



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



WALLACE FRANCO DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO DE  
TUNGSTÊNIO (W) USANDO ELEMENTOS INFILTRANTES NÍQUEL (Ni) E  
COBRE (Cu) PARA ESTUDO DA BLINDAGEM DA RADIAÇÃO GAMA**

Campo Grande- MS

2019



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



WALLACE FRANCO DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO DE  
TUNGSTÊNIO (W) USANDO ELEMENTOS INFILTRANTES NÍQUEL (Ni) E  
COBRE (Cu) PARA ESTUDO DA BLINDAGEM DA RADIAÇÃO GAMA**

**Orientador:** Prof. Dr. Armando Cirilo de Souza

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela UFMS. (Área de concentração: Novos materiais).

Campo Grande- MS

2019



WALLACE FRANCO DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO COMPÓSITO DE  
TUNGSTÊNIO (W) USANDO ELEMENTOS INFILTRANTES NÍQUEL (Ni) E  
COBRE (Cu) PARA ESTUDO DA BLINDAGEM DA RADIAÇÃO GAMA**

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Armando Cirilo de Souza  
UEMS

---

Prof. Dr. Flávio Aristone  
UFMS

---

Prof. Dr. Luis Gallego Martinez  
IPEN/USP

Campo Grande, 29 de outubro de 2019



## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, minha mãe Dóris, por ter toda a paciência e acreditar no meu potencial, me ajudando em todas as necessidades, principalmente o suporte financeiro. Agradeço ao meu irmão Wesley, pois eu sei que a ajuda que minha mãe me ofereceu só foi possível com o apoio financeiro dele. Ambos possibilitaram uma estrutura básica para que eu pudesse realizar o projeto, de forma que não precisei me preocupar por não trabalhar durante o mestrado.

Agradeço ao meu orientador Armando Cirilo, pois foi ele quem me auxiliou e me guiou por todo o projeto. Agradeço não só como orientador, mas também como pessoa, pois fez o possível e o impossível para que eu não desistisse. Sempre arrumando um jeito para que o trabalho fosse produzido, e por fim finalizado. Gratidão é pouco pelo o que eu tenho a expressar.

Agradeço ao Luis Gallego e Flávio Aristone, pela contribuição que fizeram neste trabalho, dando opiniões e sugestões com intuito de melhorar o trabalho final. Ao professor Flávio sou humildemente grato pela disponibilidade de tempo que cedeu para revisar o trabalho, assim enriquecendo o trabalho final.

Agradeço aos meus amigos Igor Oliveira e Tatiane Okuyama, pois cederam o seu tempo apenas para me motivar, e me acompanharam por vários dias, com intuito de maximizar meu rendimento para escrita da dissertação.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior) pelo apoio financeiro, mesmo que breve, contribuiu e motivou continuidade do projeto. E agradeço também à UFMS pelo incentivo aos estudos, que permitiram a realização deste trabalho.



## RESUMO

Os compósitos de tungstênio-cobre-níquel são empregados como atenuadores de radiação gama, devido à alta densidade do tungstênio, cujo valor é aproximadamente 19,3 g/cm<sup>3</sup>. A literatura mostra que quanto maior a densidade de um material, maior é o coeficiente de atenuação da radiação gama ( $\mu$ ) em baixa energia. A produção da liga proposta é realizada utilizando a técnica da metalurgia do pó (PM), buscando aumentar a densidade do compósito pela difusão e fusão dos elementos infiltrantes. O objetivo deste trabalho é realizar o processamento e a caracterização de um novo compósito de tungstênio (W) usando elementos infiltrantes níquel (Ni) e cobre (Cu) para estudo da blindagem da radiação gama. O desenvolvimento deste trabalho foi realizado com o processamento das amostras W4Ni3Cu e W8Ni3Cu. Os números 4 e 3 da primeira amostra, e 8 e 3 da segunda, indicam, respectivamente, o valor da porcentagem em massa de níquel e cobre no compósito. Para as duas amostras foram colocados 89% de tungstênio, e os 11% restantes divididos nas proporções indicadas. Para a primeira amostra a relação é de 4:3, ou seja, 6,28% de níquel e 4,71% de cobre, respectivamente. Para a segunda amostra a relação é 8:3, que resulta diretamente em 8% de níquel e 3% de cobre. As amostras foram compactadas em uma prensa a 5 ton/cm<sup>2</sup>, e sinterizadas usando patamar de 1 hora para cada temperatura de teste: 1200°C, 1250°C e 1300°C. As caracterizações das amostras foram realizadas pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Termogravimetria (TG), Difractometria de Raios X (DRX) e medidas do coeficiente de atenuação da radiação gama usando uma fonte de Cobalto-60 (Co-60). As análises do MEV mostraram um aumento da densidade em função da temperatura na ordem de 1200°C. Para temperaturas superiores observou-se um decréscimo da densidade atribuído ao desordenamento das partículas durante o processo de prensagem seguida de sinterização. Com a análise do TG observou-se uma oxidação em torno de 400°C até 900°C para as amostras precursoras de Ni-Cu. Com a análise da DRX foram



identificadas algumas fases formadas como  $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$  e  $\text{WO}_2$ . A liga  $\text{W}_4\text{Ni}_3\text{Cu}$ , sinterizada a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , apresentou a maior densidade de massa, igual a  $11634 \pm 121\text{ kg/m}^3$  e, conseqüentemente, o maior coeficiente de atenuação,  $7,39 \times 10^{-3} \pm 0,09 \cdot 10^{-3}\text{ kg/m}^2$ .

**Palavras-chave:** Sinterização, Metalurgia do pó, seção de choque, densificação.



## ABSTRACT

Tungsten-copper-nickel compounds are used as attenuators of gamma radiation due to the high density of tungsten, whose value is approximately  $19.3 \text{ g/cm}^3$ . The literature shows the higher the density of a material, the higher or lower energy gamma radiation attenuation coefficient ( $\mu$ ). The proposed alloy production is performed using the powder metallurgy (PM) technique, seeking to increase the density of the compound by diffusion and fusion of the infiltrated elements. The aim of this work is to make or process and characterize a new tungsten (W) compound using nickel (Ni) and copper (Cu) infiltration elements for gamma radiation blindness study. The development of this work was performed with the processing of W4Ni3Cu and W8Ni3Cu. The numbers 4 and 3 of the first sample, and 8 and 3 of the second sample, respectively show the value of the nickel and copper mass without composition. For two dimensions, 89% tungsten and 11% were divided into the indicated proportions. For the first 4:3 ratio sample, ie 6.28% nickel and 4.71% copper respectively. For the second ratio sample is 8:3, which directly results in 8% nickel and 3% copper. As the samples were compacted in a 5 ton /  $\text{cm}^2$  press, and sintered using 1 hour for each test temperature:  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$  and  $1300^\circ\text{C}$ . As sample characterizations were performed by Scanning Electron Microscopy analyzes. (SEM), Thermogravimetry (TG), X-ray Difrometry (XRD) and gamma variation attenuation coefficients using a cobalt-60 (Co-60) source. As SEM statistics, it is possible to increase the temperature by  $1200^\circ\text{C}$ . For maximum maximum temperatures, a decrease in the density attributed to section clutter during the pressing process followed by sintering. With an analysis of TG, an oxidation of around  $400^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$  can be obtained for Ni-Cu precursor samples. With an XRD analysis, some phases formed as Ni<sub>17</sub>W<sub>3</sub> and WO<sub>2</sub> were identified. A W4Ni3Cu alloy, sintered at  $1200^\circ\text{C}$ , has a higher mass density, equal to  $11634 \pm 121 \text{ kg/m}^3$  and, therefore, the highest attenuation coefficient,  $7.39 \times 10^{-3} \pm 0.09 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ .



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do sistema de compactação isostática realizada pelo topo para os pós metálicos. Fonte: Adaptado de CHIAVERINI, 1992. ....	27
Figura 2 - Inchamento durante o processo de sinterização de partículas de cobre. Fonte: SILVA; JÚNIOR, 1998. ....	30
Figura 3 - Diagrama de fases de Cu-Ni com relação a temperatura submetida dos elementos e porcentagem em peso de níquel. Fonte: CALLISTER, 2002. ....	34
Figura 4 - Diagrama de fases de W-Ni com relação a temperatura submetida dos elementos e porcentagem em peso de tungstênio. Fonte: BAKER, OKAMOTO, 1992. ....	36
Figura 5 – Representação da estrutura cristalina para (a) cúbica de corpo centrado, (b) cúbica de face centrada, e (c) hexagonal compacta. Fonte: Imagens Adaptadas, CALLISTER, 2002. ....	37
Figura 6 - Ilustração do espectrômetro de raios X. Fonte: RODRIGUES, 2005. ....	38
Figura 7 - Representação esquemática da difusão: (a) por lacuna e (b) intersticial. Fonte: Adaptado, CALLISTER, 2002. ....	40
Figura 8 - Regiões com predominância de cada tipo de interação da radiação com a matéria. Fonte: adaptado OKUNO, YOSHIMURA, 2010. ....	42
Figura 9 - Seção de choque para os elementos C, O e Ca, em relação à energia incidida. Fonte: Yoshimura, 2009. ....	43
Figura 10 - Representação esquemática do efeito fotoelétrico. Fonte: Adaptado OKUNO, YOSHIMURA, 2010. ....	45
Figura 11 - Representação do espalhamento Compton. Fonte: Adaptado: OKUNO, YOSHIMURA, 2010. ....	47



Figura 12 - Representação da produção e aniquilação de pares. Fonte: Adaptado OKUNO, YOSHIMURA, 2010.....	48
Figura 13 – Imagens apresentam as amostras compactadas: a) amostra 1 e b) para a amostra 2. ....	55
Figura 14 – Imagens das amostras: a) amostra 1 e b) para a amostra 2 sinterizadas a 1200°C .....	56
Figura 15 – Imagens das amostras: a) amostra 1 e b) para a amostra 2 sinterizadas a 1250°C .....	57
Figura 16 – Imagens das amostras: a) amostra 1 e b) para a amostra 2 sinterizadas a 1300°C .....	57
Figura 17 – Difratoograma de raios X característicos para o pó precursor de cobre .....	59
Figura 18 – Difratoograma de raios X característicos para o pó precursor de níquel. ....	59
Figura 19 – Difratoograma de raios X característicos para o pó precursor de tungstênio.....	60
Figura 20 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 verde, ou sem sinterização. ....	61
Figura 21 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 sinterizada a 1200°C.....	62
Figura 22 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 sinterizada a 1250°C.....	63
Figura 23 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 sinterizada a 1300°C .....	64



Figura 24 – Curva de decomposição térmica para o pó 1Ni1Cu obtida pela análise de TG. ....	65
Figura 25 – Curva de decomposição térmica para o pó 4Ni3Cu obtido pela análise de TG. ....	66
Figura 26 – Imagens da micrografia dos pós precursores: a) tungstênio, b) cobre e c) níquel.....	67
Figura 27 – Micrografia da amostra 1: a) x250, e b) x2000. ....	68
Figura 28 - Micrografia da amostra 1: a) x250, e b) x2000. ....	68
Figura 29 – Micrografia da amostra 1: a) x250, e b) x2000; e amostra 2: c) x250, e d) x2000, sinterizadas a 1200°C.....	69
Figura 30 - Micrografia da amostra 1: a) x250, e b) x2000; e da amostra 2: c) x250, e d) x2000, sinterizados a 1250°C. ....	71
Figura 31 - Micrografia da amostra 1: a) x250, e b) x2000; e da amostra 2: c) x250, e d) x2000, sinterizados a 1300°C. ....	72
Figura 32 – Comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e a amostra 1 S.S.....	73
Figura 33 – Comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e amostra 1 sinterizada a 1200°C. ....	74
Figura 34 – Comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e amostra 1 sinterizada a 1250°C. ....	75
Figura 35 – Dados comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e amostra 1 sinterizada a 1300°C.....	76
Figura 36 – Comparativo da atenuação da radiação gama para o conjunto dos resultados W, amostra 1 S.S., 1200°C, 1250°C e 1300°C.....	77



Figura 37 – Densidade da amostra  $W_4Ni_3Cu$  em função da Temperatura de sinterização ..... 78



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados obtidos a partir da equação 5 para coeficiente de atenuação linear e de massa da amostra 1.....	51
---	----



## LISTA DE ABREVIÇÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

Amostra 1 - W4Ni3Cu

Amostra 2 - W8Ni3Cu

RMB – Reator Multipropósito Brasileiro

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

CFC – Cúbica de Face Centrada

CCC – Cúbica de Corpo Centrado

HC – Hexagonal Compacto

L – Região líquida

$\alpha$  – Região sólida

$J$  – Fluxo difusional

$dC$  – Diferencial de concentração

$dx$  – Diferencial da distância

D – Coeficiente de difusão

$D_o$  – Constante pré-exponencial

$C_x$  – Concentração na posição  $x$

$C_o$  – Concentração no ponto inicial

$C_s$  – Concentração constante na superfície do sólido

$Q_d$  – Energia de ativação para a difusão

R – Constante dos gases

T – Temperatura absoluta

$I$  – Intensidade dos fótons de entrada



$I_o$  – Intensidade de fótons que saem

$x$  – Caminho ótico

$\mu$  – Coeficiente de atenuação

MEV – Espectroscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

S.S. – Sem sinterizar

$n$  – Número de onda inteira

$\lambda$  – Comprimento de onda

$d_{hkl}$  – Distância interplanar

$\theta$  – Ângulo



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
<b>Metalurgia do pó.....</b>	<b>25</b>
<b>Mistura dos pós.....</b>	<b>25</b>
<b>Compactação.....</b>	<b>26</b>
<b>Sinterização .....</b>	<b>27</b>
<b>Sinterização na Fase Sólida .....</b>	<b>28</b>
<b>Sinterização na Fase Líquida .....</b>	<b>29</b>
<b>Materiais compósitos.....</b>	<b>30</b>
<b>Tungstênio .....</b>	<b>31</b>
<b>Cobre-Níquel-Tungstênio .....</b>	<b>32</b>
<b>Transformações de fases .....</b>	<b>33</b>
<b>Diagrama de fase binária.....</b>	<b>34</b>
<b>Estruturas cristalinas.....</b>	<b>36</b>
<b>Imperfeições e discordâncias .....</b>	<b>37</b>
<b>Difração de Raios X.....</b>	<b>38</b>
<b>Termogravimetria (TG).....</b>	<b>39</b>



<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b> .....	<b>39</b>
<b>Difusão</b> .....	<b>39</b>
<b>Interação da radiação com a matéria</b> .....	<b>41</b>
<b>Efeito fotoelétrico</b> .....	<b>44</b>
<b>Efeito Compton ou Espalhamento Compton</b> .....	<b>45</b>
<b>Produção e Aniquilação de Pares</b> .....	<b>47</b>
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>50</b>
<b>Objetivo geral</b> .....	<b>50</b>
<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>50</b>
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>51</b>
<b>Obtenção e mistura dos pós W-Ni-Cu</b> .....	<b>51</b>
<b>Compactação dos pós W-Ni-Cu</b> .....	<b>52</b>
<b>Sinterização dos compactos W-Ni-Cu</b> .....	<b>52</b>
<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>53</b>
<b>Análise Termogravimétrica</b> .....	<b>53</b>
<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>53</b>
<b>Medidas da atenuação da radiação gama</b> .....	<b>54</b>
<b>5. RESULTADO E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
<b>Sinterização das amostras</b> .....	<b>55</b>



<b>5.1. Medidas de caracterização.....</b>	<b>58</b>
<b>Difração de raios x (DRX) .....</b>	<b>58</b>
<b>Análise termogravimétrica (TG).....</b>	<b>64</b>
<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>66</b>
<b>5.2. Coeficiente de atenuação da radiação gama.....</b>	<b>72</b>
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>80</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>



## **1. INTRODUÇÃO**

No ano de 2008 iniciou-se a implementação do projeto RMB - Reator Multipropósito Brasileiro, que teve o contrato firmado de continuidade na execução dos trabalhos em 2017, pelos então presidentes do Brasil, Michel Temer e da Argentina, Mauricio Macri. O projeto RMB está sob coordenação da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC), como co-executora do Amazônia Azul Tecnologias de Defesa (AMAZUL), e a Fundação Pátria, encarregada pela contratação da empresa argentina INVAP. O investimento estimado para o projeto foi de U\$ 500 milhões, cujo montante será diluído até o ano de 2022. Estima-se 20 anos para o retorno do investimento, e 50 anos de vida útil do RMB [1-3].

O Reator Nuclear terá potência máxima de trabalho de 30 MW, e será baseado em outro (reator), o Reator Nuclear OPAL, de 20 MW construído pela INVAP na Austrália. A instalação do projeto será construída na cidade de Iperó – São Paulo, distante 125 km da cidade de São Paulo. A Marinha cedeu 200 mil metros quadrados de área, e o governo de São Paulo fará aquisição dos outros 800 mil m<sup>2</sup> para a construção do RMB [4,5].

O RMB dará estrutura fundamental para o desenvolvimento das atividades nucleares, inclusive para a autonomia da produção de radioisótopos, como em aplicações na área da saúde, indústria e agricultura. A maior parte de produção de radioisótopos é centrada no Molibdênio-99 (Mo-99), visto que a partir do decaimento desse elemento obtém-se o Tecnécio-99 metaestável (Tc-99m), que é o radiofármaco mais empregado na medicina para exames médicos por causa da sua maior sensibilidade na produção de imagens. Tais diagnósticos são utilizados em diversas patologias, como por exemplo, tumores e disfunções de órgãos e sistemas que compõem o corpo [1-3].



Cerca de 2 milhões de procedimentos de diagnóstico médico com o tecnécio são registrados no Brasil anualmente, gerando R\$ 48 milhões de gastos com a importação dos radioisótopos, a fim atender a demanda atual. O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) é responsável por importar os radioisótopos e processá-los, para em seguida fazer a distribuição nas clínicas brasileiras. Os radioisótopos são importados da África do Sul, do Canadá e da Argentina, com o valor aproximado de para cada curie (Ci) de molibdênio chegando a custar em torno de U\$ 400,00 a U\$ 500,00 [4,6].

