJETIVO

Estudar a região do diagrama de fases do sistema Pb-Bi considerada como fase hexagonal (ϵ , épsilon) pela literatura pertinente através da técnica de Difração de Raios X de amostras fundidas.

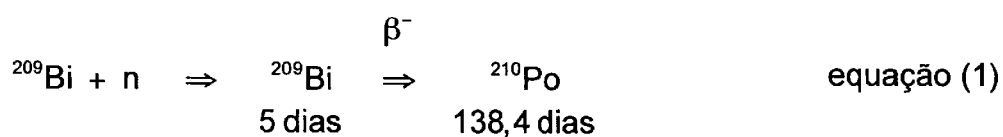
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Após os acidentes ocorridos em *Three Mile Island* [3], Chernobil [4] e Fukushima [5], surge no mundo uma maior preocupação com a operação e manutenção dos reatores nucleares. Novas normas de segurança estão sendo desenvolvidas para a construção, para o funcionamento e manutenção das usinas existentes e para as futuras instalações. A construção na Bélgica de um reator nuclear de quarta geração para pesquisas gera questões técnicas a serem respondidas [12,13].

O reator nuclear a ser construído na cidade de Mol (Bélgica) será do tipo *Multi-Purpose Hybrid Research Reactor for High-Tech Applicatons* (MYRRHA). Esse tipo de reator apresenta a versatilidade de ser utilizado como: reator de aceleração sub-crítico (do inglês: *subcritical accelerator-driven reactor*) e reator crítico de resfriamento rápido à base de chumbo (*critical lead-cooled fast reactor*) e, ainda, como equipamento de pesquisa da transmutação de resíduo radioativo de longa meia-vida em resíduo de menor tempo de meia-vida [12,13].

O resfriamento de diversos reatores nucleares de quarta geração, como o MYRRHA [12,13], será feito por ligas eutéticas chumbo-bismuto (do inglês: *Lead-Bismuth Eutetic*, LBE) [16-20]. Essas ligas são utilizadas em reatores nucleares como fluido refrigerante há mais de 40 anos [19,20], pois apresentam maior condutividade térmica do que a água (fluido refrigerante comumente utilizado nos reatores de primeira geração). A condutividade térmica das ligas eutéticas Pb-Bi (aproximadamente $15,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ a 450°C) é cerca de 10 vezes maior do que a da água nas mesmas condições [17].

Sob as condições previstas de operação (aproximadamente 500°C), a liga eutética chumbo-bismuto estará no estado líquido e sujeita a um fluxo de nêutrons provenientes da reação de fissão nuclear. Esses nêutrons podem gerar isótopos de polônio (Po) [12] segundo a reação:



Onde: Bi: bismuto; n: nêutron; β^- : partícula beta e Po: polônio [19].

O polônio é um elemento químico radioativo de número atômico 84 e massa molar 209u pertencente ao sexto período e família 16 (antiga VIA) da tabela periódica [21]. Foi descoberto por Marie e Pierre Curie enquanto pesquisavam (através de raios de Becquerel) outros elementos que apresentassem as mesmas emissões que o urânio. Em 1898, eles publicaram sua descoberta: o elemento polônio (*polonium*, em homenagem ao seu país natal, a Polônia) e cunharam o termo radioatividade pela primeira vez. Em seu trabalho ainda comentam como o polônio apresentava emissões 400 vezes mais intensas que o urânio [22,23].

Apesar de radioativo, o polônio não representa grande perigo se o sistema de refrigeração estiver selado e se estiver dissolvido na liga eutética Pb-Bi líquida [19], mas pode representar uma massa de aproximadamente 2,0 kg que deverá ser retirada e/ou reposta em possíveis manutenções [12,19]. Se o polônio chegar à superfície da LBE e se apresentar no estado gasoso pode representar um risco à segurança. Os nêutrons provenientes da reação de fissão no reator (equação 1), podem transmutar o bismuto da LBE em isótopos ^{210}Po altamente perigosos [14,15,20]. Esses isótopos apresentam risco à saúde se esse ar contaminado for respirado. Para que as manutenções do reator possam ocorrer sem esse risco, deve-se conhecer a atividade do polônio na LBE, ou mais especificamente, a pressão de vapor do polônio [12,13] para o projeto de sensores e filtros eficientes.

A obtenção da atividade do polônio na LBE representa um problema técnico. O polônio, por ser radioativo, apresenta muitos riscos em seu manuseio e os riscos de contaminação e acidentes são bem expressivos. A morte de Marie Curie devido a leucemia é atribuída a contínua exposição à radiação que sofreu durante toda a sua vida [22,24]. Dessa forma a abordagem experimental é preterida em relação a abordagem teórica e computacional [12,13].

A abordagem teórica para a obtenção da pressão de vapor do polônio inicia-se com o estudo de diagramas de fases. Como existem poucos dados experimentais sobre o polônio não existe um diagrama que relacione os três elementos chumbo-bismuto-polônio (Pb-Bi-Po). A obtenção do diagrama de fases do sistema ternário Pb-Bi-Po é o objetivo do estudo do pesquisador Eleno [12]. Sua abordagem prevê a utilização de cálculos *ab-initio* (ou método de primeiros princípios) das estruturas eletrônicas e modelos CALPHAD para o modelamento termodinâmico das fases estáveis [12].

O estudo de Eleno [12] gerou dúvida sobre a verdadeira natureza da fase hexagonal do sistema Pb-Bi. O modelamento computacional desenvolvido até o momento mostra a instabilidade da fase hexagonal no sistema, informação conflitante com a literatura existente que relata a existência da fase ϵ em diversos experimentos diferentes. Eleno utiliza em seu modelamento as informações existentes do sistema chumbo-bismuto. A análise do diagrama de fases Pb-Bi mostra divergências sobre as fronteiras das fases contendo a fase hexagonal (ϵ) em temperaturas próximas e abaixo do eutético presente no sistema. O estudo detalhado dessa região do diagrama de fases se faz necessário.

3.1 Diagrama de Fases

Os diagramas de fases são uma representação gráfica dos dados empíricos e teóricos obtidos ao longo de décadas de pesquisas. Eles são a forma mais sucinta de compilar diversas informações importantes de ligas metálicas tais como: pontos de fusão e ebulição dos metais puros, suas fases, suas estruturas cristalinas, as temperaturas e as porcentagens nas quais ocorrem mudanças de fase [25,26].

3.1.1 Elementos Químicos: Chumbo e Bismuto

O chumbo (do latim "*plumbum*") é um elemento químico da família 14 (antiga IVA) e do sexto período da tabela periódica fazendo parte dos chamados metais representativos [21]. Apresenta-se no estado sólido a temperatura ambiente, é maleável e um mau condutor de eletricidade. Seu número atômico é 82 e sua massa é de 207,2 u. O chumbo é um dos metais de utilização mais antiga conhecida pelo homem. Alguns de seus usos pelos egípcios datam de 5.000 anos antes de Cristo, existindo também indícios de sua utilização pelos fenícios, romanos, indianos e chineses [27-29].

Atualmente, o chumbo tem sido substituído em várias de suas aplicações como: aditivo em combustível, tintas, brinquedos e cosméticos devido à sua alta toxicidade. Dependendo da concentração do elemento no organismo, o chumbo pode causar danos ao sistema nervoso central, ao sistema endócrino, aos rins, à visão e à audição. Desta forma o manuseio e a utilização do chumbo em suas várias formas deve seguir as normas indicadas [30].

O bismuto pertence a família 15 (antiga VA) e ao sexto período da tabela periódica assim como o chumbo. Apresenta-se no estado sólido à temperatura ambiente, possui baixa condutividade térmica e é o mais diamagnético dos metais. Seu número atômico é 83 e sua massa é de 209,98 u. Utilizado desde tempos antigos era comumente confundido com o chumbo e o estanho [31,32]. Seu nome tem, provavelmente, origem germânica sendo chamado de "*bismutum*" por Basilus Valentinus e nomeado "*wismut*" por Paracelsus [33].

O envenenamento por bismuto ao longo da história humana deu-se mais pela terapia médica do que pela exposição ao metal em locais de trabalho, apesar disso existem diversos estudos que mostram os efeitos do bismuto e seus compostos no organismo humano. Os principais problemas causados pelo bismuto afetam os rins, o fígado e, ainda, pele e mucosas podendo gerar problemas neurológicos [33,34]. Assim como o chumbo, o bismuto requer cuidados em sua utilização.

3.1.2 Estruturas Cristalinas

Os átomos dentro de um material cristalino qualquer tendem a se agrupar de forma a diminuir a energia livre por unidade de volume. Em outras palavras os átomos (ou íons) tendem a preservar a neutralidade elétrica; minimizar a repulsão entre os íons e se agrupar de maneira mais compacta possível [35]. Quando os átomos ou íons estão dispostos em um reticulado tridimensional que se repete ao longo de várias distâncias atômicas dá-se o nome de cristal [35,36].

O primeiro trabalho que relata e enumera esses reticulados tridimensionais foi publicado em 1835 pelo físico alemão Moritz Ludwig Frankenheim. Ele propôs 15 arranjos tridimensionais chamados reticulados espaciais [35,37]. Após um período de 13 anos, em 1848, o matemático e físico francês Auguste Bravais demonstrou que o físico alemão havia se equivocado na contagem dos reticulados, pois Moritz havia contado duas vezes um mesmo reticulado [35,38]. Assim, Bravais afirmou que existem 14 formas diferentes para os reticulados espaciais envolvendo 7 sistemas diferentes. Os reticulados propostos pelo físico francês ficaram conhecidos como reticulados de Bravais [35,38] e são apresentados a seguir:

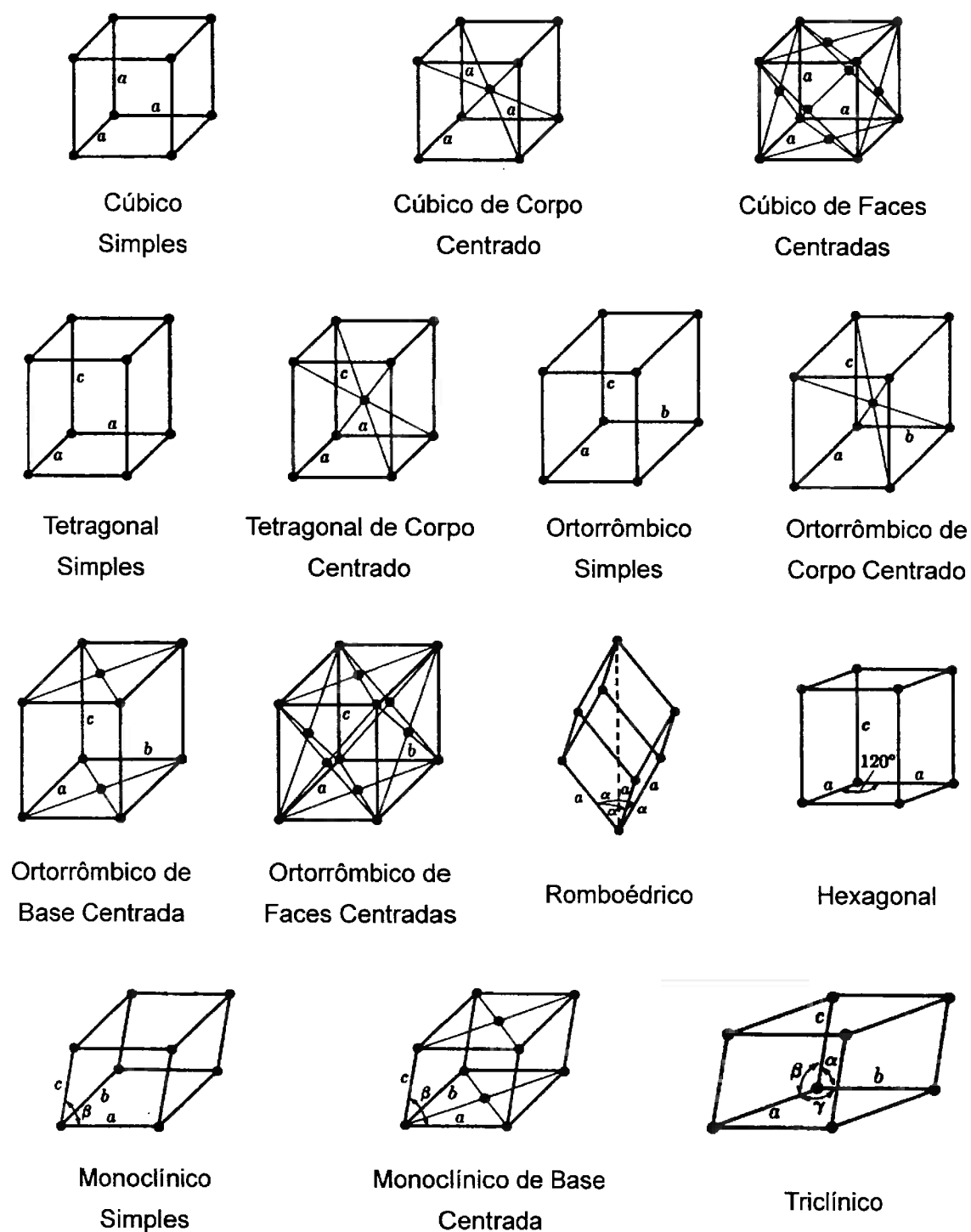


Figura 1: Representação dos 14 reticulados de Bravais. Onde: α , β e γ são os ângulos formados pelos parâmetros de rede a , b e c [35].

Os reticulados de Bravais, também conhecidos por células unitárias [36,39], representam 7 sistemas que são definidos por seus ângulos característicos e os parâmetros de rede observados na Figura 1.

Tabela 1: Parâmetros de rede e ângulos dos sistemas de Bravais [35,36].

Sistema	Parâmetros de Rede	Ângulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

A Tabela 1 apresenta de forma sucinta as combinações entre parâmetros de rede e ângulos dos reticulados que formam as estruturas cristalinas conhecidas como células unitárias [36,39].

3.1.3 Histórico do Diagrama Chumbo-Bismuto

Um dos primeiros diagramas do chumbo-bismuto encontrado na literatura foi publicado, em 1936, no artigo “A Thermodynamic Study Of The Lead-Bismuth System” por Strickler e Seltz [40]. Neste estudo, os pesquisadores utilizaram-se de células galvânicas para obtenção dos dados termodinâmicos.

Inicialmente, os autores contavam com a informação da existência de duas fases sólidas α e β relativas, respectivamente, a fase sólida do chumbo e a do bismuto com a ocorrência de um equilíbrio eutético a 125°C . Além disso sabiam que os limites de solubilidade dos elementos e obtiveram a informação, de um outro estudo pertinente, sobre a existência de uma nova fase sólida na faixa de 25 a 33% em peso de bismuto [40].

Os autores estudaram o equilíbrio eutético a partir da atividade do chumbo no seu ponto de fusão (327 °C). A temperatura de 125 °C foi confirmada como o eutético do diagrama chumbo-bismuto e o valor de sua ocorrência (54,9% em peso de bismuto), apesar de uma pequena variação, concordava com a literatura existente no período (valores do eutético variavam entre 55,6-58%) [40].

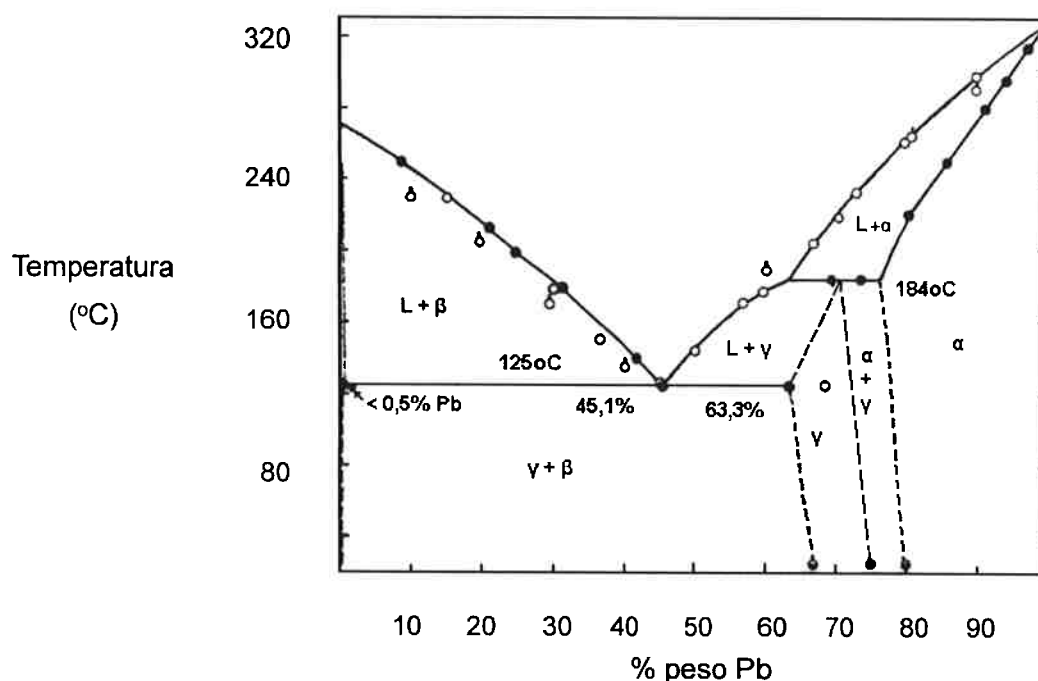


Figura 2: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado¹ de: Strickler e Seltz (1936) [40].