A produção dos radioisótopos será realizada no reator RMB em Iperó – SP, e o processamento no IPEN em São Paulo – SP, por esse motivo é necessário realizar o deslocamento do elemento radioativo. O transporte de materiais radioativos deve cumprir as Normas da CNEN, que definem os regulamentos nacionais para a segurança dos transportes de produtos perigosos. São elas as Normas CNEN-NE-5.01, CNEN-NE-5.04 e CNEN-NE-5.05. A Norma CNEN-NE-5.01 especifica quais são os requisitos de radioproteção e segurança que devem ser realizados a fim de garantir um nível de controle para a possível exposição de radiações ionizantes em pessoas, bens e ambiente. A Norma CNEN-NE-5.04 define o rastreamento obrigatório dos veículos com carga radioativa. A Norma CNEN-NE-5.05 estabelece requisitos em relação a ensaios e testes para segurança do transporte de materiais radioativos, definindo especificações dos materiais embalados e volumes que são utilizados no transporte. As Normas são de suma importância, uma vez que a exposição à radiação ionizante é nociva a todos seres biológicos. A depender da quantidade de radiação absorvida, as células do corpo podem morrer e sofrer mutações em seu DNA, trazendo risco de câncer e conseqüentemente de vida [7].

A Norma CNEN-NE-5.05 define as capacidades mínimas que um embalado deve conter para transportar materiais radioativos, sendo elas: a resistência mecânica, baixo coeficiente térmico de expansão, resistência a altas temperaturas



e atenuação da radiação emitida pelos elementos radioativos. Para atenuação da radiação gama existem parâmetros fundamentais relacionados à absorção da radiação, tais como: o número atômico efetivo, densidade da nuvem de elétrons, o caminho médio livre e, principalmente, o coeficiente de atenuação em massa. Qualquer material pode atenuar a radiação gama, desde que sua espessura seja de tamanho suficiente para absorver a radiação. Em geral, materiais metálicos possuem as melhores propriedades para atenuar a radiação, se comparados com os polímeros e cerâmicos, devido às suas altas densidades eletrônicas, necessitando assim espessura menor [8].

Para a obtenção de embalados com as propriedades exigidas, é necessário realizar estudos de novos materiais que possam ser utilizados como matéria prima na produção dos recipientes de contenção de radiação. No passado, o chumbo era o principal material usado em equipamentos de proteção de radiação. Porém, com aplicação limitada por causa da sua baixa temperatura de fusão ( $327,5^{\circ}\text{C}$ ) e elevada toxicidade, o tungstênio é o material que está substituindo o chumbo nessas aplicações [9].

Com os avanços da metalurgia do pó, o elemento tungstênio (W), de difícil processamento, devido a sua elevada temperatura de fusão ( $3324^{\circ}\text{C}$ ), passou a ser produzido como compósito. Os compósitos de matriz de tungstênio possuem, em média, 90% da concentração em massa de tungstênio, enquanto os precursores geralmente são Ferro (Fe), Níquel (Ni), Cobre (Cu) e Molibdênio (Mo). Os compósitos de tungstênio, quando sinterizados a baixas temperaturas, possuem propriedades semelhantes à do tungstênio, tais como: alta densidade ( $19,25\text{ g/cm}^3$ ), moderada dureza, boa ductilidade, alta resistência mecânica, boa resistência a corrosão, moderada condutividade térmica e elétrica, e conseqüentemente podem ser utilizados para blindagem da atenuação gama [10-12].



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Esta revisão bibliográfica é um compilado sobre os processos de produção de peças metálicas a partir da técnica de metalurgia do pó, com objetivo de dar uma visão geral sobre os processos envolvidos e como os elementos utilizados neste trabalho comportam-se a cada etapa. Este capítulo aborda brevemente quais propriedades físicas dos materiais que influenciam na atenuação da radiação gama, e como estas propriedades modificam-se em materiais que são produzidos pelo processo de fabricação da metalurgia do pó.

### **Metalurgia do pó**

Há vários processos de fabricação de peças, como usinagem, retificação, soldagem, metalurgia e outras. A metalurgia do pó é um processo metalúrgico utilizado nas indústrias para produção de peças com formas complexas, onde elas são produzidas a partir de pós metálicos ou não-metálicos. Durante o processamento, os elementos aquecidos não chegam a entrar totalmente em estado líquido, apenas parcialmente. Com a mistura de diferentes pós de metais na formação de um novo material, é possível manter as, ou algumas, propriedades físicas de cada elemento, obtendo assim um novo material com propriedades físico-químicas de interesse. As etapas principais da metalurgia do pó são a mistura, a compactação e a sinterização [13, 14].

### **Mistura dos pós**

O tratamento do pó consiste em misturar dois ou mais elementos entre si, com o objetivo de aumentar a área de contato entre eles. A uniformidade, e os tamanhos das partículas, geram propriedades consistentes em toda região da peça. Quanto menor forem as partículas de reforço, maior será a segregação sobre as partículas maiores. Alguns parâmetros durante o processo das misturas podem



resultar em maior eficiência do processo, como por exemplo, o pó a ser misturado ocupa entre 50% a 60% do volume do misturador, e o tempo de mistura na área totaliza de 5 a 30 minutos [15].

Os compósitos de tungstênio possuem alta densidade, porém a solubilidade entre o tungstênio e elementos como o cobre é desprezível. A falta de miscibilidade entre os elementos infiltrantes com o elemento matriz dificulta o processo de sinterização, mas o tamanho reduzido das partículas e a boa homogeneização da microestrutura resultam na fabricação dos compósitos de W-Ni-Cu com densidades próximas a densidade do tungstênio, cujo valor é de  $19,3 \text{ g/cm}^3$  [16].

## **Compactação**

Após o trabalho de mistura dos pós, o que define a forma final da amostra é o processo de compactação do pó. A compactação ocorre na maioria das vezes ao injetar pressão sobre um molde que possua o pó misturado, atribuindo dessa forma características geométricas desejadas. Para o compactado verde, o resultado final é obtido sem passar pelo processo de sinterização. Os compósitos com partículas de matriz metálicas (MMPC) formam um grupo para o qual as características microestruturais dos materiais resultantes são definidas principalmente pela concentração dominante na estrutura. Alguns elementos são de difícil fabricação pelo método convencional de metalurgia, pois neste processo o elemento precisa estar em estado líquido antes de ser despejado sobre o molde, porém alguns elementos como tungstênio, molibdênio, nióbio e tântalo possuem a temperatura de fusão acima de  $2400^\circ\text{C}$ . O método alternativo para produção de peças com estas características é a técnica de metalurgia do pó [17].

Os pós compactados a frio (temperatura ambiente), em geral são realizados sob alta pressão, e possuem vantagens com relação ao processo de compactação a quente, como melhor uniformidade das partículas, melhor precisão da dimensão



da peça e maior resistência a ruptura. A compactação isostática gera distribuição das partículas de forma não uniforme ao longo da direção de prensagem, pois as partículas mais próximas da base possuem menor concentração de elemento em relação às partículas mais próximas da punção. A figura 1 ilustra a compactação do pó [18].

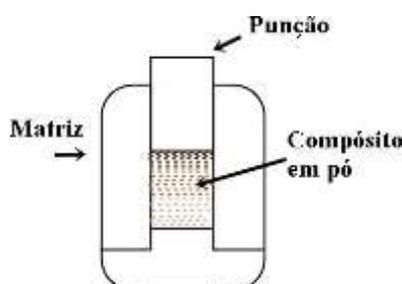


Figura 1 - Ilustração do sistema de compactação isostática realizada pelo topo para os pós metálicos. Fonte: Adaptado de CHIAVERINI, 1992.

A temperatura de sinterização para os compostos de W-Cu é superior a 2000 °C. Porém, com o método de alta pressão, onde a compactação dos pós é realizada sobre pressão de 200 até 663 MPa, obtêm-se compactos verdes com altas densidades, variando entre 60% e 80% da densidade teórica. Em consequência da melhor densificação pelo processo de compactação realizado a alta pressão, a temperatura de sinterização pode ser reduzida para temperaturas inferiores a 1550 °C, assim os compostos processados dessa forma são mais densos e o consumo de energia realizado para o processo de sinterização é reduzido [19].

## Sinterização

Depois do processo de compactação dos pós metálicos, a última etapa é a sinterização. Esse é o processo pelo qual o compactado verde é aquecido a altas temperaturas, mas sempre mantendo-o abaixo do valor de fusão, tipicamente entre



$\frac{2}{3}$  a  $\frac{3}{4}$  da temperatura de fusão. No final do processo ocorre a consolidação dos pós metálicos, e com isso se obtém as particularidades finais da liga. As características dos pós metálicos que são sinterizados, tais como os tamanhos das partículas, a homogeneidade final, a porosidade obtida, e a resistência mecânica, dependem dos parâmetros de sinterização, quais sejam: temperatura final, tempo de sinterização, e atmosfera protetora do processo. Por conta dessas 3 condições envolvidas no processo, o estudo de sinterização é complexo e requer um amplo conhecimento sobre o assunto para realizar a técnica e analisar os resultados obtidos. A sinterização pode ocorrer tanto na fase sólida quanto na líquida. Durante o processo ocorre a diminuição da energia livre superficial, assim o transporte de massa aumenta. Essa difusão resulta em maior rigidez do material, devido ao crescimento da área de contato entre as partículas vizinhas, e também ocorre o aumento em sua densificação, pois aumenta o fator de empacotamento do material [20, 21].

### **Sinterização na Fase Sólida**

A sinterização de fase sólida ocorre devido ao deslocamento das partículas em direção as porosidades, de modo a preenchê-las. No entanto, o aquecimento fornecido não é suficiente para ocasionar mudança de fase sólida para líquida nas partículas. O aquecimento durante o processo gera a diminuição das energias superficiais livres, de modo a facilitar o transporte de matéria. Quando os componentes estão em contato entre si, pode ocorrer a formação de uma geometria chamada “pescoço”, que é uma região de união de dois ou mais elementos [13, 22].

Com o aumento da difusão devido ao aumento de energia térmica, ocorre a migração das partículas com “pescoço” para regiões com menor concentração. Com o preenchimento das porosidades, o processo de sinterização resulta em maior densificação e empacotamento do material [22].



### **Sinterização na Fase Líquida**

A sinterização na fase líquida acarreta melhores propriedades mecânicas e de densificação em relação à sinterização de fase sólida. Tal fato ocorre porque a sinterização realizada até a temperatura de fusão de um dos elementos faz com que ocorra a transformação deste de sólido para líquido, ocasionando maior preenchimento das porosidades, devido ao maior fluxo de difusão que acontece nesse estado. As partículas líquidas possuem menor energia de ativação e menos barreira de deslocamento [13, 20, 23].

As partículas derretidas “molham” as partículas sólidas, e se deslocam para a região com menor estado de energia, ou seja, os contornos de grãos ou pequenos poros. Depois do líquido se espalhar, as partículas se reorganizam por toda a região, isso acarreta a maior densificação e por consequência remoção parcial ou completa dos poros. Dependendo do ângulo de contato formado entre as partículas, a densificação do compósito ou ligas, podem ser melhoradas. Quanto maior o ângulo, mais “inchada” a liga, e quanto menor o ângulo, maior a densificação obtida no processo final. Na figura 2 é possível ver como as partículas se comportam após o “inchamento” durante o processo de sinterização. Pode-se observar a aglomeração das partículas de forma a criar vacâncias e, conseqüentemente, maior porosidade no material [20, 23].

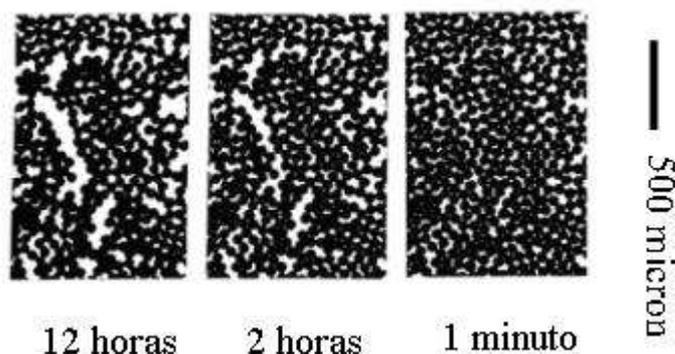


Figura 2 - Inchamento durante o processo de sinterização de partículas de cobre. Fonte: SILVA; JÚNIOR, 1998.

As partículas líquidas situadas nos contornos de grãos geram uma força capilar capaz de unir e compactar melhor as partículas sólidas. A força capilar final está intimamente ligada ao ângulo de contato entre as partículas, ao tamanho da partícula molhada, e à quantidade de partículas em estado líquido. Para alcançar melhores propriedades é preciso compreender como cada um desses parâmetros impactam, a fim de aperfeiçoar a performance dos pós compactados e sinterizados [20, 23].

A temperatura de sinterização está associada à densificação do composto, logo, há maior densificação para compostos de tungstênio-cobre sinterizados acima de 1200 °C. No entanto, a densidade real aproxima-se da teórica para concentrações de Cu entre 20 a 40% da massa [24].

### **Materiais compósitos**

Compósitos são materiais multifásicos destinados a obter novas combinações de propriedades a partir de cada elemento presente. O material com maior concentração em massa é chamado de matriz. As propriedades predominantes do compósito são, por consequência, similares as propriedades do



elemento matriz, enquanto as fases secundárias são chamadas de dispersas. Os materiais compósitos são classificados quanto ao tipo de reforço, sendo eles: partículas, fibras ou estruturas. Os compósitos de matrizes metálicas (MMC) são amplamente estudados, por conta das propriedades físicas que os metais possuem, como, por exemplo, terem alta tensão de escoamento; serem bons condutores elétricos e térmicos; terem altas densidades; e serem relativamente de fácil usinabilidade [25, 26].

### **Tungstênio**

O tungstênio é obtido na natureza em forma de tungstato, volfrimita ( $\text{FeWO}_4$ ) ou scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), sendo que entre 75 a 80% do tungstênio é obtido a partir da oxidação-redução desses elementos. Os maiores depósitos de tungstênio no Brasil encontram-se no Rio Grande do Norte e na Paraíba, e representam 1% da reserva global. O tungstênio está entre os elementos mais abundantes na superfície terrestre, ocupando a 18ª posição. Esse metal é considerado um material refratário, e dentre todos os metais é o que possui o maior ponto de fusão, correspondendo a 3422 °C. Os compósitos de tungstênio possuem alta densidade, característica atribuída ao fato de que a densidade do tungstênio é de 19300 kg/m<sup>3</sup>. É um valor bastante elevado, mesmo quando comparado a outros elementos, como o chumbo, cuja densidade equivale a 11340 kg/m<sup>3</sup>. O tungstênio também possui elevada resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, resistência a desgaste, e ótima dureza [27-29].

Pelas propriedades que o tungstênio apresenta, algumas das aplicações para o elemento são: dissipadores de calor; filamentos de lâmpadas; e ferramentas de usinagens. A alta densidade de um elemento, associada com seu alto número atômico (Z), são características relevantes para blindagem de radiações de altas energias, como por exemplo, a radiação gama. O chumbo é um excelente atenuador



de radiação gama, porém, por ser tóxico, por possuir baixa temperatura de fusão ( $327,5^{\circ}\text{C}$ ), e por ter densidade média, a sua aplicação para proteção contra radiação se torna limitada. Utilizar o tungstênio como material para atenuar a radiação gama aumenta a amplitude de aplicação, pois as propriedades mecânicas do tungstênio são estáveis até em elevadas temperaturas, além dele possuir um baixo coeficiente térmico de expansão, e alta condutividade térmica. Assim, o tungstênio e seus compósitos parecem ser uma melhor opção a longo prazo como material para atenuação da radiação gama [27, 29, 30].

### **Cobre-Níquel-Tungstênio**

O cobre foi provavelmente o primeiro metal a ser descoberto pelo homem, há cerca de 7 mil anos. É dúctil, maleável, e fortemente utilizado na fabricação de diversos equipamentos elétricos, como cabos de conexões e geradores. Apresenta boa condutividade elétrica e térmica, e sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada [31].

Entre as principais ligas que podem ser obtidas com o cobre, estão as de cobre e níquel. O níquel é um metal com excelentes propriedades físico-químicas, como por exemplo, elevada resistência à oxidação e elevada maleabilidade metalúrgica. O níquel pode ser encontrado na natureza em forma de sulfureto. Sua estrutura cristalina é do mesmo tipo que a do cobre: CFC. Possui uma massa específica em torno de  $8908\text{ kg/m}^3$ . Apesar de apresentar algumas semelhanças com o Cu, são distintos em suas respectivas temperaturas de fusão, que valem  $1455^{\circ}\text{C}$  e  $1089^{\circ}\text{C}$  para o níquel e cobre, respectivamente [31, 32].

As solubilidades do níquel e do cobre com o tungstênio durante o processo de sinterização são distintas. Os compósitos de tungstênio-níquel são bastante utilizados, pois há boa solubilidade entre esses elementos, até o limite de 40% em massa de níquel sinterizado a  $1500^{\circ}\text{C}$ . No entanto, após o derretimento do níquel



e preenchimento dos poros, o tungstênio se satura. Por não haver mais ligações do níquel líquido com outro elemento sólido, a estrutura se distorce por fluxo viscoso, pois ele começa a ser atraído pela força da gravidade. A distorção aumenta entre os elementos por causa da diferença entre as densidades, ocasionando assim a sedimentação e segregação entre o tungstênio e o níquel [33].

Para densificar compósitos de tungstênio e níquel de modo a não ocorrer distorção da estrutura, é realizado a adição de outro elemento que seja solúvel ao níquel líquido. O cobre não possui solubilidade com o tungstênio, mas é completamente miscível ao níquel, tanto sólido quanto líquido. Os compósitos de tungstênio-cobre sinterizados em fase líquida (LPS) não são molháveis entre si. De acordo com o diagrama de fases W-Cu, não há solubilidade para todas as diferentes concentrações entre eles. A pouca solubilidade entre os elementos pode ser atribuída à diferença de estrutura cristalina, à diferença entre os raios atômicos (raio do tungstênio é 20% maior que o raio do cobre), e à diferença entre as eletronegatividades dos elementos ( $W = 2,36$  e  $Cu = 1,9$ ). Durante a sinterização do compósito, é comum ocorrer o engrossamento dos grãos, de forma que alguns defeitos podem ser gerados, como trincas e baixa densidade do material sinterizado (entre 90% a 95% da densidade teórica). O processo de LPS consome muita energia, mas com adição de elementos ativadores, como o níquel, cobalto e ferro, é possível diminuir a energia de ativação, permitindo assim obter temperaturas de sinterização mais baixas [34].

### **Transformações de fases**

A importância do estudo de fases presentes no material justifica-se no fato de que as propriedades de um elemento dependem da sua microestrutura. A microestrutura de uma ou mais fases estão associadas a suas variações de fases,



ou seja, uma função: sólido, líquido ou gasoso em relação a temperatura submetida [35].

### Diagrama de fase binária

O diagrama de fase binária representa a variação de concentração dos elementos conforme a variação da temperatura. Na figura 3 representa o diagrama de fase binário para os elementos Cu-Ni. Os quais são miscíveis entre si, atribuído a suas semelhanças como: eletronegatividade, estrutura cristalina (CFC) e de tamanho de raio atômico; o que contribui para alta solubilidade do sistema, tornando-o isomorfo. O diagrama de fase binário em sistemas isomorfo contém três região, sendo elas: líquida (L), sólida ( $\alpha$ ) e uma faixa sólida-líquida ( $L + \alpha$ ), essas regiões podem ser observadas na figura abaixo [36].

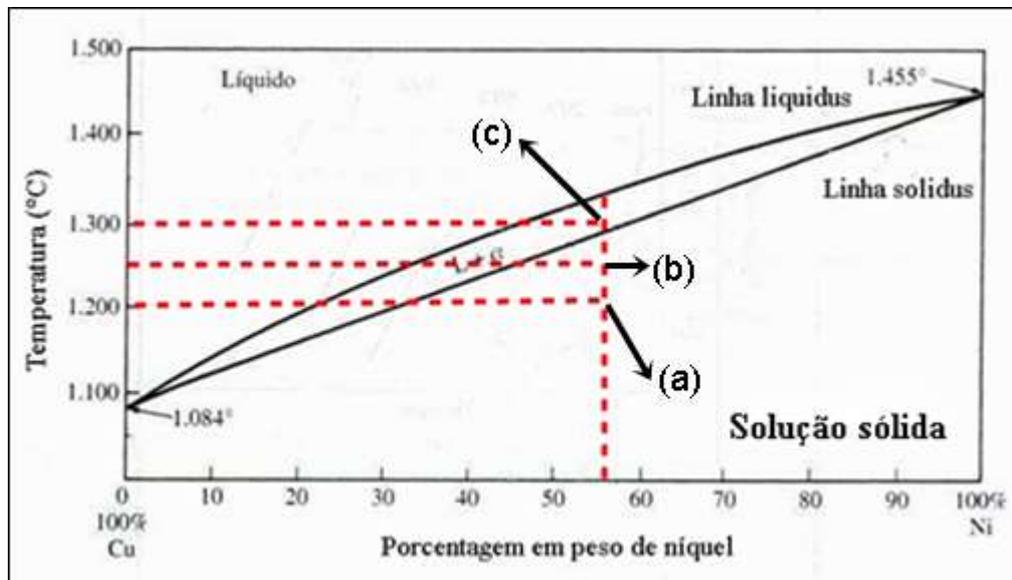


Figura 3 - Diagrama de fases de Cu-Ni com relação a temperatura submetida dos elementos e porcentagem em peso de níquel. Fonte: CALLISTER, 2002.

Na figura 3 o ponto (a) representa a concentração de 4Ni3Cu à temperatura de 1200°C, possui uma composição sólida-sólida. O ponto (b) mostra a composição para a temperatura de 1250°C, valor que não é suficiente para iniciar o processo de



fusão dos elementos. O ponto (c) mostra a composição de  $4\text{Ni}3\text{Cu}$  a  $1300^\circ\text{C}$ , observa-se que nesse ponto há uma fase binária de líquido e sólido ( $L + \alpha$ ), como um dos elementos está em fase líquida, isso na maior difusão entre os elementos ao comparar com a fase sólida do ponto (a) e (b), conforme indicado na figura [36].

O diagrama de fase para o compósito de tungstênio-níquel e cobre é complexo, pois possui 3 elementos no conjunto. Um método para auxiliar na identificação das fases para o compósito W-Ni-Cu é o diagrama de fase binários entre todos os elementos, a qual corresponde a W-Cu; W-Ni e Ni-Cu. Como não há solubilidade entre tungstênio e cobre, os diagramas de fases que auxiliam na identificação das fases presentes no compósito de W-Ni-Cu é o diagrama de W-Ni e Cu-Ni [37].

A figura 4 apresenta o diagrama de fases de Ni-W, onde é observado a solubilidade entre Ni-W, a solubilidade tem início a partir de concentrações de peso acima de 40% de tungstênio, para concentrações de tungstênio acima de 86%, a fase formada entre os elementos é  $\text{Ni-W}_2$ . Para alta concentração de tungstênio e temperaturas acima de  $1027^\circ\text{C}$  à formação de fase sólida e líquida de níquel, para as temperaturas de  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  a liga de Ni-W possui uma região binária  $L + \alpha$  [37].

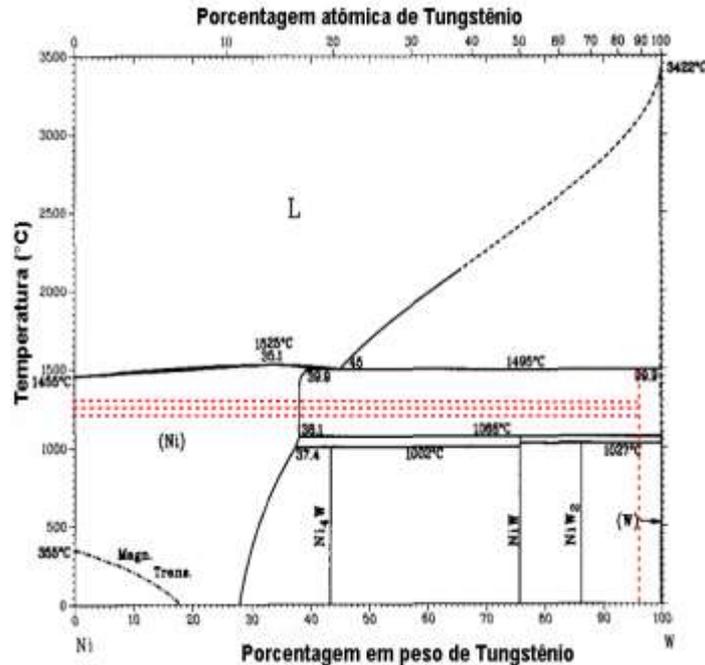


Figura 4 - Diagrama de fases de W-Ni com relação a temperatura submetida dos elementos e porcentagem em peso de tungstênio. Fonte: BAKER, OKAMOTO, 1992.

### Estruturas cristalinas

Os arranjos dos átomos definem os materiais em grupos: cristalinos, semicristalinos ou não cristalinos (amorfos). Os cristalinos são representados pela periodicidade e ordenamento geométrico da estrutura dos átomos, sendo ela, composta por células unitárias de menor volume periódico repetitivo, as mais comuns são: cúbicas de face centrada (CFC), corpo centrado (CCC), e hexagonal compacta (HC). Os semicristalinos são menos organizados e os amorfos desordenados. Os materiais monocristalinos possuem arranjos periódicos perfeitos, com apenas um grão formado. Os policristalinos, apesar de serem ordenados, apresentam vários grãos devido à diferença de direções cristalográficas [38].

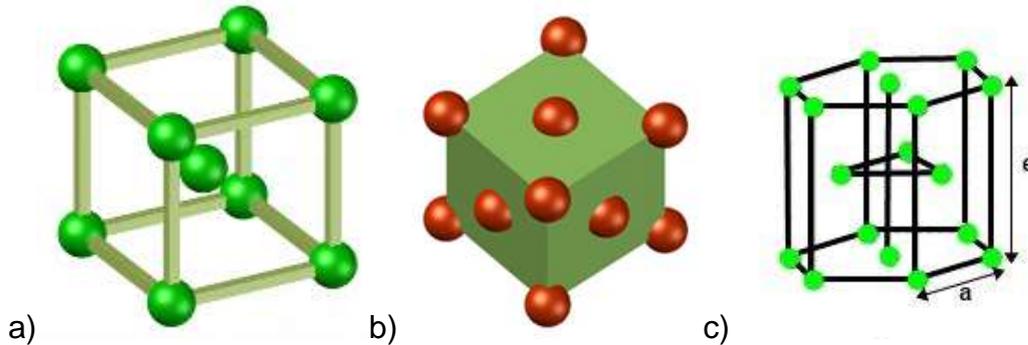


Figura 5 – Representação da estrutura cristalina para (a) cúbica de corpo centrado, (b) cúbica de face centrada, e (c) hexagonal compacta. Fonte: Imagens Adaptadas, CALLISTER, 2002.

A figura 5 exibe os tipos mais comuns de estruturas cristalinas, a figura 5a mostra uma estrutura CCC, o tungstênio possui esta estrutura, e a figura 5b exibe a estrutura CFC, alguns elementos que possui o arranjo dos átomos dessa forma são o níquel e o cobre, e na figura 5c apresenta a estrutura cristalina HC, o titânio possui essa estrutura em temperaturas inferiores a 234°C, a temperaturas acima a sua estrutura se torna CCC [34, 39].

### Imperfeições e discordâncias

As estruturas dos materiais contêm várias imperfeições, desde as em escalas atômicas até as visíveis a olho nu, tais defeitos podem ser pontuais, lineares, interfaciais ou volumétricos [40].

Os defeitos pontuais apresentam-se em formas de lacunas ou intersticiais. É dito como lacuna, os defeitos causados pela falta de um átomo em um sítio onde deveria haver um. A quantidade de lacunas sobre um material depende exponencialmente da temperatura. Os defeitos são considerados intersticiais quando impurezas ou elementos dopados no material situam-se nos interstícios dos átomos, ou substitucionais, quando um átomo de outro elemento com raio atômico similar ao do material se infiltra entre uma lacuna do material [40].



Os defeitos interfaciais são bidimensionais, sendo que para superfície externa, os contornos estão associados aos átomos que não estão ligados completamente aos átomos vizinhos, evento comum em líquidos. Outro defeito superficial é o de contorno de grão, que ocorre devido ao encontro de cristais com diferentes orientações cristalográficas. Além dos defeitos superficiais, há defeitos volumétricos, que incluem as trincas, poros e outras fases [40].

### Difração de Raios X

As ondas eletromagnéticas de raios X situam-se na faixa de comprimento (de onda) de 10 nm a  $10^{-3}$  nm. A produção desse é obtida ao fornecer dezenas de keV (volts) entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), de forma que os elétrons partem do cátodo em alta velocidade e colidem com o anodo, ocasionando a perda da energia cinética, e assim a emissão dos raios X [41, 42].

Uma das técnicas de caracterização de materiais cristalinos é a de difração de raios X (DRX), na qual o fenômeno pode ocorrer de formas construtivas ou destrutivas. Quando uma onda de ângulo  $\theta$  incide sobre um plano e a diferença entre as trajetórias forem iguais ao comprimento de uma onda inteira  $n$ , significa que há interferência construtiva [43].

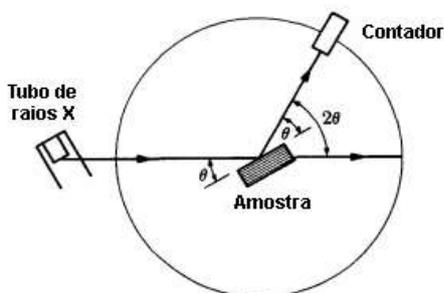


Figura 6 - Ilustração do espectrômetro de raios X. Fonte: RODRIGUES, 2005.



Conforme a *Lei de Bragg* que relaciona os espaçamentos interplanares, comprimento da onda e o ângulo do raio incidente: se a ordem de reflexão  $n$ , não for satisfeita (equação 1), a interferência será não construtiva e a intensidade do feixe difratado é muito baixa. As distâncias interplanares são calculadas através da razão do parâmetro de rede, com a raiz quadrada das somas dos quadrados do *índice de Miller* ( $h, k$  e  $l$ ) (CALLISTER, 2002).

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

### **Termogravimetria (TG)**

A técnica de TG é utilizada em análises que têm como objetivo registrar a variação da massa em relação ao tempo, ou temperatura. A Termogravimetria Dinâmica é a técnica onde a variação de temperatura ocorre de forma constante, assim como o monitoramento da massa da amostra que está em análise, e esta é técnica empregada no trabalho em questão [44].

### **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura captura imagens a partir de um feixe de elétrons que varrem a superfície amostral, o feixe é refletido, e assim a imagem é coletada. Essa técnica tem resoluções na faixa de  $10\times$  até  $300000\times$ . Os resultados das imagens obtidas possibilitam identificar: morfologia, fase, homogeneidade e tamanho das partículas [45].

### **Difusão**

A difusão é um fenômeno que ocorre a partir do transporte de partículas ou átomos. A sua principal forma dá-se com transporte do elemento de maior concentração para o de menor, ou devido ao aumento de energia (ex: temperatura)



capaz de mudar o estado de vibração da matéria, e por consequência a movimentação dos átomos [46].

Há dois modelos que representam o modo de difusão mais comum nos metais: a difusão por lacunas, representada na figura 7a e a difusão intersticial representada na figura 7b. Este ocorre devido às impurezas já existentes nos materiais ou na adição de elementos infiltrantes que se encontram nos sítios intersticiais, de forma a migrar de um interstício para outro e aquele por migração de átomos ligados de forma substitucional para lacunas [46, 47].

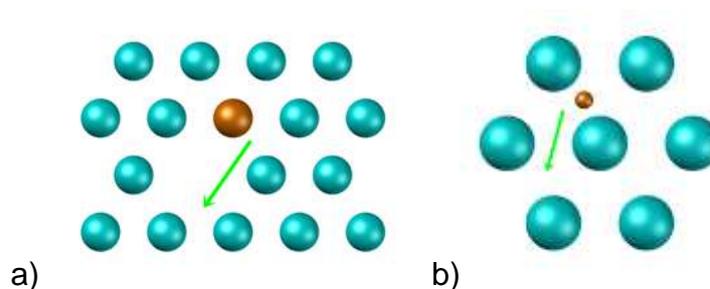


Figura 7 - Representação esquemática da difusão: (a) por lacuna e (b) intersticial. Fonte: Adaptado, CALLISTER, 2002.

O processo de difusão ocorre a uma taxa de átomos (fluxo difusional,  $J$ ) que se difunde em uma superfície em relação ao tempo, esse fluxo pode ser constante (regime estacionário), ou variar com o tempo (regime não estacionário). Para o primeiro, há um gradiente de concentração determinado através da razão entre o diferencial de concentração com o diferencial da posição. A *primeira lei de Fick* é representada na Equação 1, onde  $C$  é o diferencial de concentração,  $x$  a distância entre as concentrações e  $D$  o coeficiente de difusão [46, 47].

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2)$$

Para o regime não estacionário, no qual o gradiente de concentração varia com o tempo, a Equação 2 deixa de ser conveniente, de forma a utilizar a *segunda*



*lei de Fick*. Para resolver esta equação diferencial parcial é determinado hipóteses do comportamento físicos de forma a estabelecer equações de contorno, conforme descrito na Equação 3 [46, 47].

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \left( \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \quad (3)$$

Onde  $C_x$  representa a profundidade da concentração pela posição  $x$ ,  $C_0$  a concentração para o tempo igual a zero e  $C_s$  a concentração constante na superfície do sólido. A magnitude do coeficiente de difusão é indicativa para a taxa, pela qual os átomos se difundem. O coeficiente de difusão está relacionado com a temperatura. Essa dependência é mostrada na Equação 4 [46, 47].

$$D = D_0 \exp \exp \left( - \frac{Q_d}{RT} \right) \quad (4)$$

Onde:

$D_0$  = constante pré-exponencial independente da temperatura ( $m^2/s$ );

$Q_d$  = a energia de ativação para a difusão ( $J/mol$  ou  $eV/átomo$ );

$R$  = a constante dos gases  $8,31 J/mol.K$  ou  $8,62 \times 10^{-5} eV/átomo.K$ ;

$T$  = temperatura absoluta (K).

### **Interação da radiação com a matéria**

É a reação gerada pela resposta da passagem da energia por um meio. Dá-se o nome de ionizante quando uma radiação pode remover elétrons de átomos ou de moléculas. As partículas podem ou não interagir com o material ao passarem por ele. Os principais processos de interação da radiação com a matéria são: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção e aniquilação de pares. Cada processo tem a chance de ocorrer a interação com a matéria; e dependem da energia dos fótons incidentes, o número atômico ( $Z$ ) e a densidade do meio. Na figura 8 é possível



visualizar que para baixas energias e elevados números atômicos a predominância é do efeito fotoelétrico, para altas energias a interação majoritária é de produção e aniquilação de pares, enquanto para energias intermediárias o efeito mais provável é o Compton [48, 49].

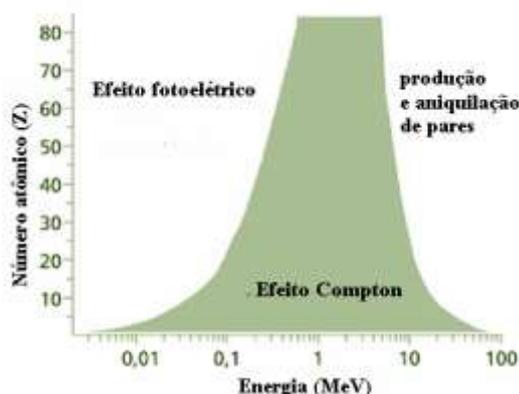


Figura 8 - Regiões com predominância de cada tipo de interação da radiação com a matéria.  
Fonte: adaptado OKUNO, YOSHIMURA, 2010.

Quando um feixe de fótons incide sobre a matéria, há probabilidade de que os fótons interajam com os átomos ou elétrons. A probabilidade de o fóton ser absorvido é expressa pelo valor da seção de choque ( $\sigma$ ). Esse processo é de suma importância nos projetos que estão relacionados a blindagem de raios X e radiação  $\gamma$ . A interação dos fótons com a matéria dá-se pelos processos de absorção (efeito fotoelétrico e produção de pares), ou de espalhamento, chamado efeito Compton [48, 50].

Um dos elementos mais utilizados para absorção de radiação é o chumbo. O chumbo é um elemento com alto número atômico ( $Z=82$ ), sendo essa característica uma das mais importante para atenuar radiação. Com base neste elemento, é possível observar os intervalos de energias e qual efeito ocorre em função da energia aplicada [51].

$$\text{Efeito fotoelétrico: } hv < 0,5 \cdot 10^6 eV$$



*Espalhamento:  $0,5 \cdot 10^6 eV < hv < 5 \cdot 10^6 eV$*

*Produção de pares:  $hv > 5 \cdot 10^6 eV$*

Outra forma de avaliar qual efeito dominante ocorre no material é relacionar a seção de choque com a energia. Conforme a figura 9, é possível visualizar variações pouco significativas de seção de choque para diversos elementos durante o efeito Compton (linhas cheias). Enquanto para o efeito fotoelétrico (símbolo preenchido) a seção de choque decresce com o aumento da energia. Já para o efeito produção de pares (símbolo vazio) a seção de choque aumenta conforme o aumento da energia a partir de um determinado intervalo de energia [48].