Através da extrapolação das atividades de chumbo e bismuto, Strickler e Seltz calcularam os valores de composições referentes as outras regiões do diagrama e obtiveram o diagrama da Figura 2. Além disso, mostraram que os dados termodinâmicos podiam ser utilizados para calcular os equilíbrios nos sistemas binários, que as ligas líquidas do sistema Pb-Bi podiam ser consideradas soluções regulares e, ainda, os autores postularam um equilíbrio peritético a 180 °C, o qual foi confirmado, posteriormente, na temperatura de 184 °C por análise térmica [40].

¹ O termo "Adaptado" refere-se às edições feitas em alguns diagramas de fases para facilitar o entendimento e a comparação com os demais diagramas apresentados no texto. A adaptação consistiu no espelhamento horizontal de alguns dos diagramas presentes nesta seção.

Em 1948, Hiers publicou um novo diagrama de fases do sistema Pb-Bi que foi, posteriormente publicado no livro "Smithells Metals Reference Book" [20,41].

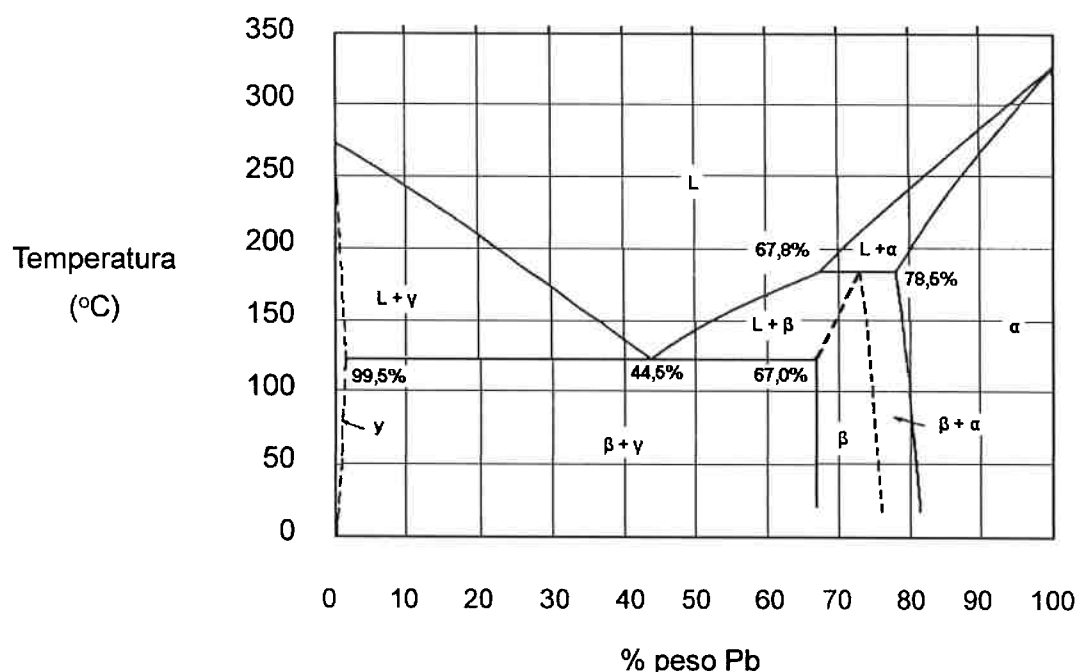


Figura 3: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Smithells (1955) [20,41].

A Figura 3 apresenta o diagrama proposto por Hiers. Alguns pontos importantes são [20]:

- ponto eutético, composição: 55,5% em peso de Bi à temperatura de 124°C;
- ponto peritético, composição: 32,2% em peso de Bi à temperatura de 184°C;
- limite de solubilidade de 21,5% de bismuto no chumbo (região α);
- limite de solubilidade de 99,5% de chumbo no bismuto (região γ) e,
- presença da fase β .

Em comparação ao diagrama de Strickler e Seltz [40], o diagrama de Hiers [20,41] apresenta uma pequena variação na temperatura e na composição do eutético, um valor mais preciso para a solubilidade dos metais e a padronização da fase α representando a fase sólida do chumbo e a fase γ , por sua vez, a fase sólida do bismuto.

Anderko e Hansen [20,42] apresentaram, em 1958, um novo diagrama de fases com novos dados experimentais. O diagrama de Hansen apresentava algumas diferenças em relação ao diagrama anterior publicado por Hiers e foi revisado e utilizado por Elliot (1965) [20].

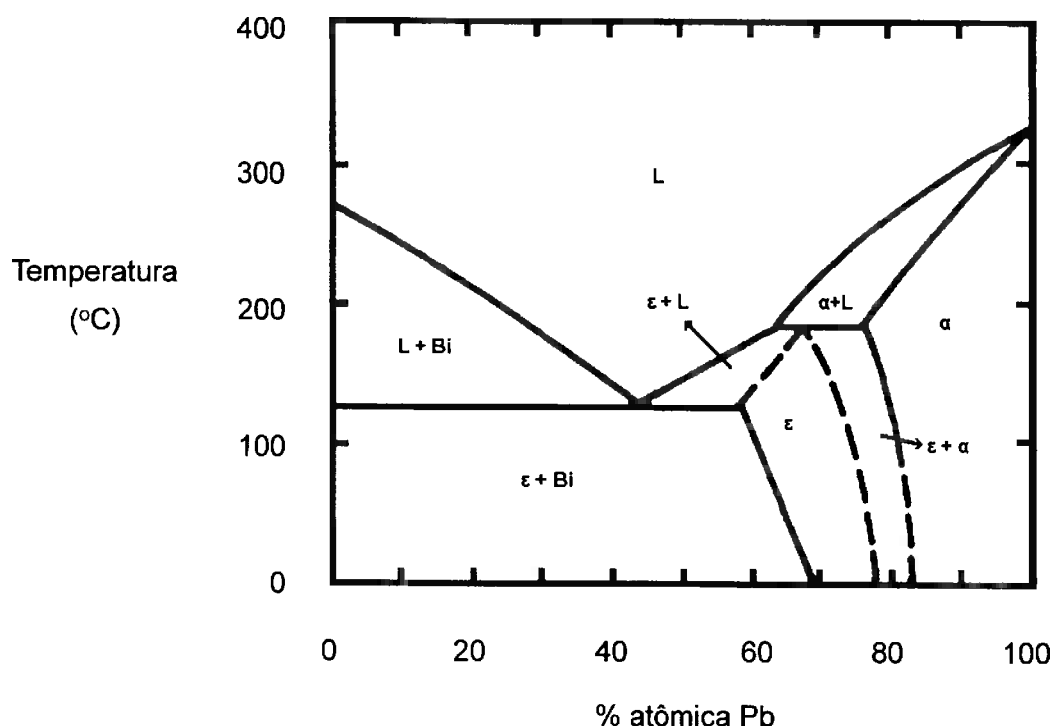


Figura 4: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Hansen (1958) [42].

O diagrama de Hansen é mostrado na Figura 4. Algumas das diferenças em relação a Hiers [20,41] são:

- ponto eutético, composição: 56,7% em peso de Bi (56,3% atômica de Bi ou 43,7% atômica de Pb) à temperatura de 124,7°C;
- ponto peritético, composição: 36,2% em peso de Bi (36% atômica de Bi ou 64% atômica de Pb);
- limite de solubilidade de 23,4% de bismuto no chumbo (região α);
- mudança de nomenclatura da fase β para ϵ e,
- diferença no formato das regiões ϵ e $\epsilon + \alpha$.

Já em 1960, Hultgren *et al.* [43] estudava as fases ϵ e α do diagrama de Hansen [42]. Incluindo novos dados sobre as fronteiras das fases ϵ (Predel e Schwerman) e γ (Nosek *et al.*), Hultgren utilizou essas informações para aprimorar e publicar um novo diagrama chumbo-bismuto em 1973 [20].

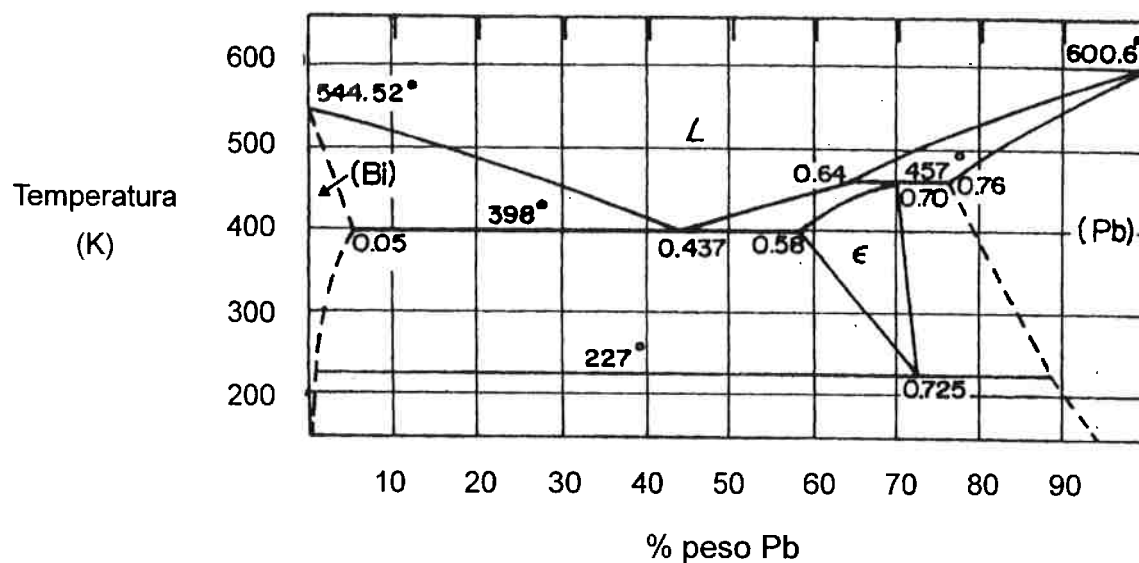


Figura 5: Diagrama de fases Pb-Bi. Fonte: Hultgren (1973) [20].

Observação: Os valores de composição apresentados no diagrama por Hultgren estão em % atômica Pb.

O diagrama proposto por Hultgren é ilustrado na Figura 5. Esse diagrama apresenta os mesmos pontos: eutético e peritético propostos por Elliot [20], mas também apresenta outras características importantes tais como:

- ponto de fusão do bismuto a 271,22°C (544,52 K);
- ponto de fusão do chumbo a 327,3°C (600,6 K);
- limite de solubilidade do bismuto no chumbo no estado sólido (24% atômica);
- limite de solubilidade do chumbo no bismuto no estado sólido (5% atômica) e,
- presença da fase ϵ .

Lukas [44], em 1980, estudou as diferenças nas fronteiras das fases do diagrama Pb-Bi publicados por Predel, Schwermann e Hultgren.

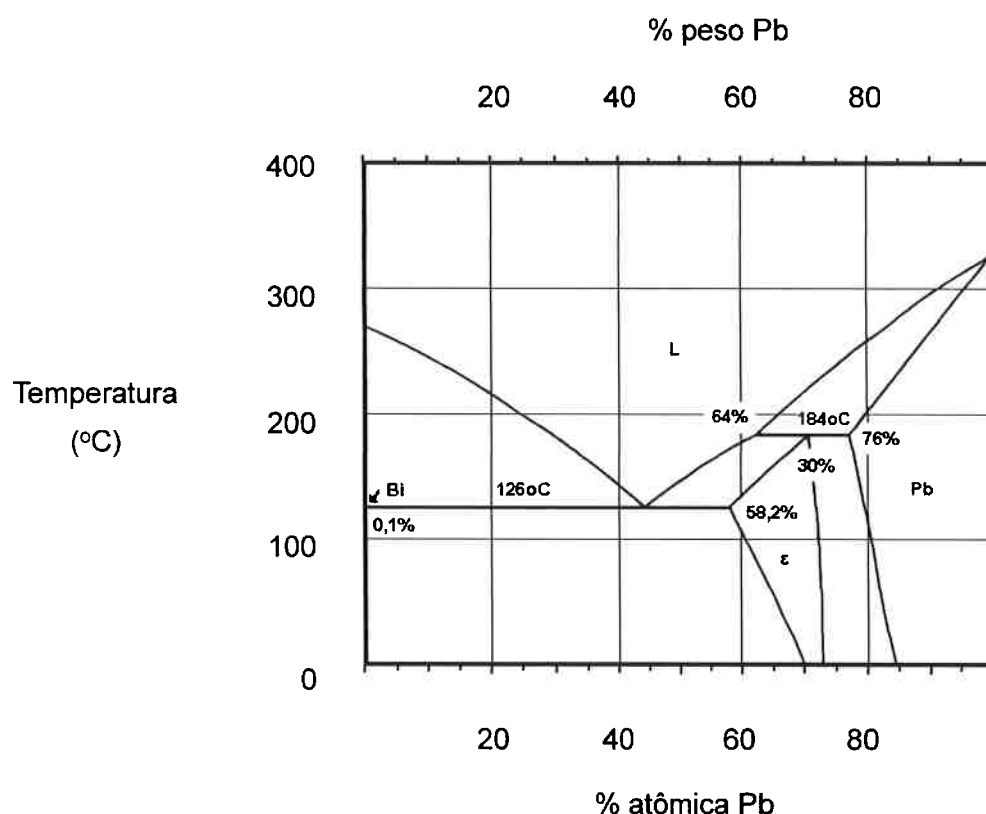


Figura 6: Diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Lukas (1980) [44].

A Figura 6, retrata o diagrama obtido por Lukas. Os valores das composições são compatíveis com a literatura do período, valendo ressaltar o eutético a 126 °C e a composição para a fase hexagonal. Lukas apresenta valores para a composição da fase ϵ , define sua estrutura cristalina e os parâmetros de rede [44].

Tabela 2: Estrutura cristalina e composição da fase ϵ do diagrama Pb-Bi [44].

Fase	Composição aproximada (% at.Bi)	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede a (nm)	Parâmetro de rede c (nm)
ϵ	27,0 - 41,8	<i>hP2</i> (hexagonal)	0,35031 - 0,35067	0,57912 - 0,57985

A Tabela 2 apresenta a fase ϵ (hexagonal) descrita por Lukas [44].

Em 1992, Gokcen propôs algumas mudanças para o diagrama chumbo-bismuto após uma vasta pesquisa das informações disponíveis na literatura [45].