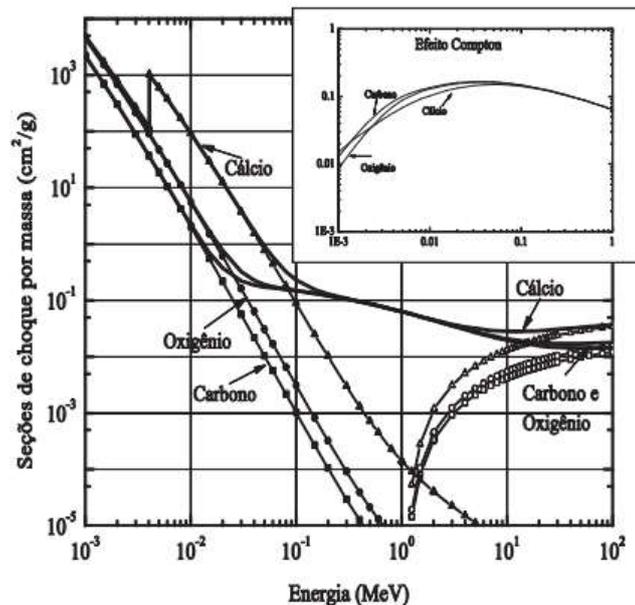


Figura 9 - Seção de choque para os elementos C, O e Ca, em relação à energia incidida. Fonte: Yoshimura, 2009.

É possível determinar a intensidade de fótons atenuada após a seção de choque da radiação incidente no material. A Lei de atenuação de Beer-Lambert relaciona a intensidade de fótons incididas com as transmitidas, no qual  $I$  é a intensidade de fótons incidida no material, e  $I_0$  é a intensidade de fótons que é transmitida (não interage com a matéria), e o  $x$  é a espessura do material (caminho



ótico que o fóton percorre sobre o material), enquanto  $\mu$  é o coeficiente de atenuação linear do material [48, 52].

$$I = I_0 e^{-x \cdot \mu} \quad (5)$$

### Efeito fotoelétrico

Ao incidir um feixe de luz sobre uma placa metálica, há possibilidade de que os átomos da placa absorvem essa energia e após a excitação dos elétrons eles possam ser emitidos para a região da superfície, esse fenômeno é chamado de efeito fotoelétrico. Para entender o efeito, Einstein propôs que a energia radiante também é quantizada, assim como Planck havia abordado na quantização da energia dos elétrons nas paredes de um corpo negro [51].

Einstein estabeleceu conceitos específicos para explicar o efeito fotoelétrico, como o estudo da luz a partir do seu caráter corpuscular. Demonstrou a existência de estados de energias quantizados para as radiações eletromagnéticas e supôs que todo fóton incidido seria absorvido pelo elétron. Assim, equacionou que a energia cinética ( $K$ ) do fotoelétron seja dada pela equação 6 [51].

$$K = h\nu - w \quad (6)$$

Sendo  $h\nu$  a energia incidente do fóton ( $E$ ), uma vez que a energia está em função da frequência,  $h$  é a constante de Planck usada em fenômenos quânticos,  $\nu$  é a frequência e  $w$  representa a energia mínima para remover o elétron da sua ligação. A figura 10 representa esquematicamente o efeito fotoelétrico, de forma que a radiação incidente (fóton) com comprimento de onda  $\lambda$  e energia  $E$ , é completamente absorvida pelo elétron situado na camada atômica mais interna, e a energia incidente é maior ou igual a energia de ligação do elétron, assim, o elétron é ejetado, que é chamado de fotoelétron [50, 51].

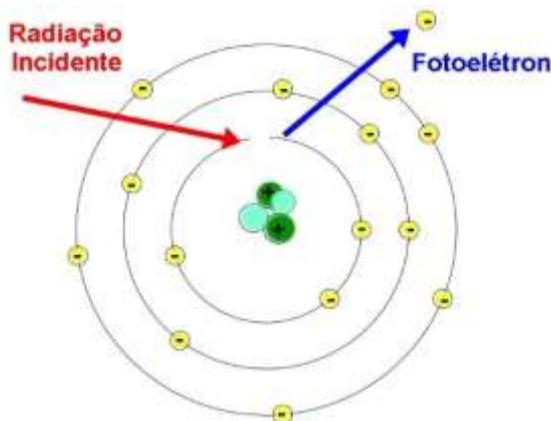


Figura 10 - Representação esquemática do efeito fotoelétrico. Fonte: Adaptado OKUNO, YOSHIMURA, 2010.

### Efeito Compton ou Espalhamento Compton

O experimento de Compton restringiu-se em incidir uma radiação com comprimento de onda  $\lambda$  e energia  $E$  sobre uma matéria; contudo, identificou que os raios espalhados com um ângulo defletido  $\theta$  possuíam comprimento de onda  $\lambda'$ , que por sua vez era maior que o comprimento de onda incidida. Isso demonstrou que não era possível compreender o fenômeno utilizando o modelo de onda eletromagnética clássica, uma vez que naquele modelo o comprimento de onda incidida e defletido eram iguais [50, 51].

Ao propor que a radiação incidente era por pacotes de ondas (fótons), possibilitou que as análises fossem feitas não somente pelo caráter de onda, mas também como de partícula. A colisão entre o fóton incidente e o elétron ocorria como duas bolas de sinucas; o resultado era a ejeção do elétron em um ângulo  $\phi$ , com energia cinética  $K$ , em um momento  $p$  associado. Enquanto a radiação espalhada poderia possuir uma energia  $E'$  de valor diferente da inicial. As equações que relacionam a energia e o momento são as: da energia relativística e a da energia total relativística, nas quais  $m_0$  é a massa de repouso. Ambas descritas abaixo [51].



$$E^2 = p^2 c^2 + m_o^2 c^4 \quad (7)$$

$$E + m_o c^2 = E' + K + m_o c^2 \quad (8)$$

A partir da conservação do momento e da energia, obteve-se a equação de Compton, que relaciona a diferença entre o comprimento de onda inicial e o defletido, na qual  $\Delta\lambda$  é o deslocamento Compton [51].

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_o c} (1 - \cos \theta) \quad (9)$$

O método para compreensão do fenômeno do aumento do comprimento de onda que foi refletida, era a partir da interpretação de que o fóton ao colidir com o elétron transfere uma parte da sua energia  $E$ ; assim o fóton espalhado possui uma energia  $E'$  menor, e conseqüentemente frequência inferior. Como a frequência e o comprimento de onda são inversamente proporcionais, há um acréscimo do comprimento de onda  $+\Delta\lambda$ . Essa abordagem resolve apenas de forma qualitativa o problema, mas a equação 9 define o valor teórico do deslocamento de Compton [51].

O efeito Compton pode ser observado esquematicamente na figura 11, a qual demonstra um feixe de fóton incidente em um material, de forma a interagir com os elétrons livres (uma vez que estão fracamente ligados ao núcleo) e que se encontram em repouso. Após a colisão uma parte da energia é transferida do fóton para o elétron, assim como seu movimento. Dado que a energia incidente do fóton é maior ou igual a energia de ligação do elétron, este é ejetado, enquanto a energia restante do fóton é espalhada em uma outra direção [50, 51].

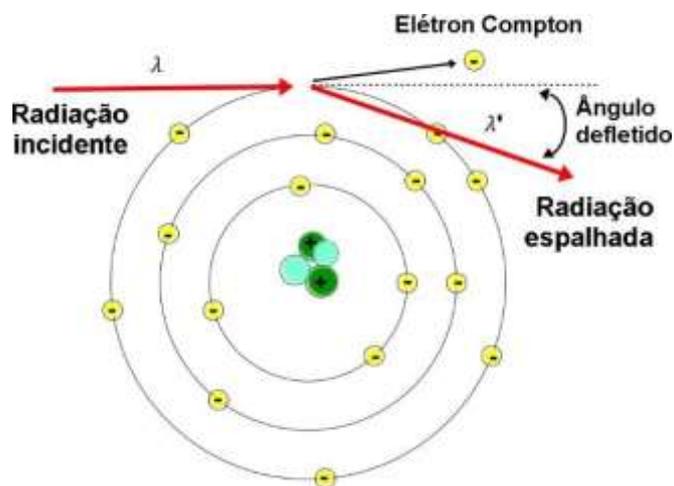


Figura 11 - Representação do espalhamento Compton. Fonte: Adaptado: OKUNO, YOSHIMURA, 2010.

### Produção e Aniquilação de Pares

Dá-se o nome de produção de pares ao processo de transformação da energia de um fóton em energia cinética e massa de repouso, através da absorção deste pelo núcleo (ao colidir), produzindo assim, um par de partícula e antipartícula. Na figura 12 é possível visualizar o processo de produção e aniquilação de pares. No qual um feixe de fótons (raios X ou  $\gamma$ ) colide com o núcleo, formando assim, duas partículas (originárias do elétron) com cargas opostas: pósitron (+) e elétron (-). Essa etapa é chamada produção de pares [50, 51].

A aniquilação de pares ocorre a partir da perda de energia do pósitron (formado na fase anterior), através da colisão com outras partículas, e combinação deste com um elétron; formando assim, o sistema conhecido como "positrônio". Esse, por sua vez, possui vida curta devido ao decaimento de fótons durante o processo e aniquilação mútua das partículas proveniente do movimento ao redor do centro de massa, que produz pares de fótons com direções opostas [50, 51].

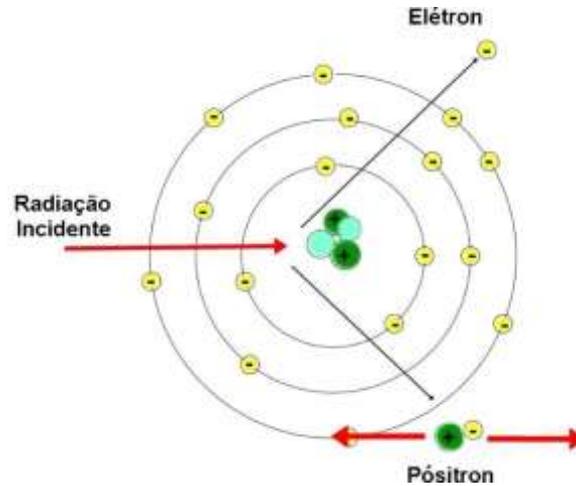


Figura 12 - Representação da produção e aniquilação de pares. Fonte: Adaptado OKUNO, YOSHIMURA, 2010.

A produção de pares requer uma energia mínima. Considerando  $E$  a energia do fóton que colide e é absorvida no núcleo,  $E_-$  a energia do elétron, e  $E_+$  a energia do pósitron, é possível equacionar a energia total relativística desse processo, no qual  $K_-$  e  $K_+$  representam a energia cinética do elétron e do pósitron, respectivamente [51].

$$hv = E_+ + E_- \quad (10)$$

$$hv = K_- + K_+ + 2m_0c^2$$

Ao desprezar a interação das partículas com a carga do núcleo considera-se que os pares estão com massa de repouso (energia cinética nula), portanto a energia mínima para criar um par é  $2m_0c^2$ , ou 1,022 MeV [51].

A aniquilação do pósitron após sua produção é certa. O fóton produzido por ela terá uma energia mínima, que pode ser calculada a partir da conservação do momento  $p$ . Considerando nulo o momento resultante entre elétron e pósitron, obtém-se a seguinte equação [51].



$$0 = p_1 + p_2 \quad (11)$$

Pelo fato de que o momento de cada partícula é igual em módulo, as frequências de onda  $\nu$  também são análogas, de modo que a conservação da energia total relativística é demonstrada abaixo [51].

$$m_0c^2 + m_0c^2 = h\nu + h\nu \quad (12)$$

$$2h\nu = 2m_0c^2$$

Dessa forma, energia do fóton, gerado pela aniquilação de pares, é de 0,51 MeV e seu comprimento de onda de  $0,024\text{\AA}$  [51].

A descoberta do raio-X introduziu o conhecimento de um novo fenômeno da natureza, a radiação ionizante. Dá-se esse nome as radiações capazes de remover elétrons de átomos ou de moléculas, independente se (a radiação) tem ou não massa de repouso. Logo, o ramo da física responsável pelo estudo da transferência de energia para o meio é a interação da radiação com a matéria, a qual compreende o caráter dual da radiação eletromagnética: onda ou partícula. [48].



### **3. OBJETIVOS**

#### **Objetivo geral**

O Brasil apresenta crescente demanda por radiofármacos utilizados nos tratamentos e diagnósticos de diversas patologias em mais de 3 milhões de pessoas por ano. Tal fato implica numa despesa na ordem de milhões de reais somente com a locação de dispositivos para o transporte desses materiais radioativos. Este trabalho tem como objetivo central a pesquisa de novos materiais que podem, eventualmente, ser usados na busca pela mitigação de tal problema. Assim, propõe-se fazer o processamento e caracterização microestrutural de um novo compósito a partir do elemento matriz tungstênio (W), somado com diferentes concentrações de cobre (Cu) e níquel (Ni), usados como elementos infiltrantes. Será feita a sinterização desses materiais em diversas temperaturas, assim como as análises das propriedades físico-químicas de blindagem da radiação gama do compósito obtido.

#### **Objetivos específicos**

Buscar-se-á realizar o processamento de um compósito de tungstênio (W) com elementos infiltrantes níquel (Ni) e cobre (Cu). Para isso, parâmetros de síntese como a temperatura e diferentes concentrações dos infiltrantes serão avaliados. Em seguida, caracterizar-se-á os diferentes compósitos utilizando técnicas auxiliares tais como: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG), Difractometria de raios X (DRX). Finalmente, determinar-se-á o coeficiente de atenuação de radiação gama dos compósitos obtidos, utilizando uma fonte emissora de Cobalto-60 (Co-60).



#### 4. METODOLOGIA

Este capítulo versa sobre as metodologias aplicadas, e está dividido em duas partes, a primeira parte apresenta a metodologia empregada para a produção do compósito de W-Ni-Cu, onde realizou-se a mistura, compactação e sinterização do compósito. A segunda parte descreve as técnicas utilizadas para a caracterização do compósito, de forma que as análises foram realizadas pelas técnicas auxiliares de DRX, TG, MEV e a curva da atenuação da radiação gama foi obtida usando uma fonte de Co-60.

##### **Obtenção e mistura dos pós W-Ni-Cu**

O compósito de tungstênio, cobre e níquel tem como base a combinação de propriedades: alta densidade do tungstênio, a moderada ductilidade atribuída a presença de cobre e a resistência à corrosão devido ao elemento infiltrante níquel. O tungstênio é considerado um metal pesado, por causa da alta densidade (19,3 g/cm<sup>3</sup>). Para produzir compósitos de tungstênio com alta densidade utiliza-se concentrações de tungstênio próximas a 90% da massa total [11].

As amostras em pó de cobre foram fornecidas pela empresa Metalpó Combustrol. As amostras de níquel foram fornecidas pela empresa Cromato Produtos Químicos. O pó de tungstênio foi importado da empresa Aldrich. Todos os pós utilizados neste trabalho, W, Cu, e Ni têm pureza nominal de 99,9%. Para obter a homogeneidade entre os elementos, eles foram misturados durante 120 minutos em um misturador satélite do modelo Tubular. Foram fabricadas duas amostras com diferentes concentrações dos precursores cobre e níquel, nominadas como 8Ni3Cu e 4Ni3Cu.

Ambas as amostras contêm 89% da massa de tungstênio, sendo os 11% restantes divididos entre os dois precursores. A amostra 8Ni3Cu indica que a massa restante é composta de 8% de níquel e 3% de cobre. Já a amostra 4Ni3Cu tem a



massa restante dividida na proporção 4 e 3, o que resulta em 6,28% e 4,72% da massa total em níquel e cobre, respectivamente, completando os 11% que faltavam somar aos 89% de tungstênio. Essas amostras são descritas neste projeto como W4Ni3Cu e W8Ni3Cu, ou amostra 1 e amostra 2, respectivamente.

Cada uma das composições apresentadas, seguindo a nomenclatura que foi definida, foram sinterizadas em três temperaturas diferentes, quais sejam: 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C [11, 53, 54]. Portanto, foram sinterizadas 6 amostras distintas. Outras duas amostras, chamadas de “verdes”, foram obtidas unicamente pela compactação, ou seja, são amostras que não foram submetidas ao processo de sinterização, e servem de referência para comparações das mudanças estruturais.

### **Compactação dos pós W-Ni-Cu**

Após a obtenção das misturas, realizou-se a compactação dos pós, com a finalidade de aumentar a densidade. Esse processo foi realizado utilizando um pastilhador como matriz de modelagem, com capacidade de 5 ton/cm<sup>2</sup>, e prensa hidráulica Marcon como equipamento compactador, com capacidade de 15 ton/cm<sup>2</sup>. As amostras foram compactadas sob pressão de 5 ton/cm<sup>2</sup> e mantidas assim durante 1 minuto, a fim de aliviar as tensões internas. As pastilhas adquiridas nesse processo são cilíndricas, com diâmetro de 12,00 mm e altura variável, que depende da quantidade de pó inserida no pastilhador. Os resultados deste trabalho foram obtidos para amostras com altura da ordem de 7 mm [54].

### **Sinterização dos compactos W-Ni-Cu**

Os processos de sinterização das amostras foram realizados no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA), no Instituto de Física (INFI) na Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS). Para tal, utilizou-se um forno resistivo modelo *RHTH 120/300/16* e atmosfera de sinterização de Argônio. A



sinterização das amostras foi realizada a três temperaturas diferentes de 1200, 1250 e 1300°C com 1 h de tempo de imersão. O processo de sinterização foi feito a uma rampa de aquecimento de 50°C/min, e sob atmosfera inerte de argônio (Ar) a uma vazão de 0,94 l/min [53]

### **Difração de raios X (DRX)**

As análises foram realizadas no *Difratômetro D2 Phaser (Bruker)*, do INQUI da UFMS. Foi utilizada como fonte de radiação a linha de emissão do cobre ( $\lambda_{Cu_{K\alpha}} = 1,5418\text{\AA}$ ). O experimento foi realizado com passo de 0,02 graus a cada 5 segundos para o intervalo compreendido entre 10° e 80°, e rotação de 15 rpm. Os parâmetros foram iguais para as amostras em pó de cobre, níquel e tungstênio [55].