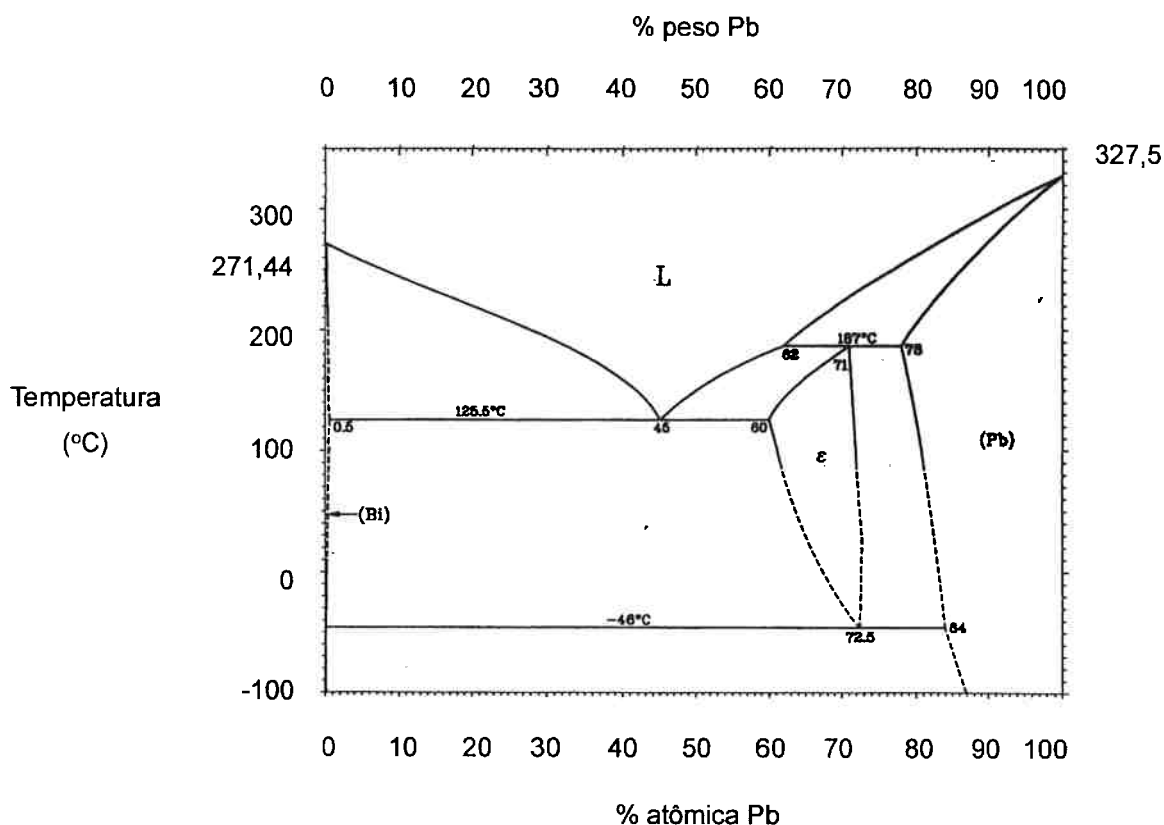


Figura 7: Diagrama de fases Pb-Bi. Fonte: Gokcen (1992) [45].

O diagrama da Figura 7 define [45]:

- maior precisão nas temperaturas de fusão: 271,442 °C para o bismuto e 327,502 °C para o chumbo;
- ponto eutético, composição: 45,0% atômica de Pb à temperatura de 125,5 °C;
- ponto peritético, composição: 71,0% atômica de Pb à temperatura de 187 °C;
- limite de solubilidade do bismuto no chumbo no estado sólido (22% atômica) e,
- limite de solubilidade do chumbo no bismuto no estado sólido (0,5% atômica).

Tabela 3: Estrutura cristalina e composição das principais fases sólidas do diagrama Pb-Bi por Gokcen [45].

Fase	Composição aproximada (% at.Bi)	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede a (nm)	Parâmetro de rede c (nm)
ϵ	27,0 - 35,0	<i>hP2</i> (hexagonal)	0,35084 - 0,3514	0,5716 - 0,5785
Bi	99,5 - 100,0	<i>hR2</i> (romboédrica)	0,45460	1,1862
Pb	0 - 17,0	<i>cF4</i> (cúbica)	0,49507 *	-

Observação: * referente ao chumbo puro.

As mudanças propostas por Gokcen [45] foram inseridas no livro “*ASM Metals Handbook Volume 3*” [20,46] em 1992. O autor também sugeriu o estudo das fases sólidas do chumbo e da fase hexagonal do sistema através de técnicas mais novas e precisas para a obtenção das suas fronteiras em temperaturas inferiores a do equilíbrio eutético (Tabela 3) [45].

A Agência de Energia Nuclear (tradução livre do inglês *Nuclear Energy Agency, NEA*), em seu trabalho “*Handbook On Lead-Bismuth Eutetic Alloy And Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics And Technologies*” [20], recomenda a utilização do diagrama de fases criado por Gokcen [45] para projetos e cálculos de engenharia com exceção do ponto eutético, o qual apresenta variações em relação a temperatura e a composição na literatura.

O “*Institute of Physics and Power Engineering*” (Rússia) publicou em 1997 um diagrama de fases chumbo-bismuto para ser utilizado no estudo de LBE como fluido refrigerante em reatores nucleares [47]. A diferença importante desse diagrama é a temperatura na qual ocorre o equilíbrio eutético (123,5 °C) e a composição (44,5% em peso de bismuto).

Com o advento da termodinâmica computacional, alguns pesquisadores iniciaram a pesquisa do diagrama chumbo-bismuto. Utilizando dados experimentais e o método CALPHAD geraram um diagrama muito próximo à literatura mostrando compatibilidade com os dados de Gokcen e Predel [20,45,48].

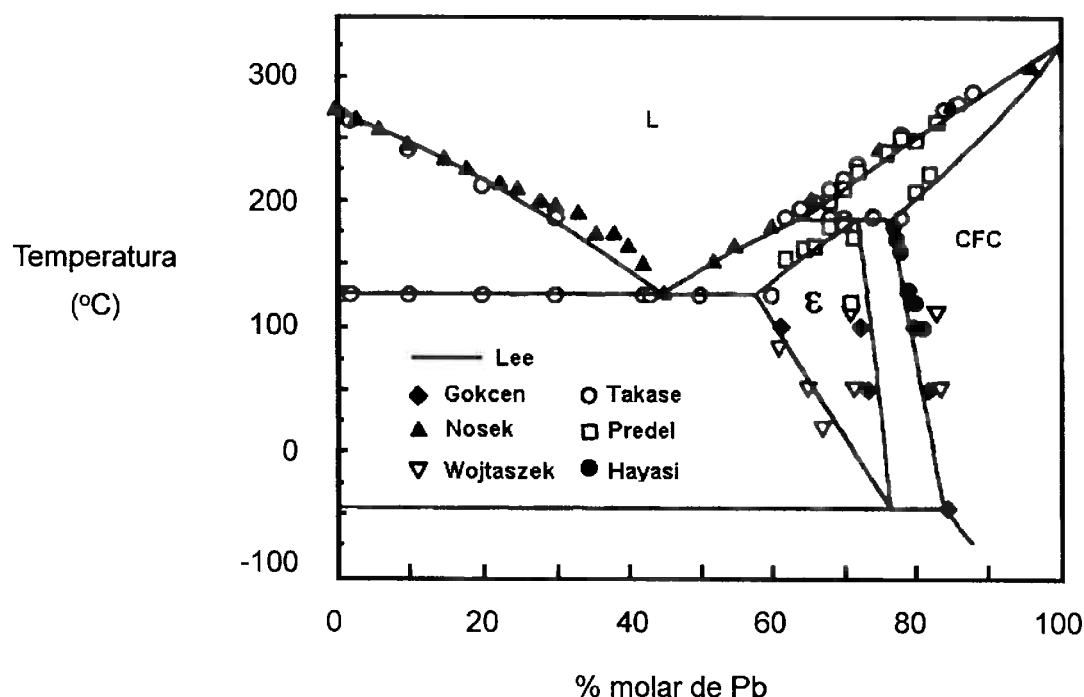


Figura 8: Diagrama de fases Pb-Bi. Fonte: Lee (1998) [48].

Lee *et al.* [48] comparou o diagrama obtido por seus cálculos computacionais com outros autores. Seu resultado, obtido através do método CALPHAD, é bem compatível com a literatura pertinente [41-45]. A Figura 8 apresenta o diagrama de fases chumbo-bismuto proposto por Lee e Yoon.

3.1.3.1 Fase Hexagonal

A fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto não era descrita antes da publicação, em 1931, do estudo de Solomon e Morris Jones [49] sobre os sistemas chumbo-bismuto e estanho-bismuto. O diagrama de fases utilizado pelos autores como referência (oriundo da publicação: "International Critical Tables" [50]) não apresentava a fase hexagonal, nem o equilíbrio peritético presente no sistema.

O estudo de Solomon *et al.* [49] identificou, através da análise por raios X dos pós das ligas estudadas, uma fase hexagonal no sistema chumbo-bismuto nunca antes relatada na literatura. A fase foi identificada em algumas das ligas e sua composição foi determinada pelas ligas nas quais ocorria somente a estrutura hexagonal. A composição encontrada para a fase hexagonal na temperatura do eutético (125 °C) [50] variava entre 25 a 33% em peso de bismuto [49].

A descrição da fase hexagonal feita por Solomon *et al.* [49] foi utilizada por Strickler e Seltz [40], em 1936. A fase hexagonal foi inserida no diagrama e inicialmente chamada de γ , mas suas fronteiras não foram definidas. O diagrama publicado em 1955 no “Smithells Metals Reference Book” [41] também utilizou a informação da existência da fase hexagonal descrita por Solomon, mudando sua nomenclatura para β e inserindo a fronteira entre as fases β e $\beta + \text{Bi}$.

Utilizando o diagrama de Hansen como ponto de partida, Evetts *et al.* [42] estudou os diagramas de fase dos sistemas chumbo-índio e chumbo-bismuto. As medidas de supercondutividade em função da composição química revelaram que havia incertezas sobre a fronteira rica em bismuto da fase hexagonal (ϵ , épsilon). Em temperatura ambiente, composições com mais de 35% de bismuto eram instáveis.

Os estudos de Predel *et al.* e de Nosek *et al.*, ambos de 1967, permitiram a Hultgren [20,43] criar um novo diagrama de fases. A fase hexagonal (ϵ) teve suas fronteiras redefinidas. Após a publicação de Hultgren, Lukas [44] publicou, em 1980, uma descrição mais completa da fase ϵ (Tabela 2).

Murakami *et al.* [51] estudou filmes finos de chumbo-bismuto obtendo novos resultados sobre a fase hexagonal.

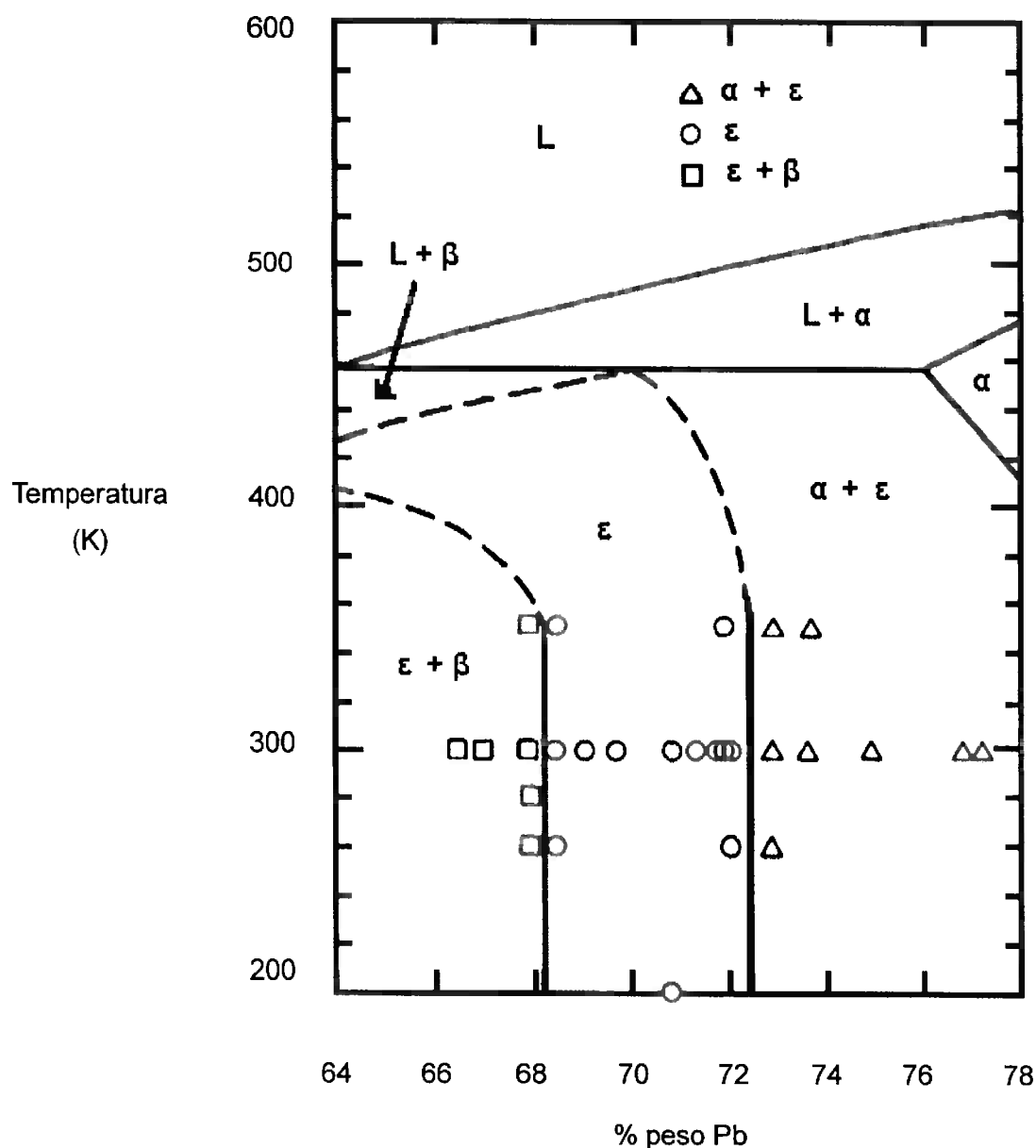


Figura 9: Seção do diagrama de fases Pb-Bi. Adaptado de: Murakami (1983) [51].

A Figura 9 apresenta uma seção do diagrama de fases do sistema chumbo-bismuto na qual podem ser observados os pontos obtidos experimentalmente. A faixa aproximada da composição da fase ϵ na temperatura do eutético, $124,7^\circ\text{C}$ [42], era de 28 a 34% em peso de bismuto (respectivamente, 66 a 72% em peso de chumbo). Em temperatura ambiente a composição da fase era de 27,5 a 31,8% em peso de bismuto (68,2 a 72,5% em peso de chumbo). Os autores foram os primeiros a publicar difratogramas sobre a fase ϵ e, também, mostraram a variação do parâmetro de rede em função da composição de bismuto na liga [51].

Em 1987, Rasmussen e Lundtoft [52] estudaram a fase ϵ do sistema Pb-Bi. Através da difração de nêutrons, os autores atribuíram a estequiometria Pb_7Bi_3 para a fase estudada, confirmaram sua estrutura cristalina como hexagonal ($P6_3/mmc$) e, também, definiram os parâmetros de rede a e c , respectivamente, 3,5058Å e 5,7959Å. Os resultados de Rasmussen *et al.* são, ainda hoje, a referência para a fase ϵ nos bancos de dados dos difratômetros.

Gokcen [45] apresentou em 1992 um novo diagrama chumbo-bismuto. A composição da fase hexagonal descrita pelo autor apresentava diferenças em relação aos diagramas anteriormente mencionados. A composição das principais fases sólidas propostas por Gokcen pode ser vista na Tabela 3.

Outros estudos posteriores aos mencionados nesta seção apresentaram novas composições para a fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto [47-49]. As diferenças existentes na literatura evidenciam a necessidade de maiores estudos sobre as fronteiras da fase ϵ do diagrama de fases.

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o estudo da fase hexagonal (ϵ) do diagrama de fases chumbo-bismuto foram utilizados metais base com grau de pureza de 99,9% em peso.



Figura 10: Lingotes utilizados no experimento.
Chumbo à esquerda e bismuto à direita.

Tabela 4: Composição química dos lingotes de metais base.

Os valores apresentados estão em porcentagem mássica.

Elementos químicos presentes nos lingotes	Chumbo	Bismuto
Bi	0,0138	99,9800
Pb	99,9442	0,0008
Cu	0,0228	0,0008
Fe	0,0047	0,0010
Sn	0,0036	0,0010
Zn	0,0050	0,0010
Cd	-	0,0090
Ag	0,0059	-
Sb	-	0,0010
Outros	-	0,0054

A Tabela 4 apresenta a composição química dos lingotes da Figura 10 utilizados no experimento. A análise química de cada lingote foi realizada pelos laboratórios: Spectrum (responsável pela análise química do bismuto) e Falcão Bauer (chumbo). Dados esses fornecidos no ato da compra dos metais base.

4.2 Equipamentos Utilizados na Preparação das Ligas

Os equipamentos utilizados na preparação das ligas são enumerados e mostrados a seguir:

- forno tipo mufla;
- tenaz;
- cadinho de porcelana;
- coquilha;
- calibrador de termopar Fluke 714 e termopar tipo K e,
- equipamentos de proteção individual (EPI).



Figura 11: Forno tipo mufla utilizado no experimento (Foto: Fernando Takashi).

4.3 Escolha e Preparação das Ligas

As informações existentes na literatura sobre o diagrama de fases chumbo-bismuto mostram diferenças consideráveis na descrição da fase hexagonal. Dessa forma, a escolha das ligas a serem estudadas neste trabalho tem como base a análise das composições da fase ϵ sugeridas pelos autores anteriormente citados.

Tabela 5: Composição aproximada da fase hexagonal (ϵ) descrita nos diagramas de fase chumbo-bismuto pesquisados.

Autor	Composição aproximada da fase ϵ (% peso Bi)
Strickler [40]	27 - 37
Smithells [41]	27 - 33
Hansen [42]	29 - 42
Hultgren [43]	29 - 42
Lukas [44]	27 - 41
Gokcen [45]	27 - 35
Murakami [51]	27 - 32
Agarwal [53]	29 - 42

A Tabela 5 apresenta a faixa de composição na qual a fase hexagonal (ϵ) está presente nos diagramas mencionados. A partir destes dados e da recomendação da Agência de Energia Nuclear [20] para utilização do diagrama de fases de Gokcen [45] para projetos de engenharia, a faixa de composição escolhida para análise foi a de 27 a 35% em peso de bismuto. Considerando a estreita faixa de composição descrita por Gokcen [45], foram escolhidas três ligas chumbo-bismuto considerando o ponto central (31% em peso de bismuto) como a referência inicial. As ligas escolhidas estão descritas a seguir:

Tabela 6: Composição das ligas escolhidas para estudo da fase hexagonal.

Designação	Composição (% peso)	
	Chumbo	Bismuto
corrida 1	71	29
corrida 2	69	31
corrida 3	67	33

Após a escolha das ligas (Tabela 6), foram efetuados os cálculos de massa dos elementos de cada corrida. Para garantir a qualidade do material fundido, foi feito um ajuste nos cálculos para corrigir perdas por oxidação da superfície do banho líquido. O ajuste realizado aumentou em cinco vezes o valor das massas calculadas em cada corrida. A seguir foi realizada a pesagem das matérias-primas de cada uma das três corridas e estas cargas foram separadas para não ocorrer mistura entre as amostras.

A preparação de cada corrida se iniciou com o ajuste da temperatura do forno tipo mufla (Figura 11) para a temperatura de 400 °C. A carga foi carregada no cadinho de porcelana (Figura 12) e levada ao forno. Após a fusão dos metais, o banho metálico foi agitado para ocorrência da homogeneização e a temperatura do forno foi reduzida para 350 °C. Após a estabilização da temperatura interna do forno, com o auxílio da tenaz, o cadinho cerâmico foi retirado do forno. Uma primeira medição da temperatura do banho metálico foi realizada com o auxílio do termopar tipo K conectado ao calibrador Fluke 714 (Figura 13), o qual também possui função de medidor de temperatura.

A escória formada na superfície foi retirada com o auxílio de uma haste de vidro (inerte ao banho metálico) e uma nova tomada de temperatura foi feita. Esse procedimento foi repetido até que a aferição de temperatura registrasse 290 °C. Logo após era realizada uma última limpeza do banho e posterior vazamento da corrida na coquilha mantida a temperatura ambiente (aproximadamente 28 °C no dia em que

foram preparadas as amostras). Após a solidificação aparente do material, a amostra fundida era mergulhada em água também à temperatura ambiente para o seu total resfriamento.

Todos os vazamentos foram realizados à temperatura aproximada de 280 °C com o intuito de evitar o campo do diagrama de fases onde ocorre a fase líquida e, também, a fase sólida do chumbo (campo Pb + L) [40-49]. Como a condutividade térmica da liga é alta [17,20], o tempo entre a retirada da liga do forno, limpeza do banho e vazamento não foi maior do que 3 minutos. O procedimento de preparação de todas as corridas foi o descrito acima.

Devido a alta toxicidade dos metais [30,34], todo o procedimento experimental foi realizado com máscara (tipo respirador) para evitar intoxicação por metais pesados.



Figura 14: Amostras fundidas: lingotes e moeda.

O resultado final do vazamento pode ser visto na Figura 14. Os lingotes representam o metal excedente vazado em uma lingoteira à temperatura ambiente. A moeda é o material base para a preparação da amostra a ser analisada no ensaio de Difração de Raios X.

4.4 Ensaio de Difração de Raios X

4.4.1 *Preparação das Amostras*

As amostras para a difração de Raios X foram retiradas das respectivas moedas fundidas (Figura 14). Inicialmente, as moedas foram cortadas no sentido longitudinal a fim de expor a parte central do metal. Um pedaço quadrado de 1,5 cm de lado foi recortado do lado superior de cada moeda.

A preparação foi realizada através do lixamento da superfície do metal correspondente a parte central da moeda fundida. O lixamento das amostras consiste no desbaste das camadas superficiais do material e foi feito utilizando-se lixas de diferentes granulometrias. As granulometrias utilizadas foram 220, 400, 600 e 1200# (Mesh) nessa ordem. Após cada etapa de lixamento, a amostra era lavada em água corrente para retirar as partículas abrasivas da lixa anterior e seca à temperatura ambiente. Na etapa seguinte a amostra era lixada numa posição perpendicular à anterior, de forma que os riscos anteriores desaparecessem. Esse procedimento foi repetido para as todas as amostras.

4.4.2 *Ensaio*

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados por profissionais qualificados do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e, também, por um Laboratório independente (Labin). Os equipamentos utilizados para as análises foram os difratômetros Rigaku Multiflex (IPEN) e Rigaku MiniFlex 300 (Labin). Os parâmetros utilizados na análise foram:

- radiação: Cu-K α ($\lambda_{\text{médio}} = 1,5418 \text{ \AA}$);
- tensão: 40,0 kV (Multiflex) e 30kV (MiniFlex 300);
- passo de varredura: 0,02°;
- faixa de varredura: 15 a 80° (85° no Labin) e,
- velocidade de varredura: 1,00° / minuto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os difratogramas obtidos nos ensaios de difração de raios X serão apresentados e seus picos de difração serão identificados. Os parâmetros de rede serão calculados a partir dos dados registrados. A partir destes resultados, será feita a comparação com a literatura existente sobre a fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto.

5.1 Resultados

Os difratogramas² obtidos nos ensaios de difração de raios X podem ser vistos a seguir:

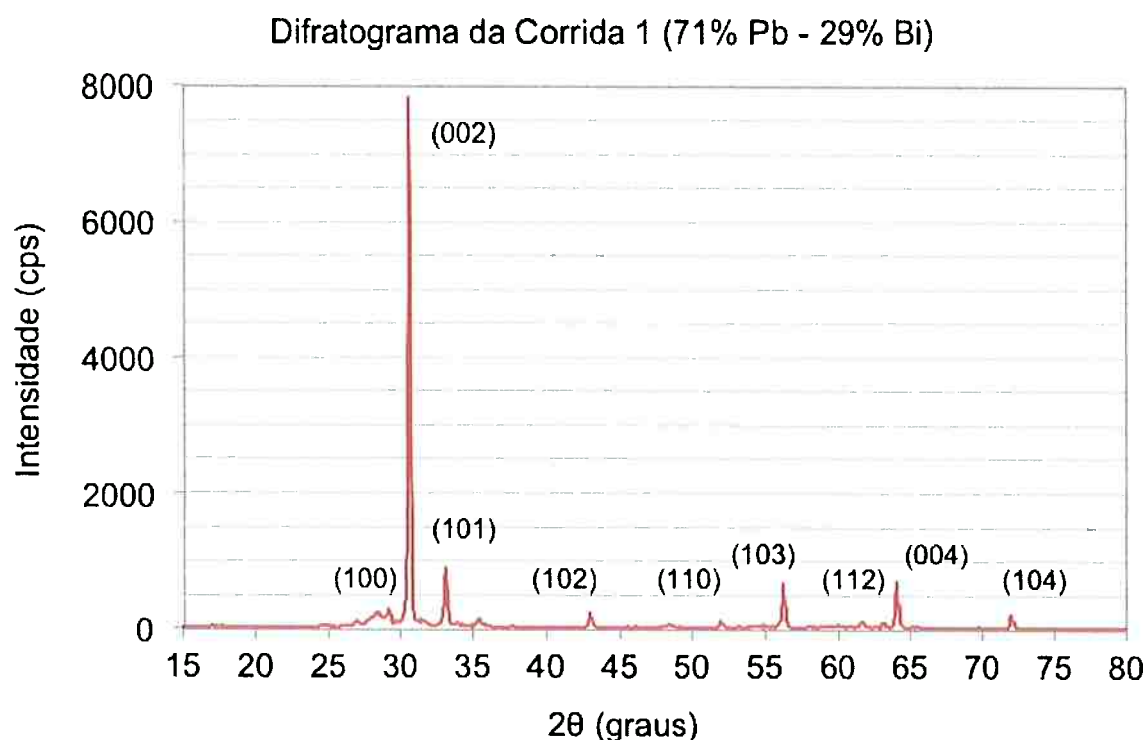


Figura 15: Difratograma da Corrida 1 (IPEN).

² Os planos cristalográficos indicados nos difratogramas desta seção são referentes à fase hexagonal (ϵ) relatada na literatura por Rasmussen *et al.* [52]. Esses planos cristalográficos e seus respectivos espaçamentos interplanares podem ser vistos na seção 8.1 dos ANEXOS.

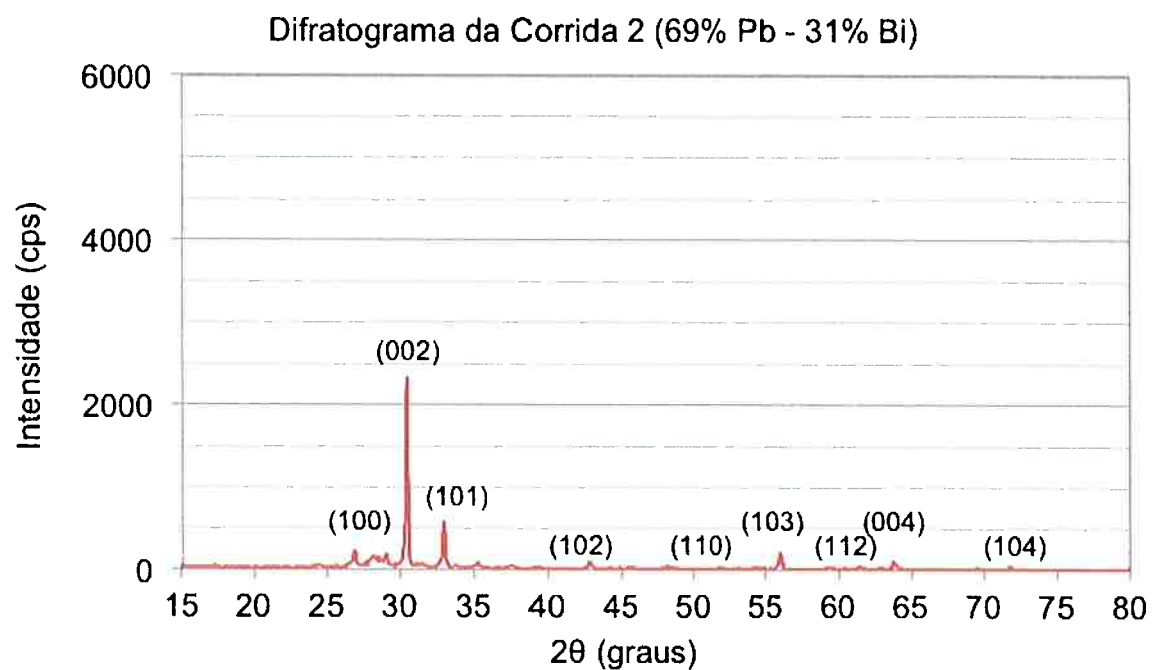


Figura 16: Difratograma da Corrida 2 (IPEN).

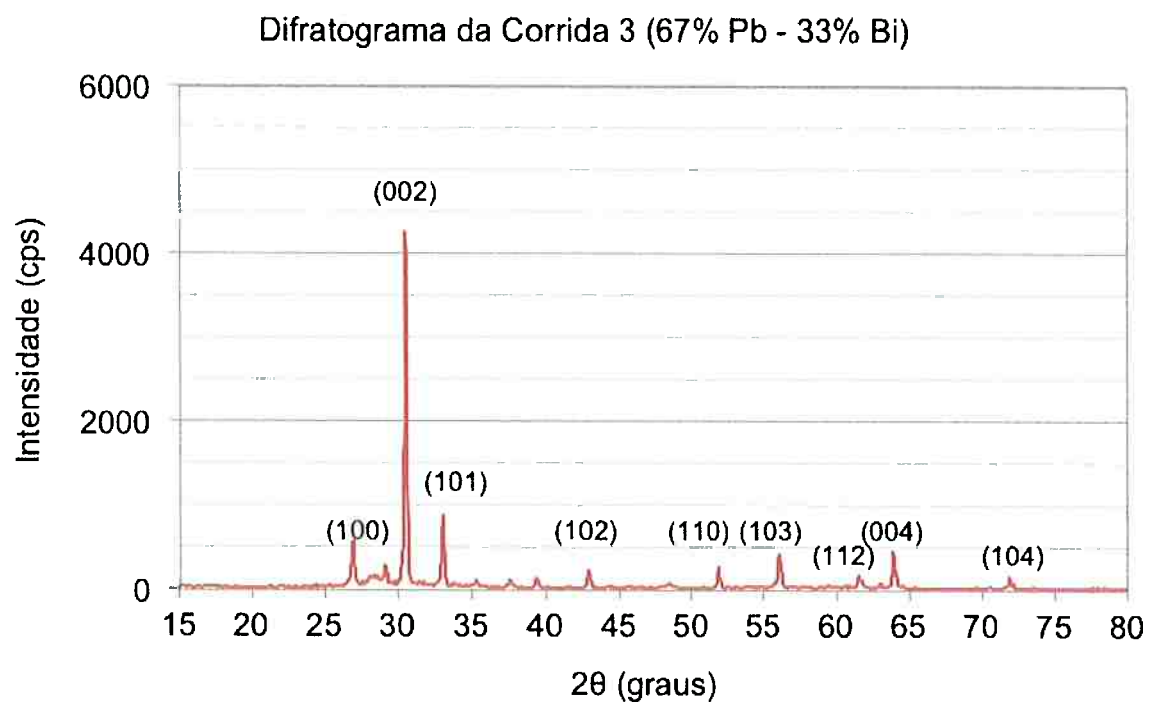


Figura 17: Difratograma da Corrida 3 (IPEN).