### **Análise Termogravimétrica**

As análises de TG foram realizadas com o equipamento *TGA-Q50* do Instituto de Química (INQUI) da UFMS [44]. A taxa de aquecimento escolhida foi de 10°C / min, variando de 25 °C até 900 °C sob atmosfera de nitrogênio.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Obtiveram-se as micrografias das imagens através de um equipamento MEV, modelo JSM-6380 LV, pertencente ao laboratório Multiusuário de Análises de Materiais (MULTILAM), do INFI-UFMS. A tensão escolhida do feixe foi de 10 kV, sem prévia deposição de ouro por ser a amostra condutora. Imagens também foram realizadas a partir do equipamento TM300, no laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações (CLA), localizado no IPEN/USP [45]. Nesse caso, a tensão de trabalho era de 15 kV.



### **Medidas da atenuação da radiação gama**

O cálculo do coeficiente de atenuação da radiação gama foi realizado utilizando os seguintes equipamentos: Fonte emissora de cobalto (Co-60), com picos característicos em 1173 e 1332 keV; um recipiente de chumbo (castelo) contendo 7 pastilhas de Co-60 calibrada com 5  $\mu$ Ci cada; um osciloscópio modelo *GW INSTEK (GDS-2062)*; amplificador espectroscópico com fonte estabilizadora de alta tensão do modelo *TCH 1500-2E*; software programado para contagens de fótons; detector de emissão gama do modelo *2M/2 BICRON ASSEMBLED IN INDIA* de calibração feita com cobalto [56].



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos para as amostras W-Ni-Cu. As análises para a caracterização dos pós, dos compactados não sinterizados e sinterizados são abordados neste capítulo. Assim como a quantificação do coeficiente de atenuação da radiação gama, obtidos após testes, são calculados e discutidos.

### Sinterização das amostras

As amostras em pó foram pesadas, e a amostra 1 foi fabricada contendo 8.9 gramas de W, 0.628 gramas de Ni, e 0.472 gramas de Cu. A amostra 2, por sua vez, foi fabricada com 8.9 gramas de W, 0.8 gramas de Ni, e 0.3 gramas de Cu. O pó foi misturado por 120 minutos e compactado durante 1 minuto a uma pressão de 5 ton por  $\text{cm}^2$ .

Os compactados não sinterizados são chamados de amostras “verdes”. As figuras 13.a e 13.b exibem as amostras 1 e 2, respectivamente, em forma cilíndrica, que apresentam excelente homogeneidade e coloração escura, devido à maior concentração de tungstênio.

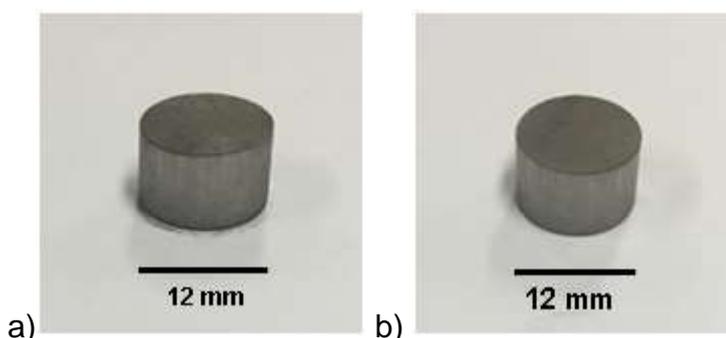


Figura 13 – Imagens apresentam as amostras compactadas: a) amostra 1 e b) para a amostra 2.



Em seguida são apresentadas as amostras que foram submetidas ao processo de sinterização. Três tipos de tratamento térmico foram obtidos para cada composição, determinados pela temperatura de sinterização. Compreendendo que a temperatura de fusão do Cu é 1089°C e do Níquel é 1455°C, as temperaturas de sinterização estudadas neste trabalho foram 1200 °C, 1250 °C e 1300 °C. O objetivo da escolha de diferentes temperaturas de sinterização é analisar qual o melhor conjunto de condições que define o melhor desempenho de bloqueio de radiação gama.

A figura 14 apresenta as imagens das amostras sinterizadas a 1200 °C. A figura 14.a exibe a amostra 1, na qual pode-se observar um tom mais escuro, que pode estar associado à oxidação do cobre. A figura 14.b apresenta a amostra 2, de tom mais claro e limpo, demonstrando baixa oxidação na superfície, atribuído à maior concentração de níquel e menor concentração de cobre [57].

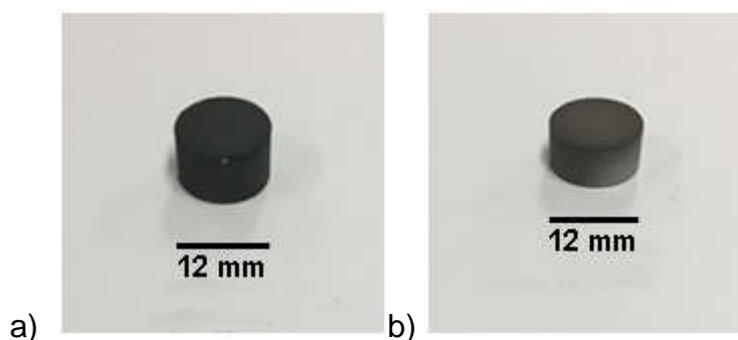


Figura 14 – Imagens das amostras: a) amostra 1 e b) para a amostra 2 sinterizadas a 1200°C

A figura 15 exibe as imagens das amostras sinterizadas a 1250°C. A figura 15.a refere-se à amostra 1 e apresenta aparência semelhante à sinterização realizada a 1200 °C. A figura 15.b exibe a amostra 2, onde é possível notar grande degradação do compactado. A amostra 2 contém maior concentração de níquel, e quando sinterizado a 1250 °C, há maior quantidades de níquel se ligando ao tungstênio formando  $Ni_{17}W_3$ . Com isso a saturação da fase líquida de Cu e Ni

acarreta a distorção da estrutura. A porosidade superficial é atribuída ao oxigênio que durante a difusão, deslocou-se da parte interna para a superfície da amostra. Por consequência houve a formação de  $WO_2$  na superfície na superfície da amostra [57].

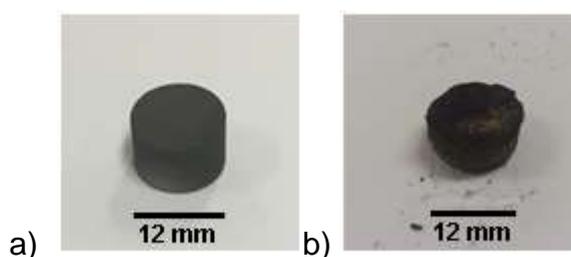


Figura 15 – Imagens das amostras: a) amostra 1 e b) para a amostra 2 sinterizadas a 1250°C

A figura 16 exhibe as imagens das amostras sinterizadas à 1300°C. A figura 16.a refere-se à amostra 1, na qual nota-se a ausência de óxidos, o que caracteriza excelente pureza e homogeneidade amostral. A figura 16.b mostra a amostra 2, a qual apresenta características semelhantes à da figura 16.a. Esse resultado pode ser explicado pela temperatura de sinterização ser próxima à de fusão do níquel, o que indica fases líquidas durante o processo de sinterização e, conseqüentemente, aumento na difusão e autodifusão dos elementos infiltrantes [36, 57].

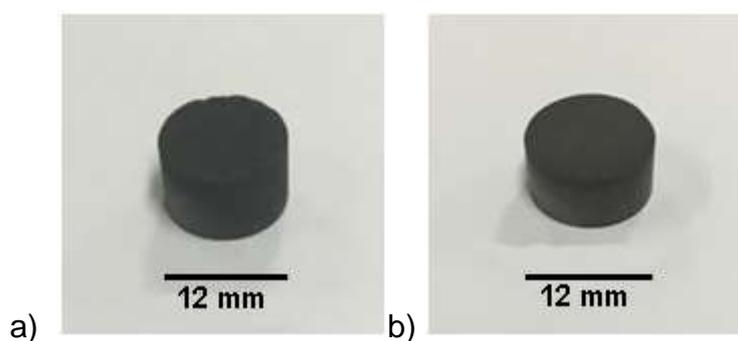


Figura 16 – Imagens das amostras: a) amostra 1 e b) para a amostra 2 sinterizadas a 1300°C



### 5.1. Medidas de caracterização

Para caracterizar as amostras foram realizadas várias técnicas e análises, inclusive medidas para identificar qual das amostras possui o melhor coeficiente de atenuação da radiação gama. Para este trabalho são apresentadas as medidas de DRX, que permite identificar a estrutura cristalina e os elementos presentes; as análises termogravimétricas obtidas pelo TG, para análise do comportamento dos elementos presentes na amostra em função da temperatura, com a finalidade de avaliar reações endotérmicas e exotérmicas; as micrografias obtidas pelo MEV permitem o estudo da morfologia, distribuição, formas e tamanhos da partículas; e as medidas da intensidade de fótons atenuadas pela amostra, que permite obter o valor do coeficiente de atenuação da radiação gama.

#### Difração de raios x (DRX)

A identificação dos elementos foi realizada utilizando o software Crystallographica Search Match. A figura 17 mostra o padrão característico de DRX para o cobre. Conforme a sensibilidade do equipamento, pode-se analisar a predominância dos picos padrões do elemento cobre, cujos índices de Miller de estruturas cúbica de face centrada (CFC) para a primeira, segunda e terceira ordens de reflexão são, respectivamente, (111), (200) e (222) [58, 59].

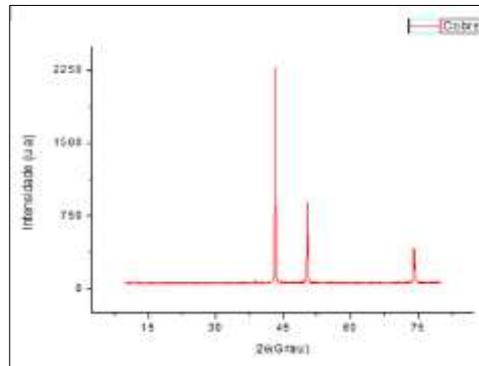


Figura 17 – Difratograma de raios X característicos para o pó precursor de cobre

Na figura 18 pode-se observar o difratograma do padrão característico para o níquel. Os picos padrões são situados na mesma região que os picos do cobre, pois ambos possuem estruturas CFC. Os índices de Miller para as ordens de reflexão são iguais os do cobre (111), (200) e (220), respectivamente [58, 60].

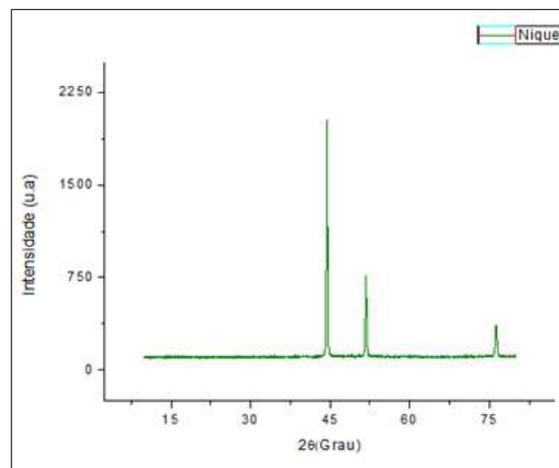


Figura 18 – Difratograma de raios X característicos para o pó precursor de níquel.

A figura 19 representa o difratograma do tungstênio com seus padrões característicos. Nesse caso a estrutura é cúbica de corpo centrado (CCC) e os



índices de Miller para a primeira, segunda e terceira ordem de reflexão são (110), (200) e (211), respectivamente [58, 61].

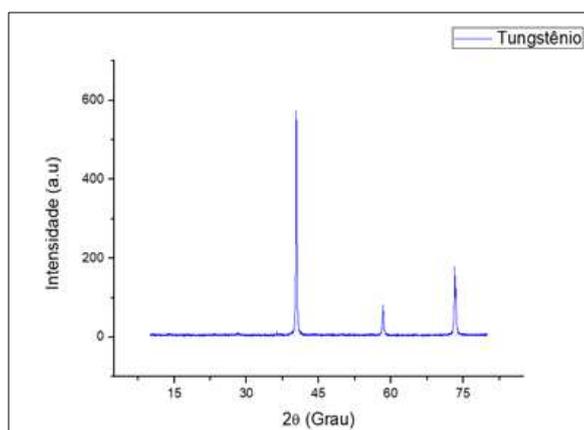


Figura 19 – Difratograma de raios X característicos para o pó precursor de tungstênio.

Após as análises de DRX para os pós precursores, foram realizadas as mesmas medidas para as amostras sinterizadas e para a amostra verde. A figura 20 exhibe os padrões de difração de raios X para a amostra 1, sem o processo de sinterização. A análise de identificação das fases determinou as posições e variações nas intensidades dos picos. Os picos são característicos de estruturas cristalinas do tipo CCC referente a fase  $\alpha$ -tungstênio e CFC referente às outras fases:  $\beta$ -cobre e  $\gamma$ -níquel [58, 60].

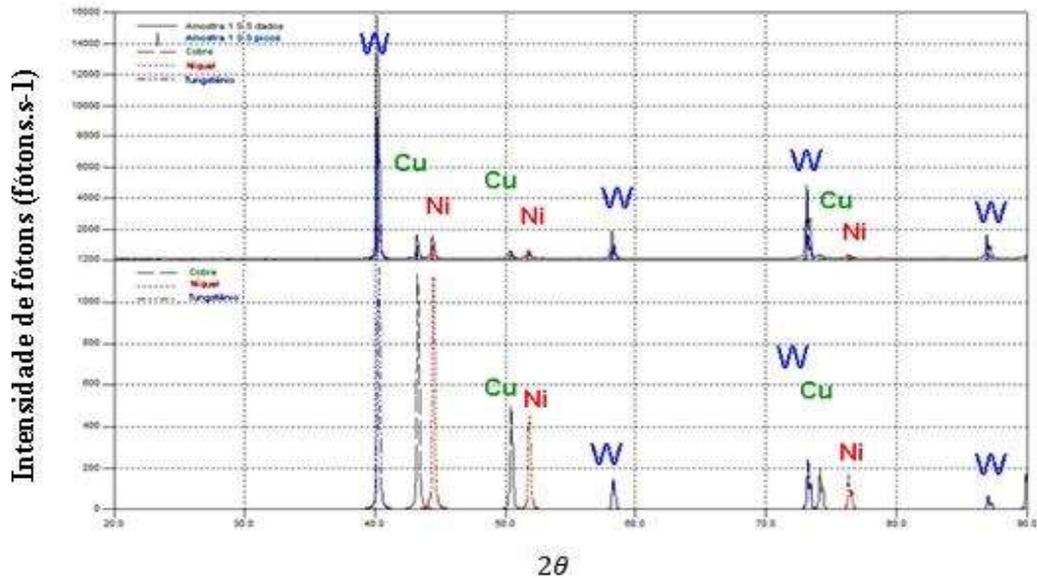


Figura 20 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 verde, ou sem sinterização.

A figura 21 exibe os padrões de difração de raios X para a amostra 1 sinterizada a 1200°C. A análise de identificação das fases determinou as posições e variações nas intensidades dos picos. Os picos são característicos de estruturas cristalinas CCC referente a fase  $\alpha$ -tungstênio (W) e as outras fases, sendo a primeira o  $\beta$ -tungstênio ( $WO_2$ ) e a segunda a fase binária ( $\alpha$ - $\gamma$ ) níquel-tungstênio [57].

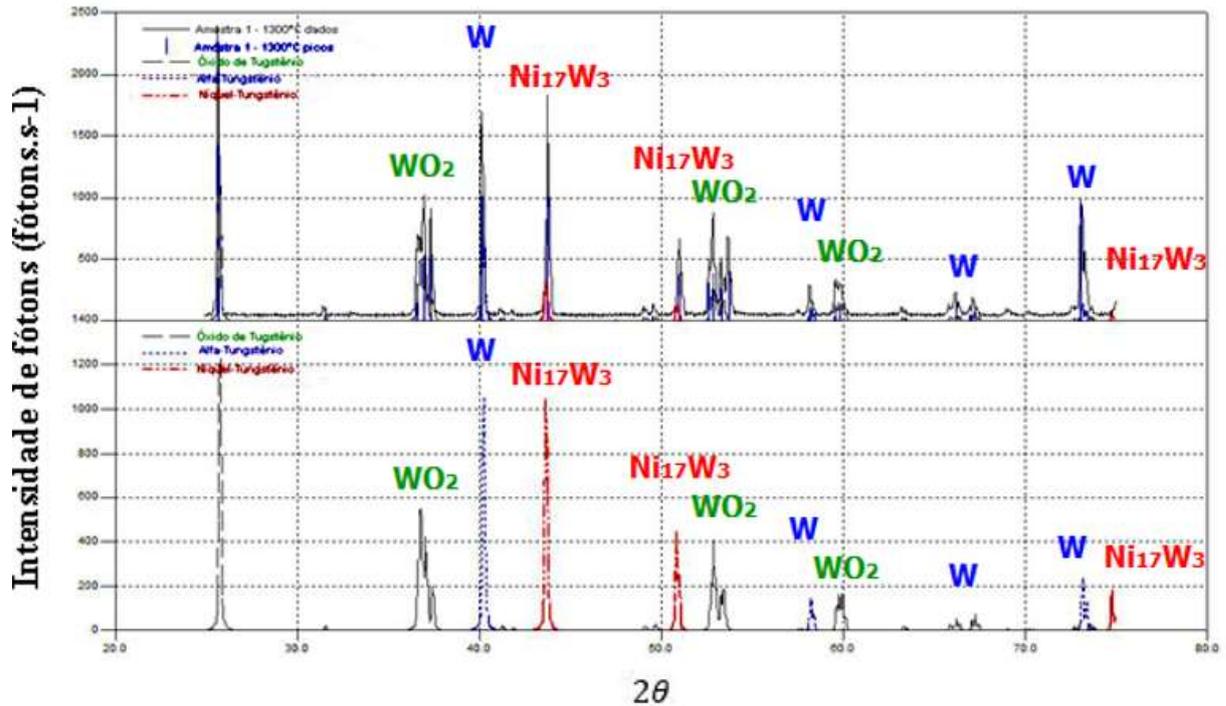


Figura 21 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 sinterizada a 1200°C.