Comparação do Posicionamento dos Picos dos Difratoogramas

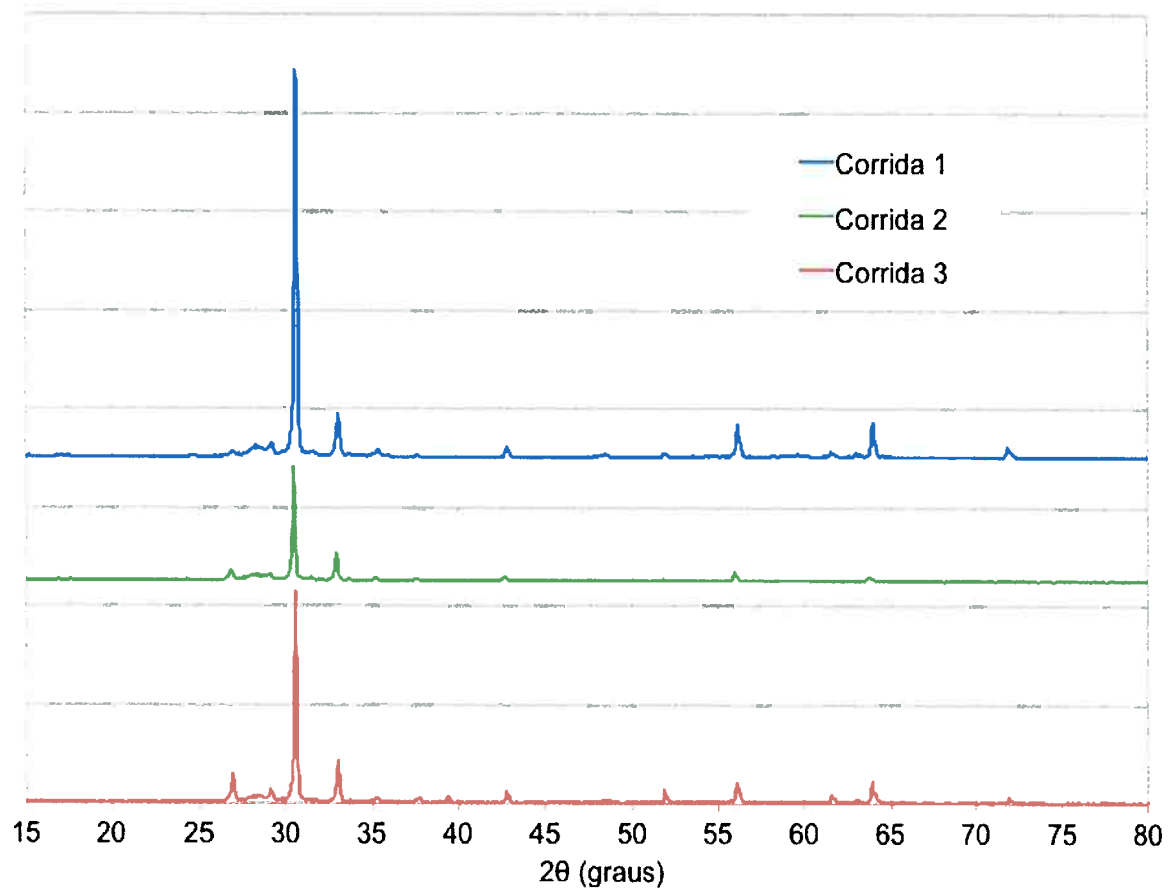


Figura 18: Comparação do posicionamento dos picos nos difratogramas (IPEN).

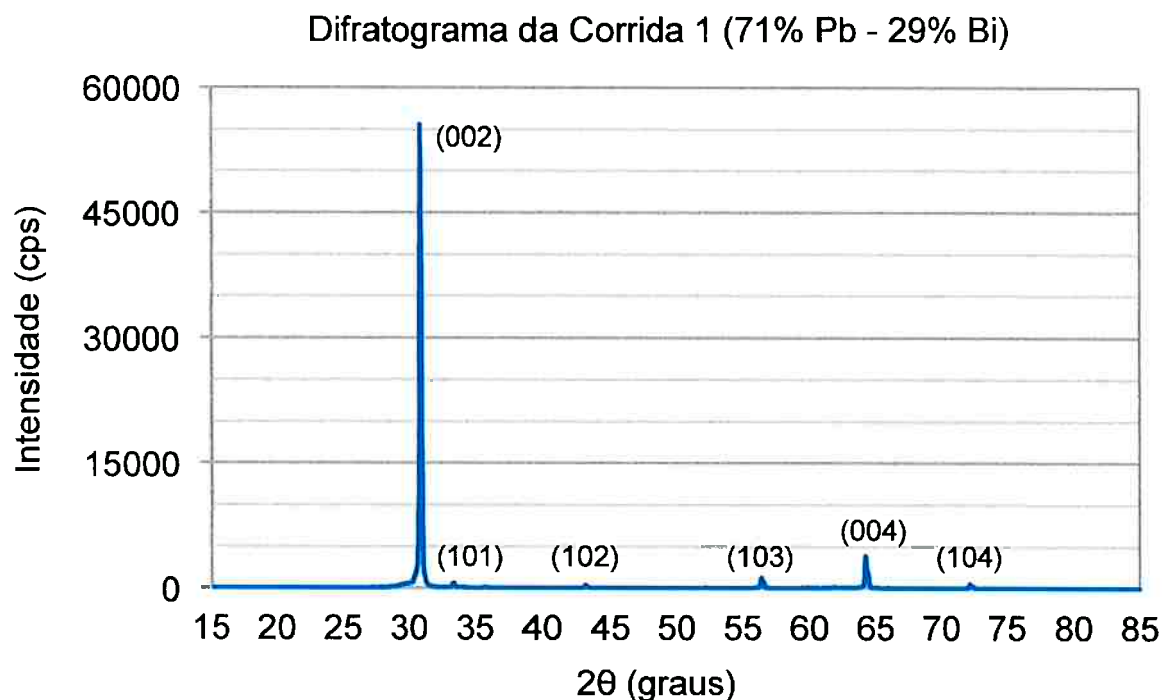


Figura 19: Difratograma da Corrida 1 (Labin).

Devido à alta intensidade, alto número de contagens por segundo (Figura 19), os difratogramas obtidos nos ensaios de difração de raios X do Labin tiveram seus eixos de intensidade (cps) ajustados para o valor máximo de 10.000 contagens por segundo. Esta medida foi tomada para facilitar a visualização dos picos de menores intensidades nesses difratogramas. Vale ressaltar que o pico referente ao plano cristalográfico (002) possui intensidade maior que 10.000 contagens por segundo nos três difratogramas apresentados a seguir:

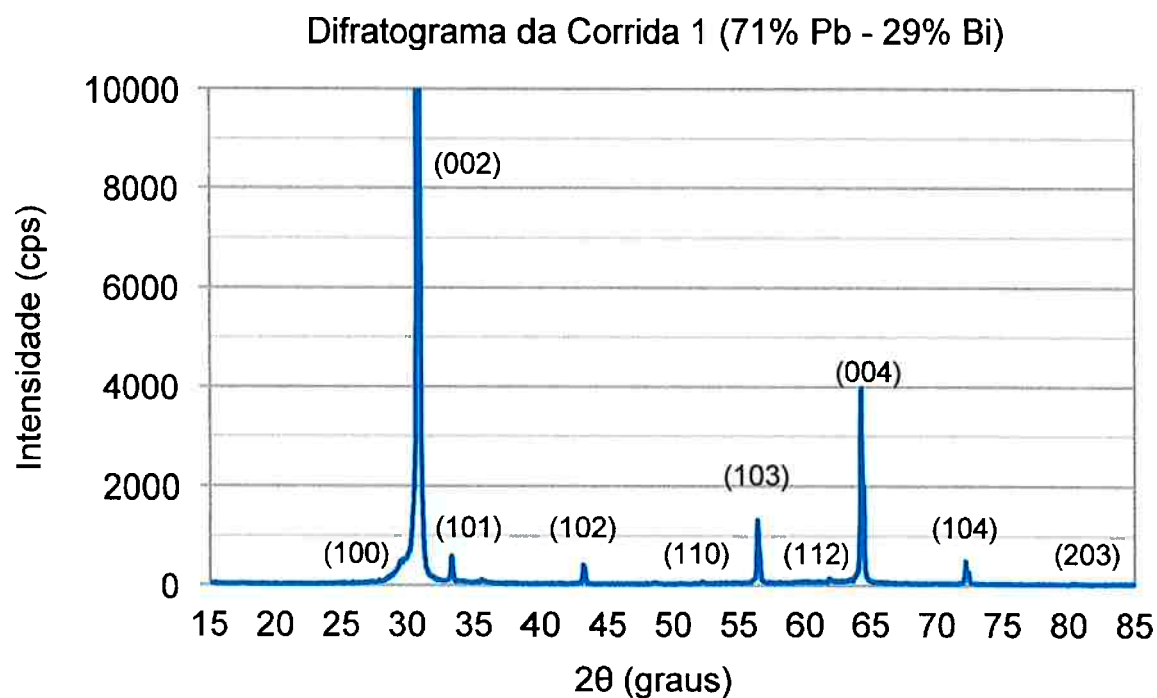


Figura 20: Difratograma ajustado da Corrida 1 (Labin).

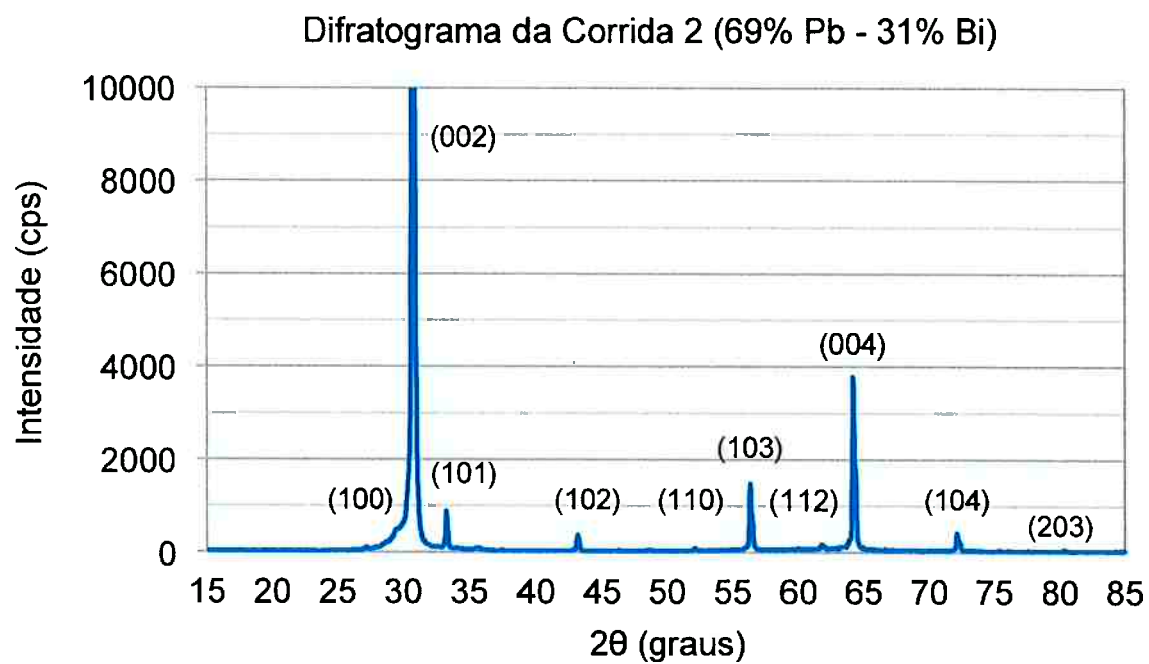


Figura 21: Difratograma ajustado da Corrida 2 (Labin).

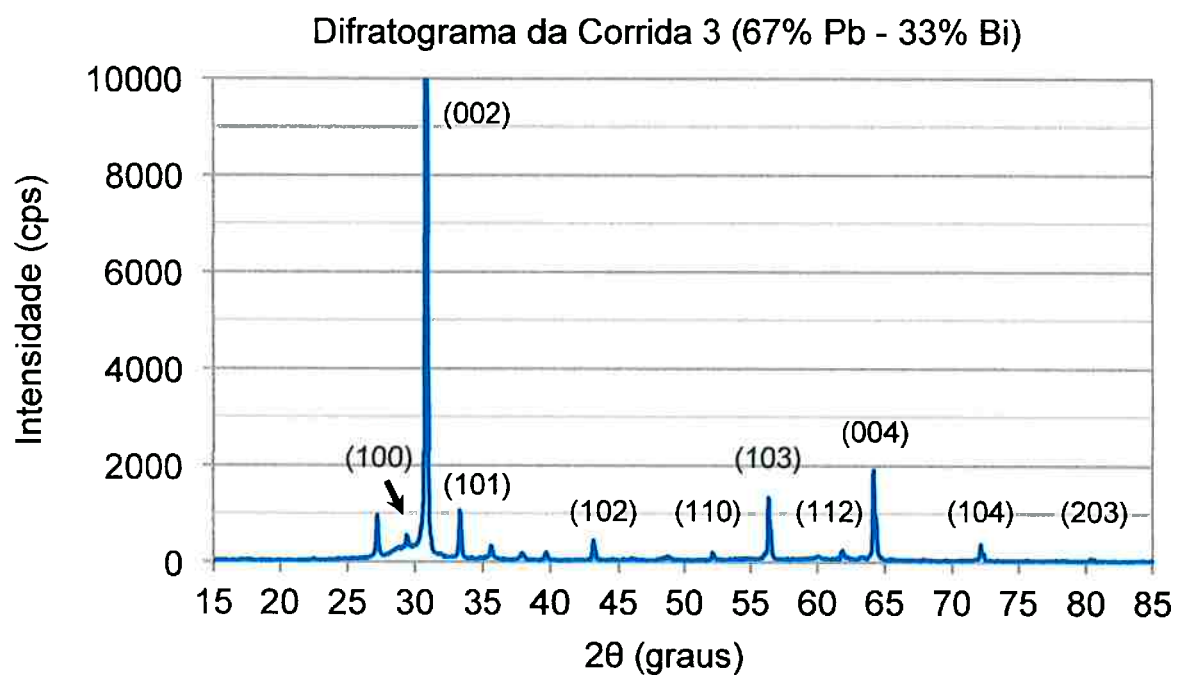


Figura 22: Difratograma ajustado da Corrida 3 (Labin).

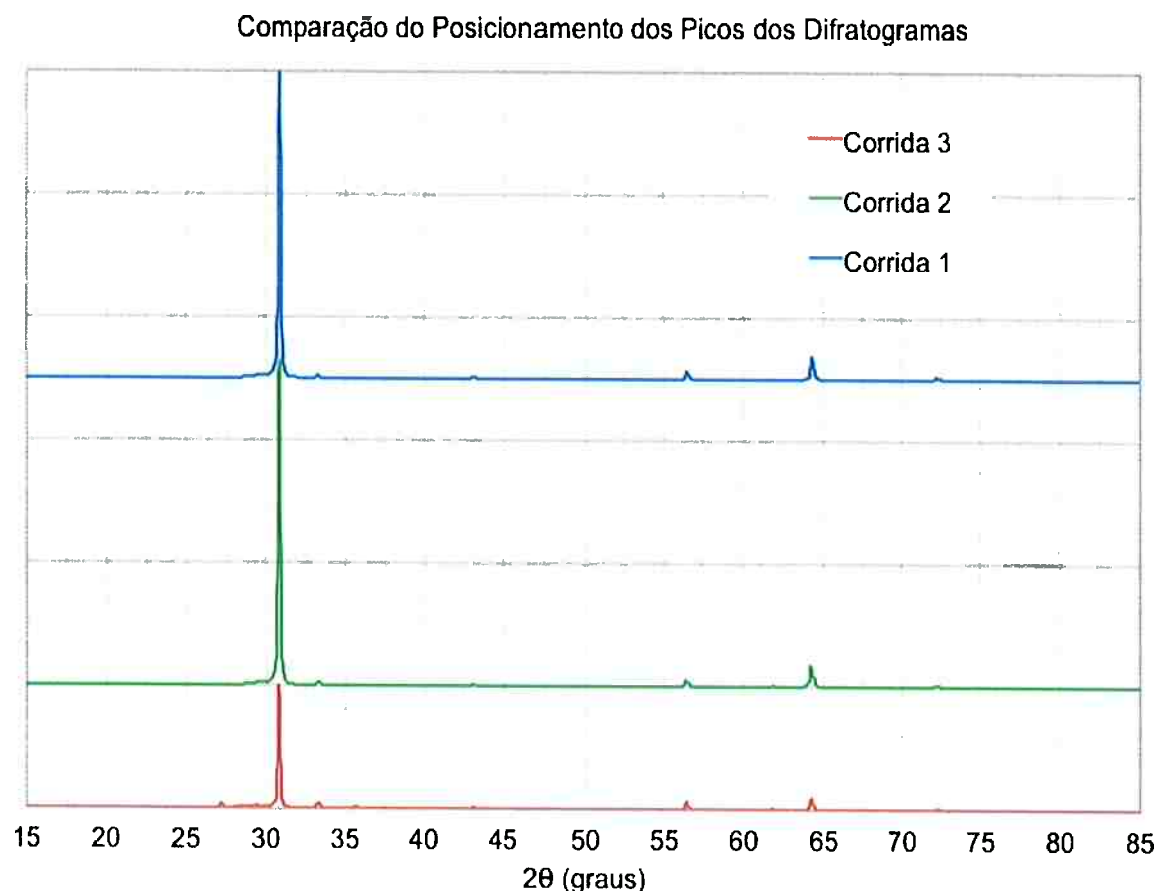


Figura 23: Comparação do posicionamento dos picos nos difratogramas (Labin).

As Figuras 15 a 23 apresentam os difratogramas obtidos nos ensaios de difração. Os planos cristalográficos identificados nas figuras como (hkl) representam os picos de difração da fase hexagonal (ϵ) descrita na literatura por Murakami [51] e Rasmussen *et al.* [52]. Os demais picos existentes nos difratogramas correspondem a óxidos de chumbo e bismuto, mas os compostos não foram identificados.

Através dos difratogramas é possível identificar os ângulos de ocorrência dos picos de difração. Os valores de intensidade, dos ângulos 2θ nos quais os picos ocorrem e os planos cristalográficos são mostrados a seguir:

Tabela 7: Valores de Intensidade (I), 2θ e seus respectivos planos cristalográficos referentes a fase hexagonal (ϵ). Ensaio: IPEN.

	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Plano cristalográfico (hkl)
	I (cps)	2θ (graus)	I (cps)	2θ (graus)	I (cps)	2θ (graus)	
1	316	29,16	181	29,06	285	29,12	(100)
2	7840	30,60	2328	30,48	4272	30,56	(002)
3	898	33,08	572	32,94	882	33,02	(101)
4	240	42,88	103	42,74	234	42,82	(102)
5	121	51,96	40	51,78	278	51,86	(110)
6	677	56,20	205	56,06	430	56,10	(103)
7	150	61,62	57	61,40	187	61,54	(112)
8	119	63,04	34	62,84	74	62,96	(201)
9	726	64,02	110	63,82	464	63,92	(004)
10	249	71,96	51	71,78	145	71,88	(104)

Tabela 8: Valores de Intensidade (I), 2θ e seus respectivos planos cristalográficos referentes a fase hexagonal (ϵ). Ensaio: Labin.

	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Plano cristalográfico (hkl)
	I (cps)	2θ (graus)	I (cps)	2θ (graus)	I (cps)	2θ (graus)	
1	488	29,46	505	29,48	547	29,38	(100)
2	55560	30,84	53081	30,82	19925	30,82	(002)
3	590	33,32	878	33,28	1066	33,28	(101)
4	415	43,14	371	43,12	458	43,10	(102)
5	80	52,16	103	52,10	200	52,10	(110)
6	1320	56,42	1475	56,38	1343	56,36	(103)
7	162	61,86	146	61,90	240	61,80	(112)
8	118	63,28	130	63,24	121	63,26	(201)
9	3905	64,22	3787	64,18	1914	64,18	(004)
10	498	72,18	436	72,14	380	72,12	(104)
11	61	80,40	65	80,36	89	80,34	(203)

Com os valores de 2θ pode-se calcular o valor do espaçamento interplanar (d) e, posteriormente, os valores dos parâmetros de rede a e c da célula unitária hexagonal. Os cálculos serão mostrados a seguir:

5.1.2 Cálculos dos parâmetros de rede

Inicialmente foram calculados os espaçamentos interplanares (d) através da Lei de Bragg [54] mostrada a seguir:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad \text{equação (2)}$$

Onde: n : número inteiro; λ : comprimento de onda;
 d : espaçamento interplanar e θ : ângulo de incidência.

Os valores obtidos com a equação (2) para os espaçamentos interplanares são:

Tabela 9: Valores dos espaçamentos interplanares (d). Ensaio: IPEN.

	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Plano cristalográfico (hkl)
	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	
1	29,16	3,0599	29,06	3,0702	29,12	3,0640	(100)
2	30,60	2,9191	30,48	2,9304	30,56	2,9229	(002)
3	33,08	2,7057	32,94	2,7169	33,02	2,7105	(101)
4	42,88	2,1073	42,74	2,1139	42,82	2,1101	(102)
5	51,96	1,7597	51,78	1,7654	51,86	1,7616	(110)
6	56,20	1,6354	56,06	1,6397	56,10	1,6386	(103)
7	61,62	1,5039	61,40	1,5087	61,54	1,5061	(112)
8	63,04	1,4659	62,84	1,4776	62,96	1,4751	(201)
9	64,02	1,4536	63,82	1,4577	63,92	1,4552	(004)
10	71,96	1,3111	71,78	1,3140	71,88	1,3124	(104)

Observação: valores de d calculados com $\lambda = 1,540652$ Å.

Tabela 10: Valores dos espaçamentos interplanares (d). Ensaio: Labin.

	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Plano cristalográfico (hkl)
	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus)	d (Å)	
1	29,46	3,0294	29,48	3,0274	29,38	3,0375	(100)
2	30,84	2,8970	30,82	2,8988	30,82	2,9006	(002)
3	33,32	2,6868	33,28	2,6899	33,28	2,6915	(101)
4	43,14	2,0952	43,12	2,0961	43,10	2,0971	(102)
5	52,16	1,7521	52,10	1,7540	52,10	1,7540	(110)
6	56,42	1,6295	56,38	1,6306	56,36	1,6310	(103)
7	61,86	1,4986	61,90	1,4978	61,80	1,4999	(112)
8	63,28	1,4684	63,24	1,4692	63,26	1,4688	(201)
9	64,22	1,4491	64,18	1,4499	64,18	1,4499	(004)
10	72,18	1,3077	72,14	1,3083	72,12	1,3086	(104)
11	80,40	1,1934	80,36	1,1939	80,34	1,1941	(203)

Observação: valores de d calculados com $\lambda = 1,540652 \text{ \AA}$.

Conhecendo-se os valores dos espaçamentos interplanares e os planos cristalográficos pode-se calcular os parâmetros de rede a e c utilizando-se da relação existente entre eles [54,55]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{h^2 + h.k + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{equação (3)}$$

Onde: d: espaçamento interplanar; h, k, e l: componentes do plano cristalino;
a e c: parâmetros de rede da célula unitária hexagonal .

A equação (3) relaciona os parâmetros de rede a e c da célula unitária hexagonal com os espaçamentos interplanares e seus respectivos planos cristalográficos de ocorrência. Para resolver a equação (3) foi utilizada uma linearização para funções de duas variáveis que é descrita a seguir:

$$\underbrace{\frac{1}{d^2}}_y = \underbrace{\frac{4}{3 \cdot a^2}}_{p_1} \cdot \underbrace{(h^2 + h \cdot k + k^2)}_x + \underbrace{\frac{1}{c^2}}_{p_2} \cdot \underbrace{l^2}_z + p_0$$

$$y = p_0 + p_1 \cdot x + p_2 \cdot z \quad \text{equação (4)}$$

Onde: x e z: variáveis independentes; y: variável dependente;

p_0 , p_1 e p_2 : parâmetros.

A linearização proposta na equação (4) pode ser vista com detalhes no item APÊNDICE A. Os seguintes resultados foram obtidos para os parâmetros de rede:

Tabela 11: Valores dos parâmetros de rede a e c.

Origem dos resultados	Parâmetros de Rede		Razão
	a (Å)	c (Å)	c/a
Rasmussen Literatura [52]	3,5058	5,7959	1,653
Labin Corrida 1 *	3,5048	5,7951	1,654
Labin calculado Corrida 1	3,5037	5,7956	1,654
Labin Corrida 2 *	3,5077	5,8000	1,654
Labin calculado Corrida 2	3,5049	5,7985	1,654
Labin Corrida 3 *	3,5073	5,8005	1,654
Labin calculado Corrida 3	3,5067	5,8002	1,654
IPEN calculado Corrida 1	3,5127	5,8198	1,657
IPEN corrigido Corrida 1 #	3,5067	5,7986	1,654
IPEN calculado Corrida 2	3,5316	5,8308	1,651
IPEN corrigido Corrida 2 #	3,5113	5,8111	1,655
IPEN calculado Corrida 3	3,5249	5,8229	1,652
IPEN corrigido Corrida 3 #	3,5075	5,8039	1,655

Observação 1: * valores fornecidos pelo programa.

Observação 2: # valores corrigidos pelo método de refino de Rietveld.

Refino realizado pelo Professor Nelson Batista de Lima do IPEN.

5.2 Discussão

Os ensaios de difração de raios X geraram os difratogramas das Figuras 15 a 23. Os picos de difração foram analisados e a fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto descrita na literatura por Murakami *et al.* [51], Rasmussen *et al.* [52] e Agarwal *et al.* [56] foi identificada em todos os ensaios.

Tabela 12: Valores dos espaçamentos interplanares e planos cristalográficos. Rasmussen *et al.* [52].

Pico	I (cps)	2 θ (graus)	Plano cristalográfico (hkl)	d (Å)
1	82	29,400	(100)	3,0354
2	76	30,820	(002)	2,8988
3	96	33,286	(101)	2,6895
4	39	43,110	(102)	2,0966
5	100	52,138	(110)	1,7528
6	39	56,385	(103)	1,6304
7	42	60,982	(200)	1,5181
8	96	61,793	(112)	1,5001
9	92	63,266	(201)	1,4686
10	35	64,195	(004)	1,4496
11	42	69,887	(202)	1,3448
12	39	72,202	(104)	1,3073
13	53	80,401	(203)	1,1934

Foram identificados 11 dos 13 planos cristalográficos relatados por Rasmussen *et al.* [52] para a fase hexagonal épsilon (Tabela 12). Os planos (hkl) identificados nas amostras ensaiadas foram: (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112); (201); (004); (104) e (203). Os demais picos de difração correspondem a óxidos de chumbo e bismuto, mas não foram identificados, pois não era este o escopo do trabalho.

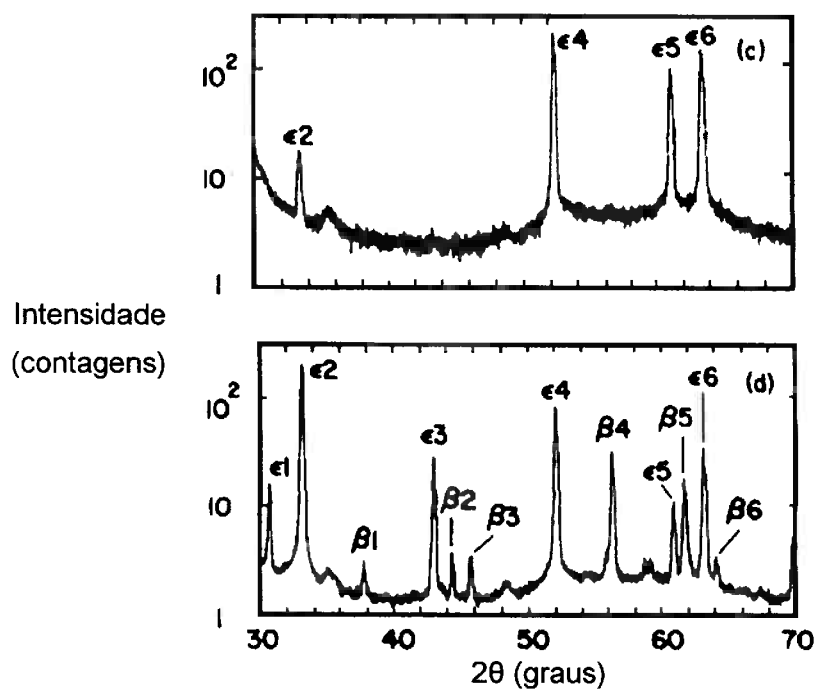


Figura 24: Difratomogramas de filmes finos de chumbo-bismuto analisados por Murakami [51].

Ensaio realizado com: radiação Cu-K α , monocromador, tensão: 40,0 kv, passos de varredura: 0,01° e 0,02°. (c) composição: 68,3% Pb - 31,7% Bi e (d) composição: 67% Pb - 33% Bi. Picos identificados da fase hexagonal: (c) ϵ_2 : (101); ϵ_4 : (110); ϵ_5 : (200) e ϵ_6 : (201). (d) ϵ_1 : (002); ϵ_2 : (101); ϵ_3 : (102); ϵ_4 : (110); ϵ_5 : (200) e ϵ_6 : (201).

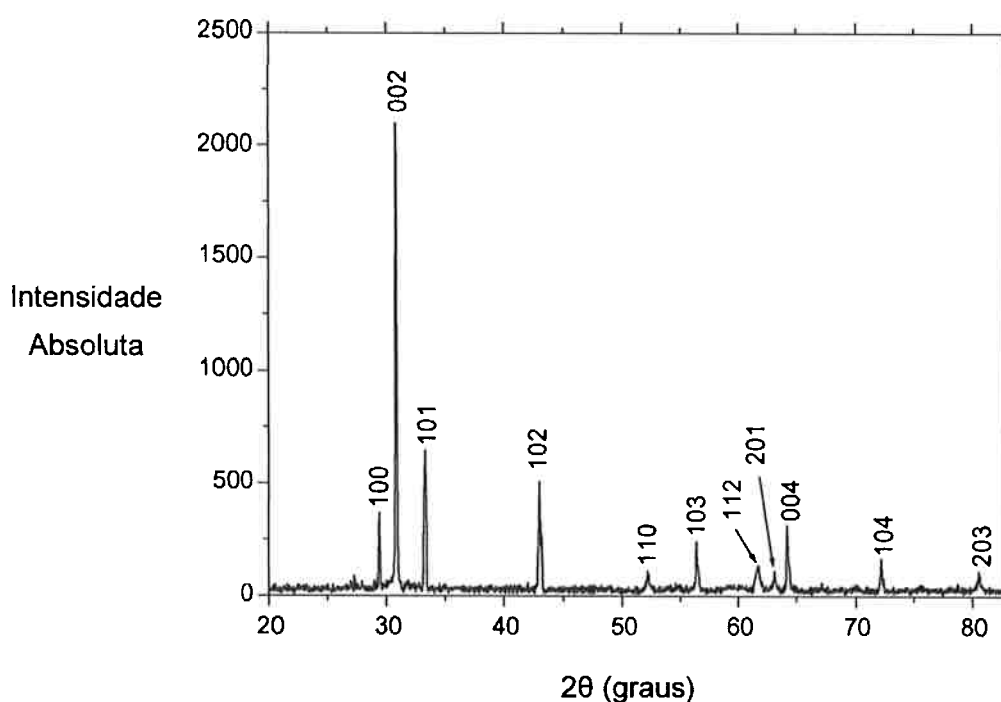


Figura 25: Difratomograma da fase hexagonal estudada por Agarwal [56].

Os difratogramas apresentados nas Figuras 24 e 25 representam a fase hexagonal do sistema chumbo-bismuto estudada por Murakami *et al.* [51] e Agarwal *et al.* [56] e corroboram os resultados deste estudo.

A partir dos difratogramas, foi possível calcular os espaçamentos interplanares (d) de cada uma das corridas ensaiadas. Uma comparação dos valores de d pode ser vista a seguir:

Tabela 13: Comparação dos valores dos espaçamentos interplanares.

Plano (hkl)	Corrida 1		Corrida 2		Corrida 3		Rasmussen [52]
	IPEN	Labin	IPEN	Labin	IPEN	Labin	
	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	
(100)	3,0599	3,0294	3,0702	3,0274	3,0640	3,0375	3,0354
(002)	2,9191	2,8970	2,9304	2,8988	2,9229	2,9006	2,8988
(101)	2,7057	2,6868	2,7169	2,6899	2,7105	2,6915	2,6895
(102)	2,1073	2,0952	2,1139	2,0961	2,1101	2,0971	2,0966
(110)	1,7597	1,7521	1,7654	1,7540	1,7616	1,7540	1,7528
(103)	1,6354	1,6295	1,6397	1,6306	1,6386	1,6310	1,6304
(112)	1,5039	1,4986	1,5087	1,4978	1,5061	1,4999	1,5001
(201)	1,4659	1,4684	1,4776	1,4692	1,4751	1,4688	1,4686
(004)	1,4536	1,4491	1,4577	1,4499	1,4552	1,4499	1,4496
(104)	1,3111	1,3077	1,3140	1,3083	1,3124	1,3086	1,3073
(203)	-	1,1934	-	1,1939	-	1,1941	1,1934

Os valores desses espaçamentos d apresentam pequenas variações quando comparados a Rasmussen *et al.* [52] (Tabela 13). Essas variações podem ter surgido por diferenças no alinhamento das amostras durante os ensaios de difração ou por diferentes deformações mecânicas causadas durante a preparação de suas superfícies para a análise. O ensaio de difração de raios X é suficientemente sensível para identificar variações como essas menores que décimos de milímetro.