A figura 22 exibe os padrões de difração de raios X para a amostra 1 sinterizada a 1250°C. A análise de identificação das fases demonstrou as posições e variações nas intensidades dos picos. Os picos são característicos de estruturas cristalinas do tipo CCC, que representa a fase  $\beta$ -tungstênio ( $WO_2$ ). As outras fases binárias também ficam evidenciadas, sendo a primeira ( $\beta$ - $\alpha$ ) do tungstênio (W), e a segunda ( $\gamma$ - $\alpha$ ) do níquel-tungstênio [57].

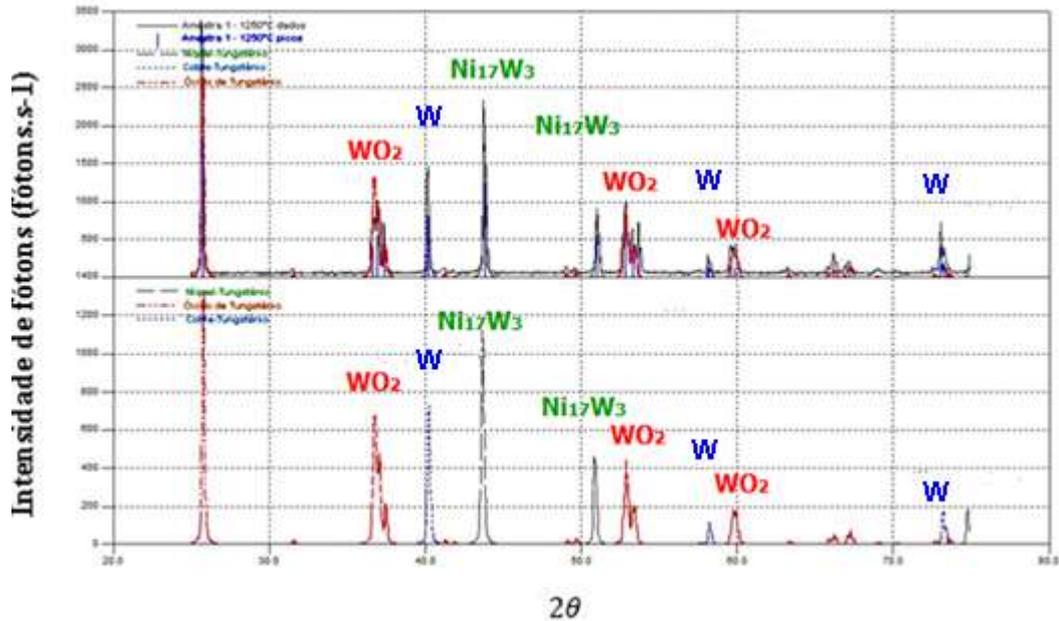


Figura 22 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 sinterizada a 1250°C.

A figura 23 exibe os padrões de difração de raios X para a amostra 1 sinterizada a 1300°C. A análise de identificação das fases demonstrou as posições e variações nas intensidades dos picos. Os picos são característicos de estruturas cristalinas CCC referente ao óxido de tungstênio ( $\text{WO}_2$ ) e outras fases, sendo a primeira  $\alpha$ -tungstênio (W) e a segunda ( $\gamma$ - $\alpha$ ) níquel-tungstênio ( $\text{Ni}_{17}\text{W}_3$ ), que é uma estrutura CFC [57].

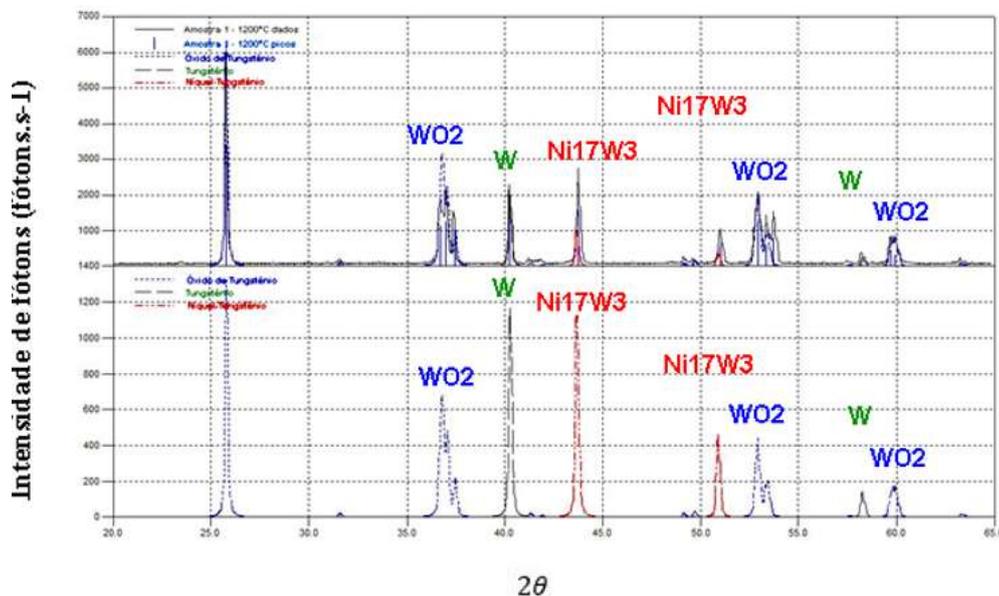


Figura 23 – Espectro de difração e identificação de fases da amostra 1 sinterizada a 1300°C

Os espectros de difração de raios x para as amostras sinterizadas mostram que com o aumento de temperaturas a formação de elementos como WO<sub>2</sub> e Ni<sub>17</sub>W<sub>3</sub> para todas temperaturas de trabalho, o elemento cobre não é identificado pelo fato de que a miscibilidade entre Cu com Ni formando Ni-Cu é apresentada no espectro como apenas o elemento Ni, isso é atribuído a ambos possuírem a mesma estrutura cristalina (CFC), próximos valores de eletronegatividade e densidade.

### Análise termogravimétrica (TG)

As medidas de TG para os elementos infiltrantes são evidenciadas na figura 24, foram observados ganhos de massa na ordem de 20%, fato que pode ser atribuído ao processo de oxidação do cobre (Cu→CuO), a partir de 300°C. Segundo a análise da curva de TG, o ganho de massa iniciou-se próximo a 300°C, e o taxa máxima de ganho de massa foi a 600°C, significando o encerramento da reação de oxidação do Cobre [62].

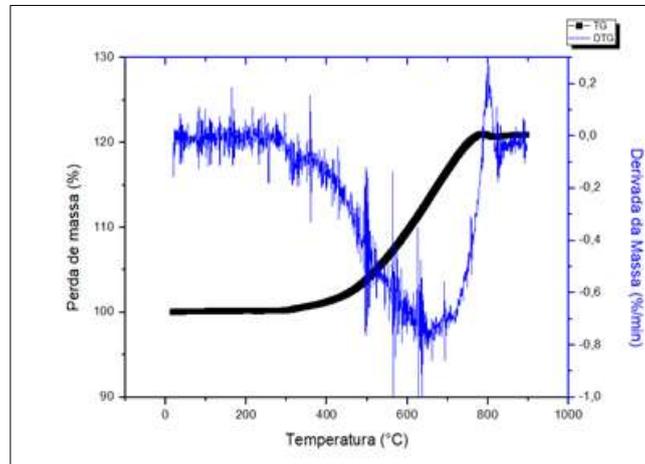


Figura 24 – Curva de decomposição térmica para o pó 1Ni1Cu obtida pela análise de TG.

A figura 25 exibe a curva de TG para os elementos infiltrantes Ni e Cu, com composição de 4Ni3Cu. O pico de ganho de massa mostrou-se semelhante ao da figura 24, apesar da concentração de cobre na amostra 1 ser menor se comparado ao da amostra 1Ni1Cu. Ambos os gráficos exprimem possível oxidação no elemento cobre por volta dos 300°C, como mencionado anteriormente, a temperatura de oxidação do Cobre é acima de 300°C. O ganho de massa associado ao processo de oxidação foi de 20% da massa total da amostra de 4Ni3Cu [62].

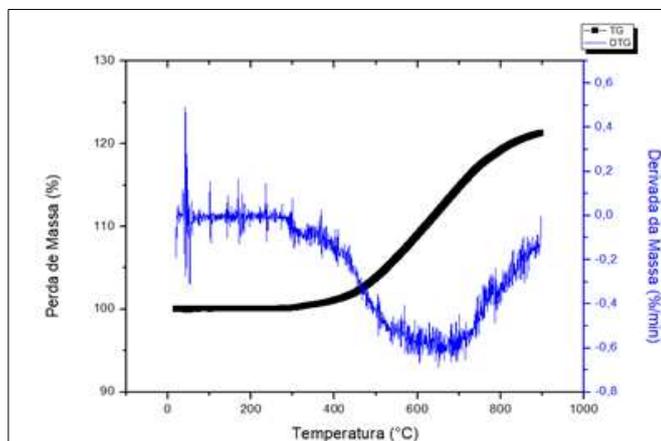


Figura 25 – Curva de decomposição térmica para o pó 4Ni3Cu obtido pela análise de TG.

As análises das curvas de TG exibiram a formação de óxido para o elemento Cu para ambas composições de NiCu. O elemento níquel funciona como ativador para temperaturas acima de 800°C, assim contribuindo para formação de óxidos de níquel a temperaturas próximas a 900°C, dessa forma a taxa de ganho de massa não se estabiliza para composição 4Ni3Cu a temperaturas acima de 900°C [33].

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 26 exibe as imagens de micrografia para os pós precursores. A figura 26a apresenta a micrografia do W, na qual observa-se partículas com dimensões de 125µm de comprimento e 80µm de largura, com forma poliédrica, característica do tungstênio. Enquanto na figura 26b é possível visualizar a micrografia do níquel com a característica de enfileiramento de partículas globulares, com dimensões de 2~3µm. A figura 26c exibe a micrografia do cobre puro, formado por partículas com formato esférico e diâmetro médio em torno de 10µm [19, 63, 64].

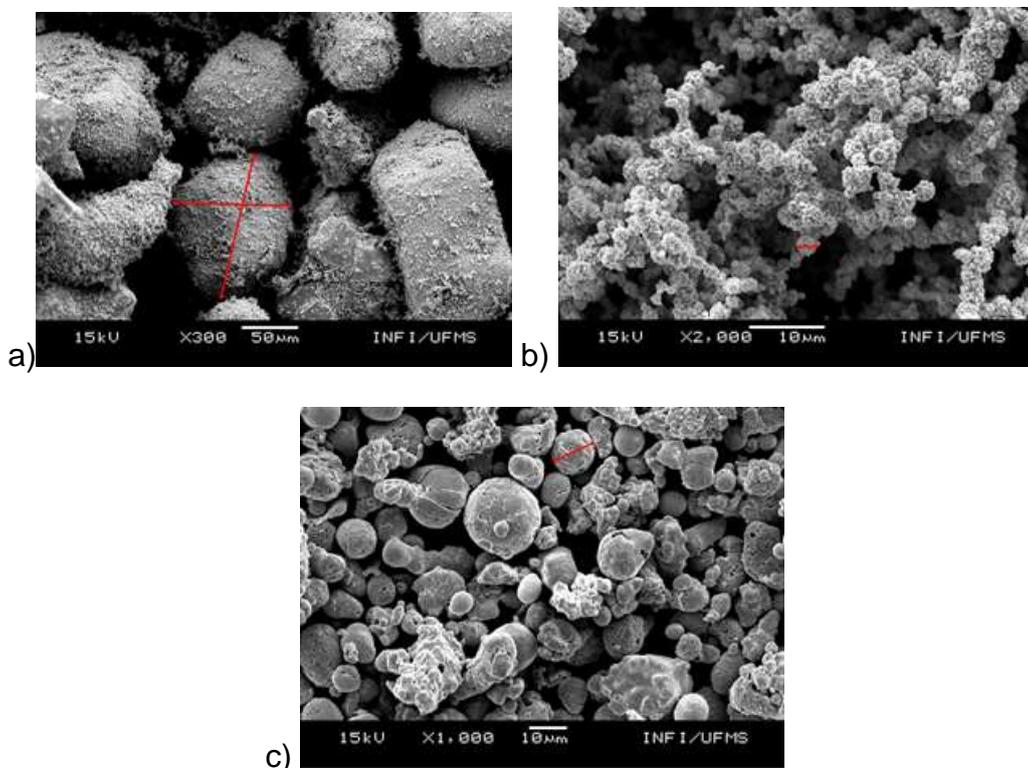


Figura 26 – Imagens da micrografia dos pós precursores: a) tungstênio, b) cobre e c) níquel.

Após a mistura dos pós e compactação foram obtidas as amostras, e o processo subsequente a compactação foi o de sinterização. A figura 27 apresenta a micrografia da amostra 1, antes do processo de sinterização, na qual a) e b) exibem-na em resoluções de 250x e 2000x respectivamente. Nota-se uma considerada concentração de poros, boa homogeneidade superficial, caracterizada pela excelente distribuição das partículas de W, Ni e Cu [62].

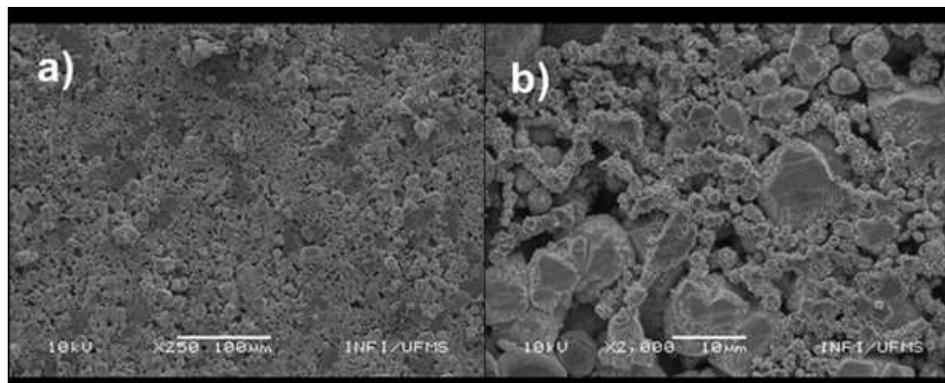


Figura 27 – Micrografia da amostra 1: a)  $\times 250$ , e b)  $\times 2000$ .

A figura 28 apresenta a micrografia da amostra 2 antes do processo de sinterização, na qual a) e b) exibem-na em resoluções de 250x e 2000x respectivamente. Nota-se concentração de poros e distribuição irregular das partículas. A imagem apontou o tungstênio como elemento predominante na superfície [62].

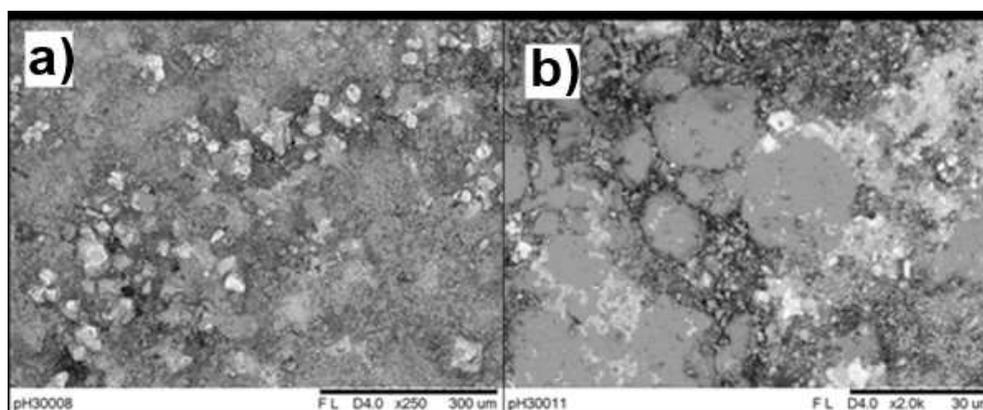


Figura 28 - Micrografia da amostra 1: a)  $\times 250$ , e b)  $\times 2000$ .

As figuras 29 a) e b) apresentam a micrografia da amostra 1 sinterizada a 1200°C. Nota-se a distribuição homogênea das fases  $\alpha$  e binária  $\beta$  e menor concentração de poros em função do aumento da temperatura. Durante o processo



de sinterização ocorreu a formação da fase binária (Ni-Cu) e deformações da partícula de Cu, chamadas de “pescoços”, bem como a forma poligonal associada a segregação das partículas de Ni, que se aglomeraram na superfície do tungstênio [19, 65].

As figuras 29 c) e d) apresentam as micrografias da amostra 2 sinterizada a 1200°C. Nota-se aumento da concentração de poros, que pode ser atribuída a maior quantidade de Ni presente na amostra. Esse aumento poderia ser minimizado com o aumento na temperatura de sinterização, uma vez que temperatura de fusão do Ni é maior que a do Cu [19, 65].

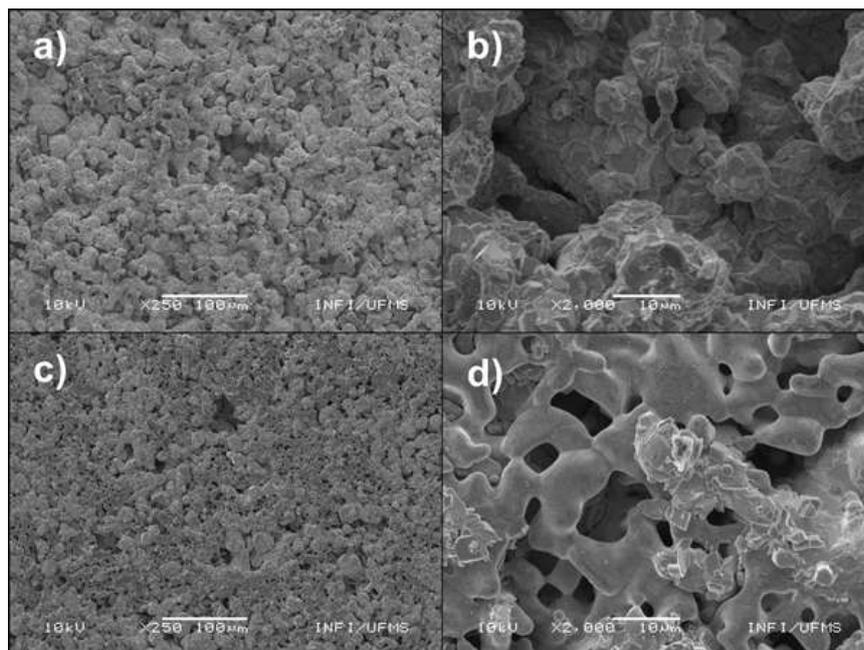


Figura 29 – Micrografia da amostra 1: a) x250, e b) x2000; e amostra 2: c) x250, e d) x2000, sinterizadas a 1200°C.

As figuras 30 a) e b) exibem a micrografia da amostra 1 sinterizada a 1250°C. Nota-se que a diferença de temperatura de 50°C da sinterização anterior não foi significativa para mudança de forma das partículas, assim, observa-se comportamento semelhante ao da amostra a 1200°C, ou seja, apresentam



deformação e "empescoçamento" do cobre com os grãos de tungstênio encobertos por níquel [66].

As figuras 30 c) e d) apresentam a micrografia da amostra 2 do lote do IPEN que foi sinterizada a 1250°C. Notam-se superfícies diferentes. A micrografia c) contém diferentes fases: a fase  $\alpha$  do W encoberta pela (fase) binária  $\beta$ , formada pelo Ni-Cu, em algumas regiões, evidenciando que não há homogeneidade na amostra. Na micrografia d) verificou-se uma região onde houve melhor fusão da fase binária, o que gerou "empescoçamento" e ligação da fase  $\alpha$  do W, formando assim, o compósito com maior resistência mecânica e conseqüentemente densidade. A separação das fases  $\alpha$  e  $\beta$  podem ser atribuídas a densidade do tungstênio, que é maior que a do cobre e do níquel, capaz de provocar o efeito de empuxo sobre os elementos menos densos [67].

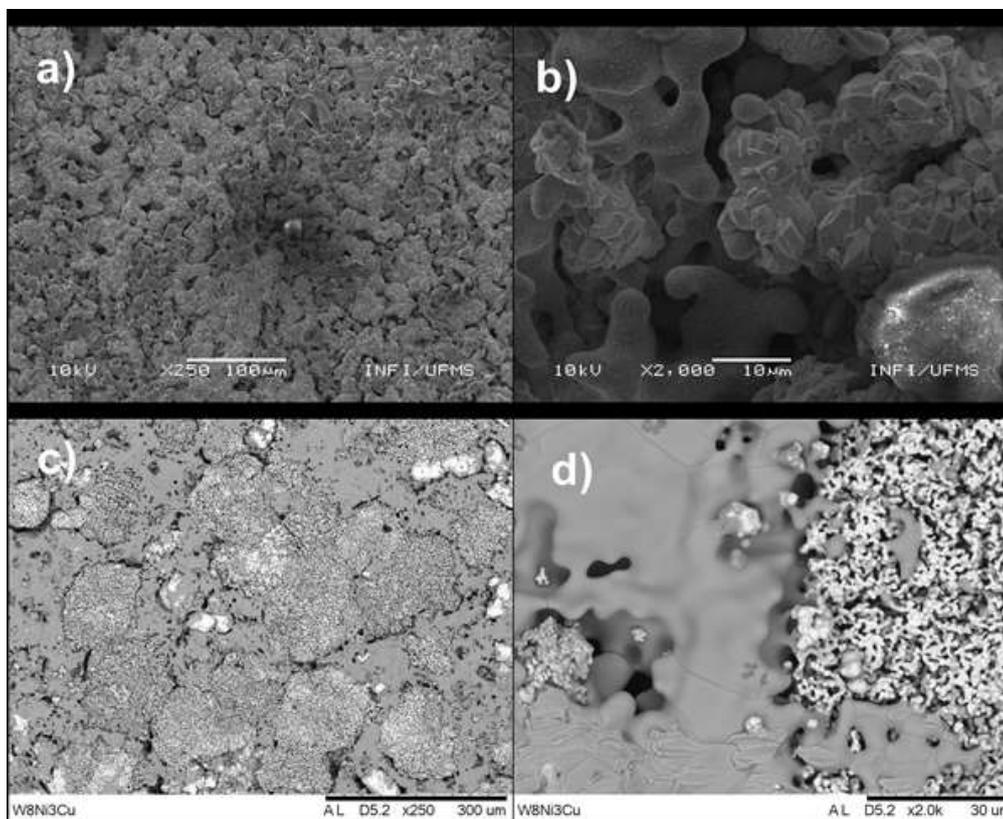


Figura 30 - Micrografia da amostra 1: a)  $\times 250$ , e b)  $\times 2000$ ; e da amostra 2: c)  $\times 250$ , e d)  $\times 2000$ , sinterizados a  $1250^{\circ}\text{C}$ .

A figura 31 a) e b) apresentam as micrografias da amostra 1 sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$ . A micrografia a) demonstrou excelente distribuição das fases  $\alpha$  e  $\beta$ , menor concentração de poros, que pode ser atribuída ao aumento da temperatura acarretando a fusão do Ni. A micrografia b) indicou que a fusão do Ni e do Cu resultou em "empescoçamento", e conseqüentemente aglomeração com partículas de W formando um composto mais homogêneo e denso [65, 67].

As figuras 31 c) e d) apresentam as micrografias da amostra 2 sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$ . Nelas verificou-se comportamento semelhante ao da amostra 1 sinterizada a  $1300^{\circ}\text{C}$ . O aumento de Ni na amostra minimiza a formação de poros, uma vez que influencia na melhor distribuição das fases  $\alpha$  e  $\beta$  [65, 67].

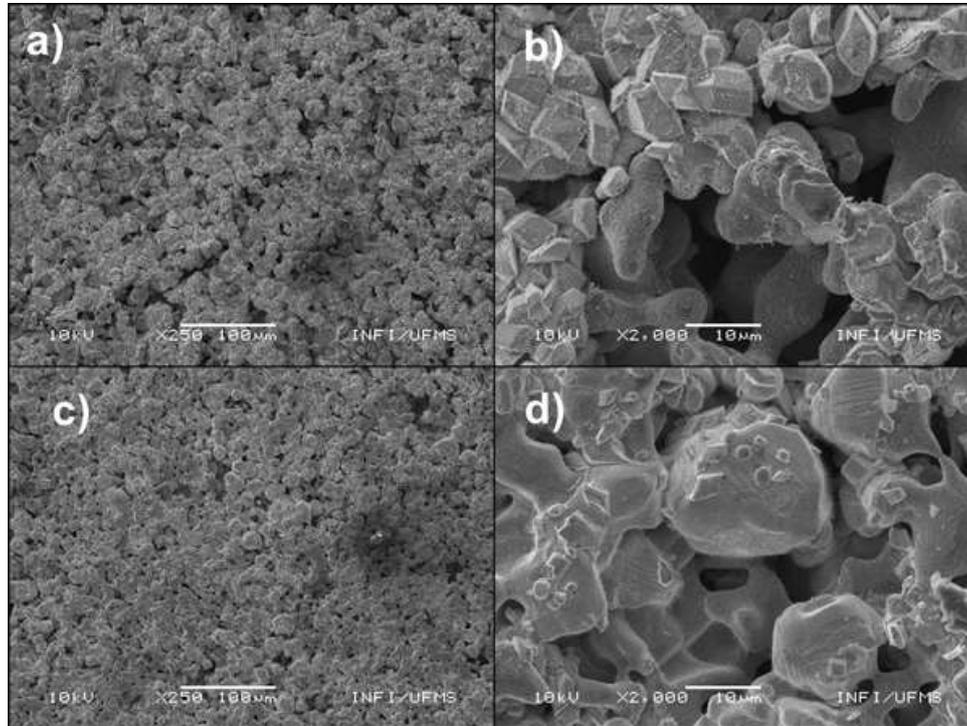


Figura 31 - Micrografia da amostra 1: a)  $\times 250$ , e b)  $\times 2000$ ; e da amostra 2: c)  $\times 250$ , e d)  $\times 2000$ , sinterizadas a  $1300^{\circ}\text{C}$ .

## 5.2. Coeficiente de atenuação da radiação gama

A figura 32 apresenta um comparativo da atenuação da radiação gama entre o feixe livre de Co-60, amostras W padrão e amostra 1 – S.S. Os dados são apresentados relacionando a intensidade de fótons por segundo em função da energia. No qual observa-se os picos característicos do cobalto-60 em 1173 KeV e 1332 KeV. Ao comparar a intensidade de fótons atenuadas das amostras com relação ao feixe livre, é possível determinar a atenuação de 56,94% para o tungstênio padrão e 42,99% para a amostra 1 – S.S, sendo 13,95% a diferença entre as porcentagens de atenuação da amostra com o tungstênio. A diferença entre a atenuação é atribuída a densidade do tungstênio que é maior do que a da amostra 1 - S.S. O efeito Compton é o predominante na faixa de energia na qual o experimento foi realizado. Como não há significativa diferença na seção de choque



para quaisquer elementos dos quais a interação da radiação com a matéria seja por efeito Compton, define-se que a capacidade de atenuar a radiação gama está majoritariamente em função da densidade da amostra para o trabalho em questão, pois a espessura das amostras são iguais (7,00 mm) e com precisão de 0,05 mm [48, 50].

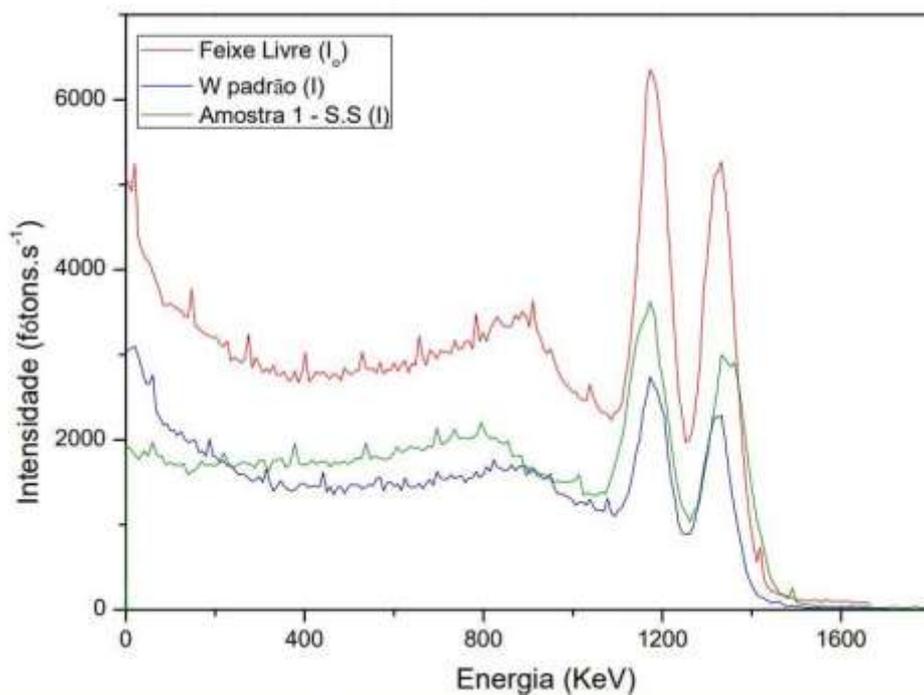


Figura 32 – Comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e a amostra 1 S.S.

A figura 33 mostra o comparativo da atenuação da radiação gama entre a fonte livre de Co-60, amostra W padrão e amostra 1 sinterizada a 1200°C. Para a amostra, observou-se que a intensidade transmitida foi de 3622 fótons.s<sup>-1</sup>. Quando se compara a intensidade atenuada da amostra 1 sinterizada a 1200°C, com a fonte livre de Co-60, pode-se concluir que houve uma atenuação de 48,21% do feixe incidente. A diferença de porcentagem da intensidade entre a amostra 1 a 1250°C de tungstênio padrão foi de 8,73%. A amostra sinterizada a 1200°C atenuou mais do que a S.S devido ao aumento de densidade. A temperatura de 1200°C não há



formação de fase líquida entre Cu-Ni para concentrações 4Ni3Cu, mas há fase líquida do elemento níquel para W-Ni, pois há concentrações acima de 86% de massa de tungstênio. A densificação ocorreu com o aumento de difusão das partículas que preencheram uma parte dos poros da amostra, e foi contribuído com o níquel líquido que se espalhou e preencheu os poros. [36, 37, 48, 50].

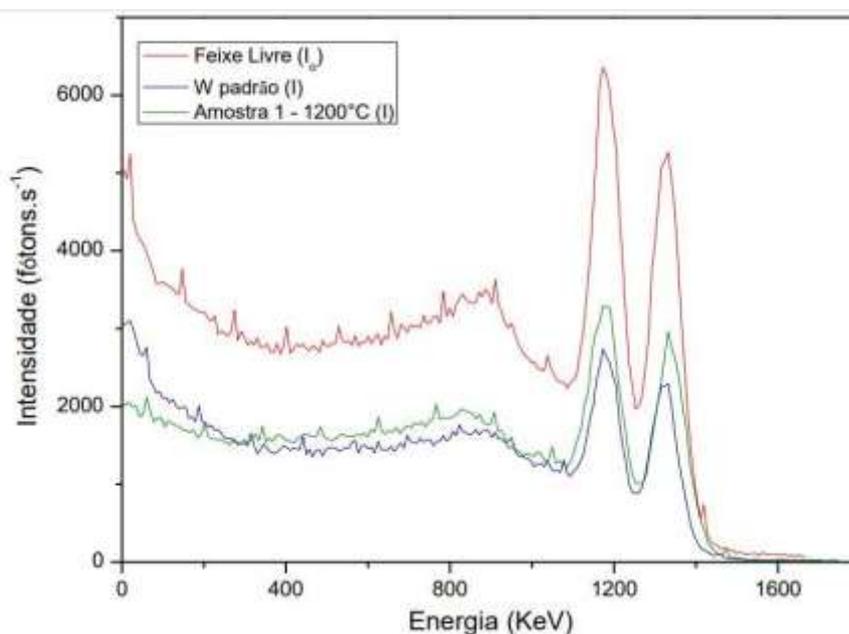


Figura 33 – Comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e amostra 1 sinterizada a 1200°C.

A figura 34 apresenta os dados da atenuação da radiação gama em relação a energia para amostra 1 sinterizada a 1250°C. Observou-se que a intensidade de fótons transmitida, quando utilizado a amostra 1 sinterizada a 1250°C como elemento atenuador da radiação, foi de valor de 3651 fótons.s<sup>-1</sup>. A amostra absorveu 42,53% da intensidade incidida. A diferença da intensidade blindada de radiação comparando com a amostra de tungstênio foi de 14,40. Conforme a análise de DRX, identificou-se a formação de óxido de tungstênio (WO<sub>2</sub>) no sistema W-Ni-Cu, causando imperfeições, como distorções na rede e aumentando o volume de poros, em consequência diminuindo a densidade da amostra. Quando não ocorre a



densificação, o efeito é chamado de inchamento, o inchamento é acarretado pelo aumento da porosidade do material, assim a densidade diminui. A distorção da rede também é atribuída ao excesso de cobre, pois a 1250°C quase todo níquel se solubilizou ao tungstênio, e como não há miscibilidade entre Cobre e tungstênio, as partículas cobre saturaram o sistema. Com o derretimento do cobre saturado ocasionou na distorção da estrutura e o aumento dos poros [16, 21, 33, 48, 57].

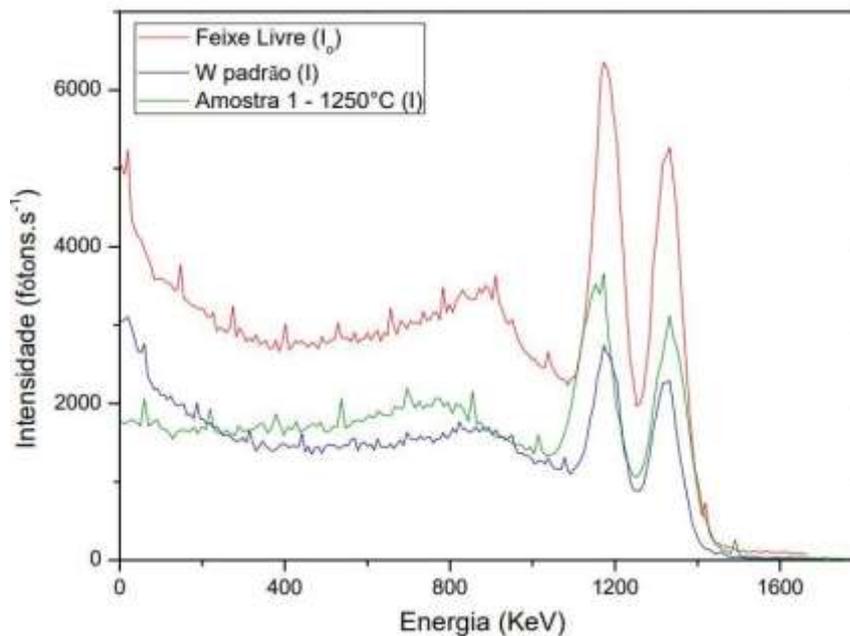


Figura 34 – Comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e amostra 1 sinterizada a 1250°C.

A figura 35 apresenta os dados da intensidade de fótons transmitidas em relação a energia para amostra 1 sinterizada a 1300°C. Observou-se que a intensidade de fótons não atenuadas foram de 3822 fótons.s<sup>-1</sup>. A amostra absorveu 39,84% da intensidade incidida, e como comparativo é 17,09% menor do que a radiação gama blindada pelo tungstênio. Conforme a análise de DRX identificou-se a formação de óxido de tungstênio (WO<sub>2</sub>) no sistema W-Ni-Cu, causando distorções na estrutura das partículas. Do mesmo modo que a amostra 1 sinterizada a 1250°C,



ocorreu a distorção da estrutura que são atribuídas às fases líquidas de Cu-Ni e Ni-W, como as partículas de níquel mediam  $\sim 2 \mu\text{m}$ , enquanto a de cobre tinham dimensão de  $\sim 10 \mu\text{m}$ , a liquefação entre o Ni-W ocorria em maior parte do que Ni-Cu. As partículas de tungstênio tinham tamanho de  $\sim 80 \mu\text{m}$ , o níquel segregava em volta do tungstênio, enquanto o cobre mesmo em estado líquido não solubilizaria, devido à falta de miscibilidade entre os elementos Cu com W, assim a estrutura se distorce e fica porosa [16, 21, 33, 48, 57].