As intensidades medidas nos ensaios (Tabela 7 e 8) também podem apresentar diferenças devido a esses fatores. Segundo Cullity [54], Padilha *et al.* [55] e Fultz *et al.* [57] as tensões internas de um material podem deslocar os picos de difração (mudança no ângulo 2θ) e, também, modificar suas intensidades causando um alargamento do pico (menor número de contagens). Além disso, no caso dos ensaios do IPEN, há uma redução no número de contagens devido a presença do monocromador [54, 57].

A partir dos valores de espaçamentos interplanares foram calculados os parâmetros de rede, a e c , das amostras ensaiadas. Esses valores que estão descritos na Tabela 11 são condizentes com a literatura [51,52] mesmo que sejam utilizadas matérias-primas com um grau de pureza menor (99,9% de pureza dos metais base) do que em outros estudos (99,99% [51]). Além disso, é possível identificar a fase hexagonal a partir de uma estrutura bruta de fundição sem a necessidade de tratamento térmico como descrito em outros estudos [53,56].

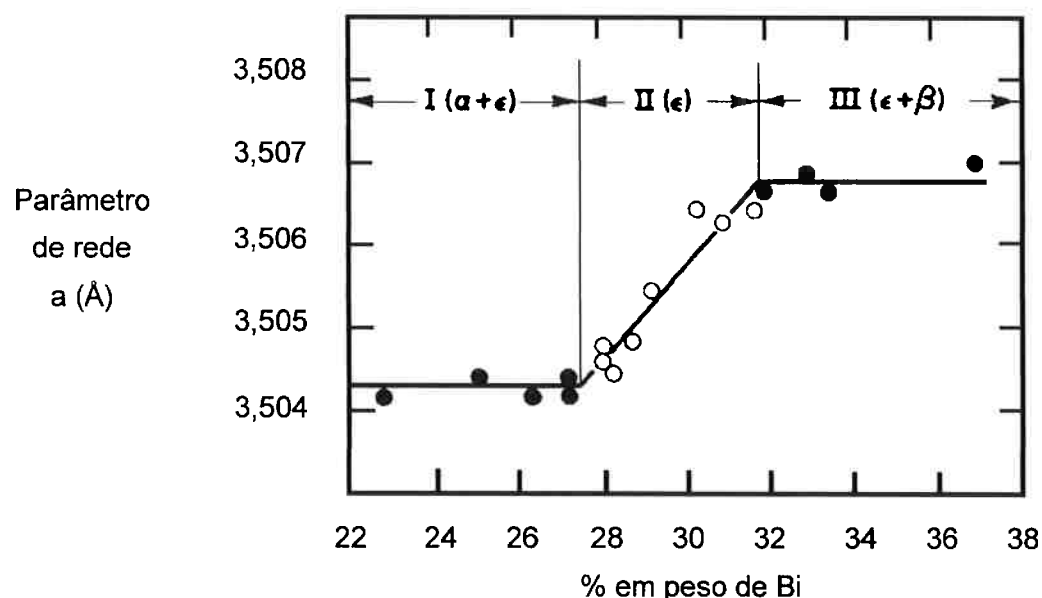


Figura 26: Variação do parâmetro de rede a em função da porcentagem de bismuto na liga [51].

Os valores obtidos dos parâmetros de rede (a) da célula unitária hexagonal confirmam o resultado de Murakami *et al.* [51]. O aumento da porcentagem de bismuto na composição química da fase hexagonal aumenta esse parâmetro de rede (Figura 26).

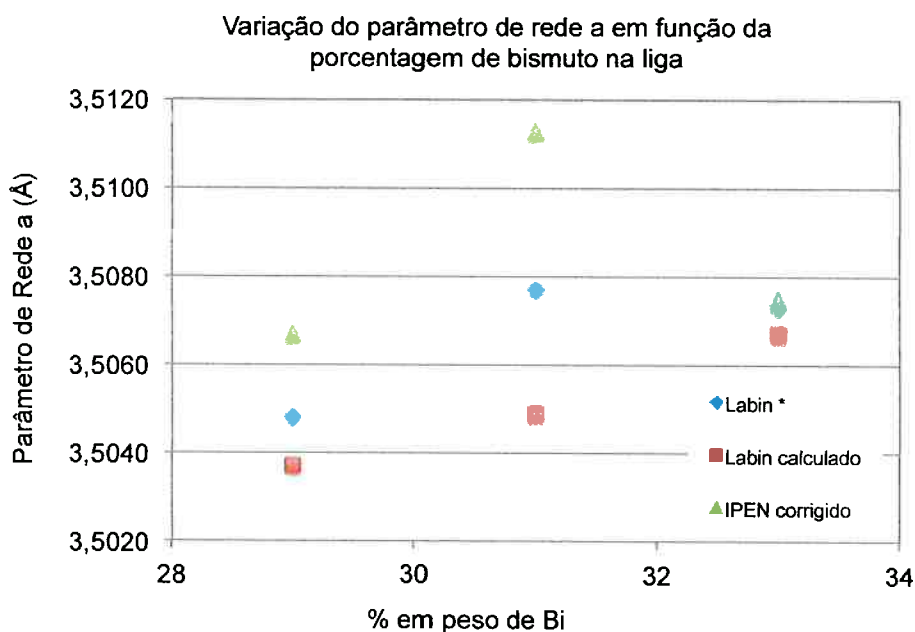


Figura 27: Variação do parâmetro de rede a em função da porcentagem de bismuto na liga.

O parâmetro de rede a da Corrida 3 apresenta uma diferença em seu valor esperado (Figura 27). De acordo com Murakami *et al.* [51] esperava-se um aumento no valor do parâmetro a para a Corrida 3. A redução do valor do parâmetro de rede pode ter relação com a perda de bismuto por oxidação. Essa possibilidade recebe uma atenção maior, pois foi observada experimentalmente uma maior oxidação do banho metálico (maior formação de escória) com o aumento da porcentagem de bismuto na concentração.

CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos através do ensaio de difração de raios X pode-se concluir que:

- a fase ϵ do diagrama de fases chumbo-bismuto é hexagonal;
- os parâmetros de rede são condizentes com a literatura mesmo que as matérias-primas não tenham um alto grau de pureza quando comparadas a outros ensaios e,
- fase ϵ requer um estudo mais profundo das suas fronteiras no diagrama de fases.

APÊNDICE

A - Cálculo detalhado dos parâmetros de rede da célula hexagonal

O ensaio de difração de raios X nos fornece os difratogramas que contêm as informações dos ângulos (2θ) nos quais ocorrem os picos de difração. Através da Lei de Bragg, equação (2), os espaçamentos interplanares (d) são, então, calculados. Os valores de d estão apresentados nas Tabelas 9 e 10 da seção 5.1 Resultados.

A partir da equação (3) e conhecendo-se os planos cristalográficos (hkl) pode-se calcular os parâmetros de rede a e c da célula unitária hexagonal [54,55].

A forma escolhida para resolução da equação (3) foi uma linearização descrita por Helene *et al.* [58] no livro: “Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental”. A linearização será descrita em detalhes a seguir:

A1 - Linearização

A equação (3) foi rearranjada da seguinte forma:

$$\underbrace{\frac{1}{d^2}}_y = \underbrace{\frac{4}{3 \cdot a^2}}_{p_1} \cdot \underbrace{(h^2 + h \cdot k + k^2)}_x + \underbrace{\frac{1}{c^2}}_{p_2} \cdot \underbrace{l^2}_z + p_0$$

Onde:

$$y = \frac{1}{d^2} \quad x = h^2 + h \cdot k + k^2 \quad z = l^2 \quad p_1 = \frac{4}{3 \cdot a^2} \quad p_2 = \frac{1}{c^2}$$

A linearização obtida é:

$$y = p_0 + p_1 \cdot x + p_2 \cdot z \quad \text{equação (4)}$$

Onde: x e z: variáveis independentes; y: variável dependente;
 p_0 , p_1 e p_2 : parâmetros. p_0 : parâmetro de correção da regressão.

Através dos dados de espaçamento interplanar e planos cristalográficos podemos obter as equações referentes a linearização descrita anteriormente. O sistema de equações obtido pode ser descrito na forma matricial a seguir:

$$\begin{pmatrix} \sum \frac{1}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i}{\sigma^2} & \sum \frac{z_i}{\sigma^2} \\ \sum \frac{x_i}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i^2}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i \cdot z_i}{\sigma^2} \\ \sum \frac{z_i}{\sigma^2} & \sum \frac{x_i \cdot z_i}{\sigma^2} & \sum \frac{z_i^2}{\sigma^2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum \frac{y_i}{\sigma^2} \\ \sum \frac{x_i \cdot y_i}{\sigma^2} \\ \sum \frac{z_i \cdot y_i}{\sigma^2} \end{pmatrix}$$

Onde: σ^2 : desvio padrão elevado ao quadrado.

Para a resolução deste sistema matricial basta calcular todos os somatórios mencionados e substituir os valores. Através dos valores de p_1 e p_2 , calcula-se os parâmetros de rede a e c.

A2 - Resultados da Regressão Linear

Corrida 1 - 71% Pb - 29% Bi (IPEN)

2 θ	d (Å)	x	z	y	x ²	z ²	x . z	x . y	z . y
29,16	3,0599	1	0	0,107	1	0	0	0,1068	0,0000
30,60	2,9191	0	4	0,117	0	16	0	0,0000	0,4694
33,08	2,7057	1	1	0,137	1	1	1	0,1366	0,1366
42,88	2,1073	1	4	0,225	1	16	4	0,2252	0,9008
51,92	1,7597	3	0	0,323	9	0	0	0,9688	0,0000
56,20	1,6354	1	9	0,374	1	81	9	0,3739	3,3651
61,62	1,5039	3	4	0,442	9	16	12	1,3264	1,7686
63,40	1,4659	4	1	0,465	16	1	4	1,8614	0,4654
64,00	1,4536	0	16	0,473	0	256	0	0,0000	7,5723
71,96	1,3111	1	16	0,582	1	256	16	0,5817	9,3078
		Σx	Σz	Σy	Σx^2	Σz^2	$\Sigma x.z$	$\Sigma x.y$	$\Sigma z.y$
		15	55	3,2453	39	643	46	5,5809	23,986

Desvio padrão $y^2 = 0,0288778$

$$\begin{vmatrix} 34,628654 & 519,429806 & 1.904,576 \\ 519,429806 & 1.350,5175 & 1.592,9181 \\ 1.904,576 & 1.592,9181 & 22.266,224 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 112,380284 \\ 193,259896 \\ 830,601063 \end{vmatrix}$$

$$p_0 = 0,0005631$$

$$p_1 = 0,1080598$$

$$p_2 = 0,2952429$$

$$a = 3,5127 \text{ \AA}$$

$$c = 5,8198 \text{ \AA}$$

Corrida 2 - 69% Pb - 31% Bi (IPEN)

2 θ	d (Å)	x	z	y	x ²	z ²	x . z	x . y	z . y
29,06	3,0702	1	0	0,106	1	0	0	0,1061	0,0000
30,48	2,9304	0	4	0,116	0	16	0	0,0000	0,4658
32,94	2,7169	1	1	0,135	1	1	1	0,1355	0,1355
42,74	2,1139	1	4	0,224	1	16	4	0,2238	0,8951
51,74	1,7654	3	0	0,321	9	0	0	0,9626	0,0000
56,04	1,6397	1	9	0,372	1	81	9	0,3719	3,3474
61,40	1,5087	3	4	0,439	9	16	12	1,3180	1,7573
62,84	1,4776	4	1	0,458	16	1	4	1,8321	0,4580
63,80	1,4577	0	16	0,471	0	256	0	0,0000	7,5298
71,78	1,3140	1	16	0,579	1	256	16	0,5792	9,2668
		Σx	Σz	Σy	Σx^2	Σz^2	$\Sigma x.z$	$\Sigma x.y$	$\Sigma z.y$
		15	55	3,2217	39	643	46	5,5291	23,856

Desvio padrão $y^2 = 0,0284772$

$$\begin{vmatrix} 35,115810 & 526,737145 & 1.931,3695 \\ 526,737145 & 1.369,5166 & 1.615,3272 \\ 1.931,3695 & 1.615,3272 & 22.579,466 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 113,133920 \\ 194,159621 \\ 837,716279 \end{vmatrix}$$

$$p_0 = 0,0004616$$

$$p_1 = 0,1069019$$

$$p_2 = 0,0294136$$

$$a = 3,5316 \text{ \AA}$$

$$c = 5,8308 \text{ \AA}$$

Corrida 3 - 67% Pb - 33% Bi (IPEN)

2 θ	d (Å)	x	z	y	x ²	z ²	x . z	x . y	z . y
29,12	3,0640	1	0	0,107	1	0	0	0,1065	0,0000
30,56	2,9229	0	4	0,117	0	16	0	0,0000	0,4682
33,02	2,7105	1	1	0,136	1	1	1	0,1361	0,1361
42,82	2,1101	1	4	0,225	1	16	4	0,2246	0,8983
51,86	1,7616	3	0	0,322	9	0	0	0,9668	0,0000
56,08	1,6386	1	9	0,372	1	81	9	0,3724	3,3520
61,52	1,5061	3	4	0,441	9	16	12	1,3226	1,7634
62,96	1,4751	4	1	0,460	16	1	4	1,8384	0,4596
63,92	1,4552	0	16	0,472	0	256	0	0,0000	7,5556
71,88	1,3124	1	16	0,581	1	256	16	0,5806	9,2898
		Σx	Σz	Σy	Σx^2	Σz^2	$\Sigma x.z$	$\Sigma x.y$	$\Sigma z.y$
		15	55	3,2323	39	643	46	5,548	23,923

Desvio padrão $y^2 = 0,0286131$

$$\begin{vmatrix} 34,949036 & 524,235543 & 1.922,197 \\ 524,235543 & 1.363,0124 & 1.607,6557 \\ 1.922,197 & 1.607,6557 & 22.472,23 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 112,964292 \\ 193,897242 \\ 836,088226 \end{vmatrix}$$

$$p_0 = 0,0004043$$

$$p_1 = 0,1073135$$

$$p_2 = 0,0294936$$

$$a = 3,5249 \text{ Å}$$

$$c = 5,8229 \text{ Å}$$

Corrida 1 - 71% Pb - 29% Bi (Labin)

2 θ	d (Å)	x	z	y	x ²	z ²	x . z	x . y	z . y
29,46	3,0294	1	0	0,1090	1	0	0	0,1090	0,0000
30,84	2,8970	0	4	0,1192	0	16	0	0,0000	0,4766
33,32	2,6868	1	1	0,1385	1	1	1	0,1385	0,1385
43,14	2,0952	1	4	0,2278	1	16	4	0,2278	0,9112
52,16	1,7521	3	0	0,3257	9	0	0	0,9772	0,0000
56,42	1,6295	1	9	0,3766	1	81	9	0,3766	3,3894
61,86	1,4986	3	4	0,4453	9	16	12	1,3358	1,7810
63,28	1,4684	4	1	0,4638	16	1	4	1,8552	0,4638
64,22	1,4491	0	16	0,4762	0	256	0	0,0000	7,6191
72,18	1,3077	1	16	0,5848	1	256	16	0,5848	9,3569
80,40	1,1934	4	9	0,7022	16	81	36	2,8086	6,3195
		Σx	Σz	Σy	Σx^2	Σz^2	$\Sigma x.z$	$\Sigma x.y$	$\Sigma z.y$
		19	64	3,969	55	724	82	8,4135	30,456

Desvio padrão $y^2 = 0,0388155$

$$\begin{vmatrix} 25,762925 & 489,495570 & 1.648,8272 \\ 489,495570 & 1.416,9609 & 2.112,5598 \\ 1.648,8272 & 2.112,5598 & 18.652,358 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 102,252852 \\ 216,756444 \\ 784,637122 \end{vmatrix}$$

$$p_0 = -0,000082$$

$$p_1 = 0,1086137$$

$$p_2 = 0,0297721$$

$$a = 3,5037 \text{ Å}$$

$$c = 5,7956 \text{ Å}$$

Corrida 2 - 69% Pb - 31% Bi (Labin)

2 θ	d (Å)	x	z	y	x ²	z ²	x . z	x . y	z . y
29,48	3,0274	1	0	0,1091	1	0	0	0,1091	0,0000
30,82	2,8988	0	4	0,1190	0	16	0	0,0000	0,4760
33,28	2,6899	1	1	0,1382	1	1	1	0,1382	0,1382
43,12	2,0961	1	4	0,2276	1	16	4	0,2276	0,9104
52,10	1,7540	3	0	0,3250	9	0	0	0,9751	0,0000
56,38	1,6306	1	9	0,3761	1	81	9	0,3761	3,3850
61,90	1,4978	3	4	0,4458	9	16	12	1,3373	1,7831
63,24	1,4692	4	1	0,4633	16	1	4	1,8531	0,4633
64,18	1,4499	0	16	0,4757	0	256	0	0,0000	7,6106
72,14	1,3083	1	16	0,5842	1	256	16	0,5842	9,3480
80,36	1,1939	4	9	0,7016	16	81	36	2,8063	6,3142
		Σx	Σz	Σy	Σx^2	Σz^2	$\Sigma x.z$	$\Sigma x.y$	$\Sigma z.y$
		19	64	3,9656	55	724	82	8,4071	30,429

Desvio padrão $y^2 = 0,0387597$

$$\begin{vmatrix} 25,800004 & 490,200081 & 1.651,2003 \\ 490,200081 & 1.419,0002 & 2.115,6004 \\ 1.651,2003 & 2.115,6004 & 18.679,203 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 102,312479 \\ 216,903694 \\ 785,063472 \end{vmatrix}$$

$$p_0 = -0,000064$$

$$p_1 = 0,108537$$

$$p_2 = 0,0297416$$

$$a = 3,5049 \text{ Å}$$

$$c = 5,7985 \text{ Å}$$

Corrida 3 - 67% Pb - 33% Bi (Labin)

2 θ	d (Å)	x	z	y	x ²	z ²	x . z	x . y	z . y
29,38	3,0375	1	0	0,1084	1	0	0	0,1084	0,0000
30,80	2,9006	0	4	0,1189	0	16	0	0,0000	0,4754
33,26	2,6915	1	1	0,1380	1	1	1	0,1380	0,1380
43,10	2,0971	1	4	0,2274	1	16	4	0,2274	0,9096
52,10	1,7540	3	0	0,3250	9	0	0	0,9751	0,0000
56,36	1,6310	1	9	0,3759	1	81	9	0,3759	3,3831
61,80	1,4999	3	4	0,4445	9	16	12	1,3334	1,7779
63,26	1,4688	4	1	0,4635	16	1	4	1,8541	0,4635
64,18	1,4499	0	16	0,4757	0	256	0	0,0000	7,6106
72,12	1,3086	1	16	0,5840	1	256	16	0,5840	9,3435
80,34	1,1941	4	9	0,7013	16	81	36	2,8052	6,3116
		Σx	Σz	Σy	Σx^2	Σz^2	$\Sigma x.z$	$\Sigma x.y$	$\Sigma z.y$
		19	64	3,9626	55	724	82	8,4015	30,413

Desvio padrão $y^2 = 0,0387663$

$$\begin{vmatrix} 25,795592 & 490,116256 & 1.650,9179 \\ 490,116256 & 1.418,7576 & 2.115,2386 \\ 1.650,9179 & 2.115,2386 & 18.676,009 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 102,216358 \\ 216,722846 \\ 784,530533 \end{vmatrix}$$

$$p_0 = 0,0000266$$

$$p_1 = 0,10843$$

$$p_2 = 0,0297243$$

$$a = 3,5067 \text{ Å}$$

$$c = 5,8002 \text{ Å}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BRASIL ESCOLA. Sítio da Internet. Disponível em: <www.brasilecola.com/quimica/formas-obtencao-energia.htm>. Acesso em: 05 de jul. 2013;
- [2] WORLD ENERGY COUNCIL. Sítio da Internet. Documento: “2010 Survey of Energy Resources”. Disponível em: <http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2012/09/ser_2010_report_1.pdf>. Acesso em: 05 de jul. 2013;
- [3] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Safety-of-Plants/Three-Mile-Island-accident/#.UipxpBahCOM>>. Acesso em: 6 de jul. 2013;
- [4] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Safety-of-Plants/Chernobyl-Accident/>>. Acesso em: 6 de jul. 2013;
- [5] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Safety-of-Plants/Fukushima-Accident-2011/>>. Acesso em: 6 de jul. 2013;
- [6] INTER PRESS SERVICE. Sítio da Internet. Agência de notícias. Disponível em: <<http://www.ips.org/ipsbrasil.net/nota.php?idnews=8857>>. Acesso em: 10 de jul. 2013;
- [7] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Safety-of-Plants/Safety-of-Nuclear-Power-Reactors/>>. Acesso em: 12 de jul. 2013;
- [8] LOS ANGELES TIMES. Sítio da Internet. Disponível em: <http://latimesblogs.latimes.com/world_now/2012/09/in-wake-of-fukushima-disaster-japan-to-end-nuclear-power-by-2030s.html>. Acesso em: 12 de jul. 2013;

- [9] VOROPAI, N.I.; MARCHENKO, O.V.; STENNIKOV, V.A. Problems Of Regional Energy Provision In The Energy Strategy Of Russia To 2030 And Prospects For Low-Capacity Nuclear Power Plant Development. **Atomic Energy**, Vol. 111, n. 5, 2012, p 328-335;
- [10] WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Safety-of-Plants/Nuclear-Power-Plants-and-Earthquakes/>>. Acesso em: 12 de jul. 2013;
- [11] SMART ENERGY UNIVERSE. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.smartenergyuniverse.com/alternative-energy/7322-fourth-generation-nuclear-power>>. Acesso em: 12 de jul. 2013;
- [12] ELENO, L.T.F. **Diagrama de fases do sistema ternário Pb-Bi-Po (chumbo-bismuto-polônio) através de cálculos ab-initio**. São Paulo, IFUSP, 2012. Proposta de Projeto apresentada à FAPESP para a obtenção do título de Pós-Doutorado;
- [13] COTTENIER, S.; PETRILLI, H.M.; SCHÖN, C.G. “**Diffusion and Ternary Phase Formation of Polonium in Lead-Bismuth Coolant for Nuclear Fission Reactors**”. Research Proposal: CNPq/FWO 490472/2011-7, São Paulo/Louvain, 2011;
- [14] SEIDEL, A. **Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry: Metabolism and Toxicology of Polonium and it's Removal from the Body**. Vol. 1. 8ª edição. Editora Springer, 1990. ISBN: 978-3540936169;
- [15] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.iaea.org/Publications/Factsheets/English/polonium210.html>>. Acesso em: 15 jul. 2013;

- [16] TOSHINSKII, G.I.; KOMLEV, O.G.; MARTYNOV, P.N.; RUSANOV, A.E.; STEPANOV, V.S.; KLIMOV, N.N.; DEDUL, A.V.; BOLVANCHIKOV, S.N. Lead-Bismuth Cooled Fast Reactor For Regional Power Generation. **Atomic Energy**, Vol. 111, n. 5, 2012, p. 361-365;
- [17] BEZNOSOV, A.V.; BOKOVA, T.A.; MOLODTSOV, A.A.; Characteristic Features Of Emergency Heat Removal In Reactors With Lead-Bismuth and Lead Coolants. **Atomic Energy**, Vol. 101, n. 6, 2006, p. 908-911;
- [18] BEZNOSOV, A.V.; PINAEV, S.S.; MURAV'EV, E.V. Application Of Lead And Lead-Bismuth In The Heat-Removal Systems Of Tokamak Reactors. **Atomic Energy**, Vol. 98, n. 2, 2005, p. 103-109;
- [19] PANKRATOV, D.V.; EFFIMOV, E.I.; TOSHINSKII, G.I.; RYABAYA, L.D. Analysis Of The Polonium Hazard In Nuclear Power Systems With Lead-Bismuth Coolant. **Atomic Energy**, Vol. 97, n. 2, 2004, p 559-563;
- [20] NUCLEAR ENERGY AGENCY. ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Handbook On Lead-Bismuth Eutetic Alloy And Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics And Technologies**. OECD, 2007. ISBN 978-92-64-99002-9;
- [21] TABELA PERIÓDICA COMPLETA. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.tabelaperiodicacompleta.com>>. Acesso em: 25 jul. 2013;
- [22] WACŁAWEK, W.; WACŁAWEK, M. "Marie Skłodowska-Curie And Her Contributions To Chemistry, Radiochemistry And Radiotherapy". Springer: **Anal Bioanal Chem**, 400, 2011, p 1567–1575;
- [23] FÍSICA MODERNA UFRGS. "A Descoberta da Radioatividade". Sítio da Internet. Disponível em: <www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod06/m_s02.html>. Acesso em: 25 de jul. 2013;

- [24] LE, M.H. "Polonium 210, Exposed". **Journal of Medical Toxicology**. Vol. 3, n. 2, 2007, p. 82-84;
- [25] RHINES, F.N. **Phase Diagrams in Metallurgy**: Their Development and Application. Editora McGraw-Hill Book Company, 1956, p. 1-77;
- [26] ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8ª edição. Editora Oxford University Press, 2006, p. 175-193. ISBN 9780198700722;
- [27] ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, INC. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/333514/lead-Pb>>. Acesso em: 25 jul. 2013;
- [28] WEBELEMENTS: THE PERIODIC TABLE ON THE WEB. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.webelements.com/lead/>>. Acesso em: 25 de jul. 2013;
- [29] HABASHI, F. (Editor). **Handbook of Extractive Metallurgy**. Vol. II. Editora Wiley-VCH, 1997, p. 581-639. ISBN 3-527-28792-2;
- [30] NORDBERG, G. (Editor); FOWLER, B. (Editor); FRIBERG, L. (Editor). **Handbook On The Toxicology Of Metals**. 3ª edição. Editora Academic Press, 2007, p. 599-643. ISBN 978-0-12-369413-3;
- [31] WEBELEMENTS: THE PERIODIC TABLE ON THE WEB. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.webelements.com/bismuth/>>. Acesso em: 25 de jul. 2013;
- [32] ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, INC. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/67065/bismuth-Bi>>. Acesso em: 25 jul. 2013;

- [33] HABASHI, F. (Editor). **Handbook of Extractive Metallurgy**. Vol. II. Editora Wiley-VCH, 1997, p. 845-868. ISBN 3-527-28792-2;
- [34] NORDBERG, G. (Editor); FOWLER, B. (Editor); FRIBERG, L. (Editor). **Handbook On The Toxicology Of Metals**. 3ª edição. Editora Academic Press, 2007, p. 433-443. ISBN 978-0-12-369413-3;
- [35] PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Editora Hemus S.A., 2000, p. 59-63. ISBN 978-85-289-0442-0;
- [36] CALLISTER, W.D.J. **Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Interactive e. Text**. 5ª edição. Editora John Wiley & Sons, Inc., 2001, p. 31-50. ISBN 0-471-39551-X;
- [37] THE LIBRARY: CURTIS SCHUH'S BIOBIBLIOGRAPHY OF MINERALOGY. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://www.minrec.org/libdetail.asp?id=404>>. Acesso em: 25 jul. 2013;
- [38] ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA, INC. Sítio da Internet. Disponível em: <<http://global.britannica.com/EBchecked/topic/78052/Auguste-Bravais>>. Acesso em: 25 jul. 2013;
- [39] ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8ª edição. Editora Oxford University Press, 2006, p. 697-699. ISBN 9780198700722;
- [40] STRICKLER, H.S.; SELTZ, H. "A Thermodynamic Study Of The Lead-Bismuth System". **Journal of the American Chemical Society**. Vol. 58, n.11, 1936, p. 2084-2093;
- [41] BRANDES, E.A. (Editor); BROOK, G.B. (Editor). **Smithells Metals Reference Book**. 7ª edição. Editora Butterworth-Heinemann, 1992, Cap. 11, p. 139. ISBN 0-7506-3624-6;

- [42] EVETTS, J.E.; WADE, J.M.A. "Superconducting Properties And The Phase Diagrams Of The Pb-Bi And Pb-In Alloy". **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. Vol. 31, 1970, p. 973-982;
- [43] ROY, P.; ORR, R.L.; HULTGREN, R. "The Thermodynamics Of Bismuth-Lead Alloys". **The Journal of Physical Chemistry**. Vol. 64, 1960, p. 1034-1037;
- [44] LUKAS, H.L. "The Bi-Pb (Bismuth-Lead) System". **Bulletin of Alloy Phase Diagram**. Vol. 1, n. 2, 1980, p. 67-70;
- [45] GOKCEN, N.A. "The Bi-Pb (Bismuth-Lead) System". **Journal of Phase Equilibria**. Vol. 13, n. 1, 1992, p. 21-32;
- [46] BAKER, H. (Editor). **ASM Metals Handbook: Alloy Phase Diagrams**. Vol. 3, Section 2, p. 103.;
- [47] Li, N.; ZHANG, J. "Review Of The Studies On Fundamental Issues In LBE Corrosion". **Journal of Nuclear Materials**. n. 373, 2008, p. 351-377;
- [48] LEE, H.M.; YOON, S.W. "A Thermodynamic Study Of Phase Equilibria In The Sn-Bi-Pb Solder System". **Calphad**. Vol. 22, n.2, 1998, p.167-178;
- [49] SOLOMON, D.; JONES, W.M. "An X-Ray Investigation Of The Lead-Bismuth And The Tin-Bismuth Alloys". **Philosophical Magazine Series 7**. Vol. 11, 1931, p.1090-1103;
- [50] NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **International Critical Tables Of Numerical Data, Physics, Chemistry And Technology**. 1ª edição. Editora McGraw-Hill Book Company, 1927, Vol. II, p. 414;

- [51] MURAKAMI, M.; HUANG, H.C.W.; ANGILELLO, J.; GILBERT, B.L. "Thermal stability of Pb alloy Josephson junction electrode materials. VII. Concentration range of single ϵ -phase PbBi films used in counterelectrodes". **Journal of Applied Physics**. V. 54, n.2, 1983, p. 738- 742;
- [52] RASMUSSEN, S.E.; LUNDTOFT, B. "Crystal Data For Pb_7Bi_3 , A Superconducting ϵ -Phase In The Pb-Bi System". **Powder Diffraction**. Vol. 2, n.1, 1987, p. 28;
- [53] AGARWAL, R.; SAMUI, P. "Enthalpy Increment And Heat Capacity Of Pb_3Bi ". **Journal of Alloys and Compounds**. n. 508, 2010, p. 333-337;
- [54] CULLITY, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2ª edição. Editora Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. ISBN 0-201-01174-3;
- [55] PADILHA, A.F.; AMBROZIO, F.F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. 1ª edição. Editora Hemus., 2004. p. 45-75. ISBN 8528905160;
- [56] AGARWAL, R.; SAMUI, P.; JAT, R.A.; SINGH, Z.; SEN, B.K. "Calorimetric investigation of Pb-Bi System". **Journal of Alloys and Compounds**. n. 490, 2010, p. 150-154;
- [57] FULTZ, B.; HOWE, J.M. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 3ª edição. Editora Springer, 2008. p. 1-59. ISBN 978-3-540-73885-5;
- [58] HELENE, O.A.M.; VANIN, V.R. **Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental**. 1ª edição. Editora Edgard Blücher Ltda., 1981. p. 72-74. ISBN 8521200064;

ANEXOS

8.1 Ficha Cristalográfica: Fase Hexagonal Chumbo-Bismuto

Card Information

Names: Bismuth Lead
Formula: Pb_7Bi_3
PDF Number: 39-1087
Quality: star
Subfiles: inorganic alloy

Cell and Symmetry Information

System:	hexagonal	Space Group:	P63/mmc (no. 194)
a:	3.5058	c:	5.7959
Density (Dx):	11.170	Z:	0.2

Instrument Information

Radiation:	CuK α 1	Wavelength:	1.540598
Instrument(d):	Guinier	Standard:	Si
Instrument(l):	densitometer	I type:	unknown

Literature References

General: Rasmussen, S., Lundtoft, B. *Powder Diffraction* **2** 28 (1987)

Peak Data

PeakList

h	k	l	d	I
1	0	0	3.0354	82
0	0	2	2.8988	76
1	0	1	2.6895	96
1	0	2	2.0966	39
1	1	0	1.7528	100
1	0	3	1.6304	39
2	0	0	1.5181	42
1	1	2	1.5001	96
2	0	1	1.4686	92
0	0	4	1.4496	35
2	0	2	1.3448	42
1	0	4	1.3073	39
2	0	3	1.1934	53