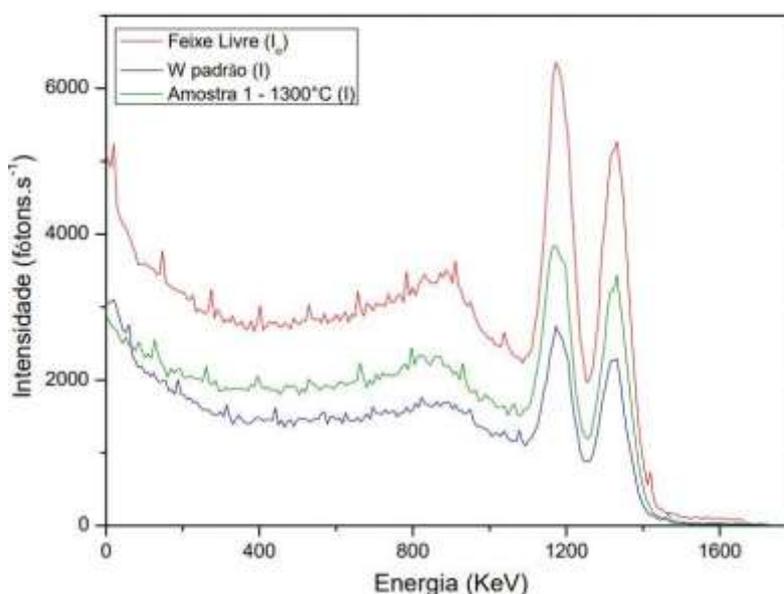


Figura 35 – Dados comparativo da atenuação da radiação gama para os elementos W e amostra 1 sinterizada a 1300°C.

A figura 36 mostra um comparativo da atenuação da radiação gama para o tungstênio, para a amostra 1 verde, e para as amostras 1 sinterizadas à 1200°C, 1250°C e 1300°C, respectivamente. É possível visualizar que as capacidades de absorção dos elementos estudados atingem valores próximos uns dos outros. Isso se dá devido ao fato que a faixa de energia do experimento é a região que a maior ocorrência de interação da radiação para a matéria é do tipo Compton. Esses tipos de interações têm secção de choques muito próximas umas da outra. Isso implica



que a variável que define a maior ou menor absorção da radiação é a densidade. Como o tungstênio puro tem maior densidade do que as amostras 1, ele atenua mais, enquanto as outras amostras têm a capacidade de atenuação similares [48, 50].

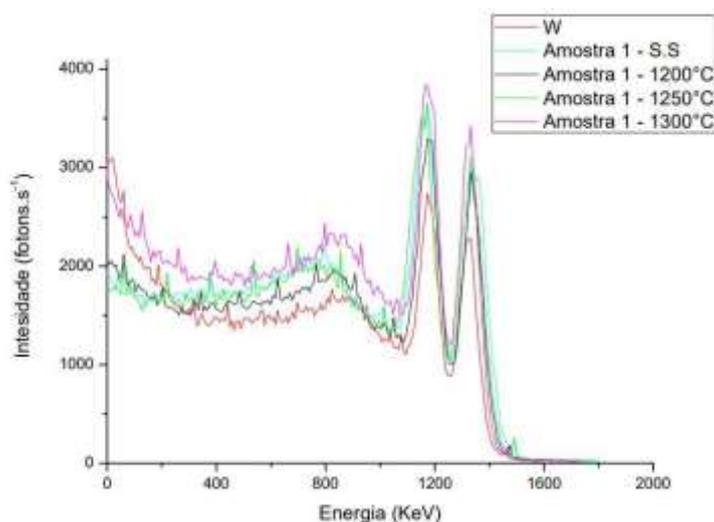


Figura 36 – Comparativo da atenuação da radiação gama para o conjunto dos resultados W, amostra 1 S.S., 1200°C, 1250°C e 1300°C.

A figura 37 mostra o gráfico da relação entre a densidade e a temperatura de sinterização para os compósitos da amostra 1. Observou-se proporcionalidade no que se refere a temperatura de sinterização e capacidade de densificação do material, devido a fatores físicos como preenchimentos de espaços vazios após a mudança de fase e aumento da difusão entre átomos conforme a diminuição da energia de ativação do elemento. Tais condições foram essenciais para o maior empacotamento das moléculas desde o processo de mistura, compactação e sinterização na fase líquida [68].

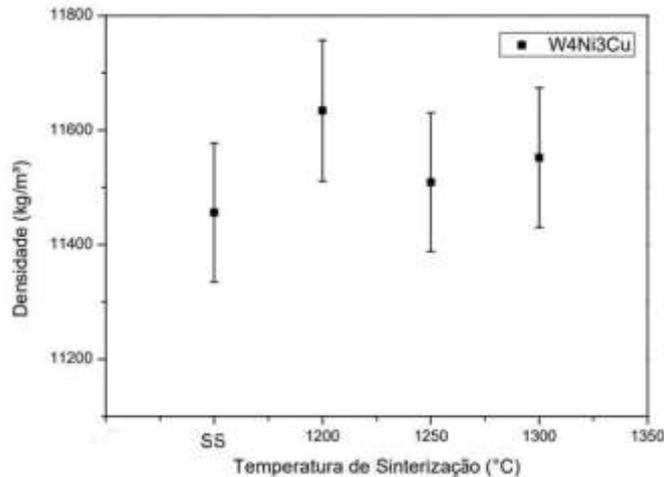


Figura 37 – Densidade da amostra W4Ni3Cu em função da Temperatura de sinterização

Na tabela 1 é possível visualizar os resultados obtidos para a densidade e o coeficiente de atenuação mássica. As amostras de W4Ni3Cu demonstraram valores próximos de densidade, porém como a margem de erro associada engloba todos os resultados de densidade é possível estimar que a maior densidade real deve ser a amostra com maior coeficiente de atenuação mássico. Isso se deve ao fato da proporcionalidade entre a densidade e a atenuação da radiação. Logo é estimado que a amostra com maior densidade é a amostra sinterizada a 1200°C, e a amostra com menor densidade é a sinterizada a 1300°C. Como os parâmetros de sinterização são complexas, as amostras tiveram maior densificação para temperaturas iguais ou inferiores a 1200°C, isso explica o fato de a amostra verde obter maior densidade do que as amostra sinterizadas a 1250°C e 1300°C, para essas duas amostras que obtiveram menor densidade pelo provável inchamento, a qual o número de poros aumentou com a elevação da temperatura de sinterização. Com mais vacâncias maior o volume da amostra, dessa forma diminui a densidade [20, 22, 23].



Tabela 1 – Resultados obtidos a partir da equação 5 para coeficiente de atenuação linear e de massa da amostra 1.

<b>AMOSTRA 1</b>	<b>INTENSIDADE I (FÓTONS.S<sup>-1</sup>)</b>	<b>COEFICIENTE LINEAR (M<sup>-1</sup>)</b>	<b>DENSIDADE (KG/M<sup>3</sup>)</b>	<b>COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO MÁSSICO (10<sup>-3</sup>KG/M<sup>2</sup>)</b>
<b>VERDE</b>	3622 ± 1	72,97 ± 0,48	11456 ± 121	6,37±0,08
<b>1200°C</b>	3290 ± 1	86,02 ± 0,57	11634 ± 123	7,39 ± 0,09
<b>1250°C</b>	3651 ± 1	71,47 ± 0,47	11509 ± 121	6,21 ± 0,08
<b>1300°C</b>	3822 ± 1	65,99 ± 0,43	11552 ± 122	5,71 ± 0,07



## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho foi iniciado com a perspectiva de buscar novos materiais obtidos a partir de compósitos metálicos a partir da técnica da metalurgia do pó, utilizando o tungstênio com elementos infiltrantes cobre e níquel, formando compósitos que possam ser interessantes para o transporte de radiofármacos. Estudou-se o processo de sinterização de amostras variando parâmetros como a concentrações de cobre e de níquel, e temperaturas de processamento. Os resultados obtidos indicam que o melhor processo para obter compósitos de W4Ni3Cu foram atingidos para a temperatura de sinterização de 1200 °C.

Para corroborar esses resultados, foram feitas caracterizações físicas das amostras. Medidas de DRX mostraram padrões característicos das amostras, e a formação de fases de WO<sub>2</sub> e Ni<sub>17</sub>W<sub>3</sub> após o processo de sinterização, atribuídos a difusão do oxigênio que foi para a superfície da amostra, e reagindo a tungstênio; e que acima de 1200°C é possível obter fases de Ni-W para concentrações de compósito de W4Ni3Cu, indicando a relevância para otimização da sinterização na fase líquida.

Também é observado nas imagens do MEV que a sinterização a 1300°C para a amostra 1, que o número de poros resultantes do processo foi maior devido a aglomeração das partículas de níquel sobre o tungstênio, pois com as partículas de Ni formando liga com W resultou em saturação de cobre líquido no sistema W-Ni-Cu, com isso gerou-se distorção da estrutura e aumento da porosidade durante a difusão das partículas. Para contornar esta situação é indicado diminuir as concentrações de níquel no compósito (Inferiores a 4Ni3Cu), pois com maiores concentrações de cobre, é obtido fases L+α de Ni-Cu a temperaturas inferiores a 1300°C.



Com as análises de TG verificou-se a oxidação do cobre para as amostras 1Ni1Cu e 4Ni3Cu, a presença de óxido do Cu contribuiu para amostras mais rugosas durante o processo de sinterização. E pra compósitos com maior concentração de Ni do que Cu, como no sistema 4Ni-3Cu, foi observado o aumento de taxa de oxidação para temperaturas superiores a 900°C se comparado a 1Ni-1Cu, atribuído ao elemento níquel funcionar como elemento ativador, os ativadores diminui a energia para reações ocorrerem, assim níquel da amostra continuou a se obter ganho de massa até a temperatura de teste de 900°C, enquanto para amostra 1Ni1Cu teve a taxa de ganho de massa estabilizada a 800°C.

As amostras sinterizadas nas temperaturas 1200, 1250 e 1300°C obtiveram-se densidades próximas, pois a compactação das amostras em pressões superiores a 200 Mpa gera compactados densos, porém com a concentração de 11% de elementos infiltrantes foi obtido o aumento de ~2% na densidade verde. Isso explica o porquê de os coeficientes de atenuação de massa serem próximos para todas as amostras estudadas, pois o coeficiente está relacionado com a densidade e espessura do material. O maior coeficiente de atenuação foi da amostra W4Ni3Cu a sinterizada a 1200°C, cujo corresponde a amostra com maior densidade específica, e com o valor de coeficiente de atenuação igual a  $7,39.10^{-3} \pm 0,09.10^{-3}$  Kg/m<sup>2</sup>.

Algumas propostas para trabalhos futuros:

- Otimizar os parâmetros de sinterização e fluxo da atmosfera durante a obtenção das amostras a base de W.
- Minimizar as camadas de oxidação formada nas amostras.
- Utilizar outras fontes de atenuação, por exemplo Eu e Cs-137.
- Obter o protótipo de uma peça única com a liga WNiCu com a espessura de atenuação gama já calculada.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CNEN dá continuidade ao projeto do RMB, Comissão Nacional de Energia Nuclear Ministério da ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicação, 22/12/2017. Disponível em <<http://www.cnen.gov.br/ultimas-noticias/410-cnen-da-continuidade-ao-projeto-do-rmb>> Acesso 07/09/2019.

[2] PERROTTA, J.A. Introdução. In: DUARTE, M.A.C; **Simpósio reator multipropósito brasileiro RMB**. Belo Horizonte: Cadernos Penses, p.11-15, 2017.

[3] ASCOM. Reator multipropósito vai ampliar acesso da população à medicina nuclear. 08/06/2018. Disponível em: [http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/salaImprensa/noticias/arquivos/2018/06/Reator\\_multiproposito\\_vai\\_ampliar\\_acesso\\_d\\_a\\_populacao\\_a\\_medicina\\_nuclear.html](http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/salaImprensa/noticias/arquivos/2018/06/Reator_multiproposito_vai_ampliar_acesso_d_a_populacao_a_medicina_nuclear.html). Acesso em: 07/09/2019.

[4] PERROTTA, J.A. Escopo e estrutura do empreendimento RMB. In: DUARTE, M.A.C; **Simpósio reator multipropósito brasileiro RMB**. Belo Horizonte: Cadernos Penses, p.17-46, 2017.

[5] Reator Multipropósito Brasileiro, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Disponível em: <[https://www.ipen.br/portal\\_por/portal/interna.php?secao\\_id=2773](https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2773)> Acesso em: 07/09/2019.

[6] Ministério promete “todo apoio” ao projeto do Reator Multipropósito Brasileiro. **Amazul - Amazônia Azul Tecnologias de Defesa S.A**, 16/05/2017. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/amazul/Ministerio-promete-todo-apoio-ao-projeto-do-reator-multiproposito-brasileiro>. Acesso em:07/09/2019



[7] Transporte de Material Radioativo. Comissão Nacional de Energia Nuclear - **Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações**. 2014. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/transporte-de-material-radioativo>. Acesso em: 07/09/ 2019.

[8] SINGH, S.; KUMAR, A.; SINGH, D.; THIND, K. S.; MUDAHAR, G. S. Barium–borate–flyash glasses: As radiation shielding materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v.266, n.1, p.140–146, 2008.

[9] MCCAFFREY, J. P.; SHEN, H.; DOWNTON, B.; MAINEGRA-HING, E. Radiation attenuation by lead and nonlead materials used in radiation shielding garments. **Medical Physics**. v.34, n.2, p.530-537, 2007.

[10] KUZMICK, J.F. Development of ductile tungsten-base heavy-metal alloys. In: HAUSNER, H.H. **Modern developments in powder metallurgy**. New York: Springer, p. 166-172. 1966.

[11] LASSNER, E.; SCHUBERT, W. The element tungsten: its properties. In: LASSNER, E.; SCHUBERT, W. **Tungsten - properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds**. Viena: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, p.1-56, 1998.

[12] BOSE, A.; SADANGI, R.; GERMAN, R. M. A Review on Alloying in Tungsten Heavy Alloys. **Supplemental Proceedings**, p.453–465, 2012.



[13] BRITO, F.I.G.; MEDEIROS, K.F.; LOURENÇO, J.M. Um estudo teórico sobre a sinterização na metalurgia do pó. **Holos**. v.3, ano.23, p. 204-211, 2007.

[14] ARENHARDT, S.L.; SILVA, M.M.; GARCIA, G.S.; MARTINS, V.; ROCHA, A.L. Estudo do comportamento do alumínio (Al) com adição de 1% cobre (Cu) obtido pela metalurgia do pó convencional. **Science & Engineering Journal**. v.24, n.1, p. 99-104, 2015.

[15] CHIAVERINI, V. Mistura, homogeneização, lubrificação. In: CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó - técnica e produtos**. São Paulo: ABM, ed. 3, p.49-52, 1992.

[16] RYU, S.S.; PARK, H.R.; KIM, Y. D.; HONG, H. S. Effect of ball-milling time on structural characteristics and densification behavior of W-Cu composite powder produced from WO<sub>3</sub>-CuO powder mixtures. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, n.65, p.39–44, 2017.

[17] Liu, Y.B.; Lim, S.C.; Lu, L.; Lai, M. O. Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques. **Journal of Materials Science**, v.29, n.8, p.1999–2007, 1994.

[18] CHIAVERINI, V. Compactação. In: CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó - técnica e produtos**. São Paulo: ABM, ed. 3, p.56-186, 1992.

[19] HAMIDI, A.G.; ARABI, H.; RASTEGARI, S. Tungsten-copper composite production by activated sintering and infiltration. **International journal of refractory metals and hard materials**. v.29, p. 538-541, 2011.



[20] CHIAVERINI, V. Sinterização. In: CHIAVERINI, V. **Metalurgia do pó - técnica e produtos**. São Paulo: ABM, ed. 3, p.109-144, 1992.

[21] SILVA, A.G.P.; JÚNIOR, C.A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**. v.44, n.290, 1998.

[22] SILVA, A.G.P.; JÚNIOR, C.A. Teoria de sinterização por fase sólida; uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v.44, n. 289, p.1-11, 1998.

[23] GERMAN, R.M.; SURI, P.; PARK, S.J. Review: liquid phase sintering. **J Mater Sci**, v. 44, p.1-39, 2009.

[24] HONG, S.H.; KIM, B.K.; MUNIR, Z.A. Synthesis and consolidation of nanostructured W-10-40 wt.% Cu powders. **Materials Science and Engineering**. Ano, v.405, p. 325-332, 2005.

[25] CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. Compósito. In:

CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p.358-383, 2002.



[26] ABU-OQAIL, A., GHANIM, M., EL-SHEIKH, M., & EL-NIKHAILY, A. Effects of processing parameters of tungsten–copper composites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.35, p.207–212, 2012.

[27] WURSTER, S.; GLUDOVATZ, B.; HOFFMANN, A.; PIPPAN, R. Fracture behaviour of tungsten–vanadium and tungsten–tantalum alloys and composites. **Journal of Nuclear Materials**, v.413, n.3, p.166–176, 2011.

[28] PAULINO, J.F.; AFONSO, J.C. Elemento químico: tungstênio. **Química Nova na Escola**. v.35, n.2, p. 141-142, 2013.

[29] YAR, M. A.; WAHLBERG, S.; BERGQVIST, H.; SALEM, H. G.; JOHNSON, M., MUHAMMED, M. Chemically produced nanostructured ODS–lanthanum oxide–tungsten composites sintered by spark plasma. **Journal of Nuclear Materials**, v.408, n.2, p.129–135, 2011.

[30] KIM, J.; SEO, D.; LEE, B. C.; SEO, Y. S.; MILLER, W. H. Nano-W Dispersed Gamma Radiation Shielding Materials. **Advanced Engineering Materials**, v.16, n.9, p.1083–1089, 2014.

[31] RODRIGUES, M.A.; SILVA, P.P.; GUERRA, W. Elemento químico: cobre. **Química Nova na Escola**. v.34, n.3, p. 161-162, 2012.

[32] NÍQUEL. Artigos de apoio Infopédia. Porto, 2013-2019. Disponível em: <[https://www.infopedia.pt/\\$niquel](https://www.infopedia.pt/$niquel)> Acesso em: 15/02/2019.



[33] GERMAN, R. M.; MARX, B.; BOLLINA, R.; BELL, M. Characteristics of densification and distortion of Ni–Cu liquid-phase sintered tungsten heavy alloy. **Materials Science and Engineering: A**, v.344, n.1-2, p.158–167, 2003.

[34] DONG, L. L.; AHANGARKANI, M.; CHEN, W. G.; ZHANG, Y. S. Recent progress in development of tungsten-copper composites: Fabrication, modification and applications. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.75, p.30–42, 2018.

[35] SANTOS, R.G. Introdução. In: SANTOS, R.G. **Transformações de fase dos materiais metálicos**. Editora da Unicamp, p.2-6, 2008.

[36] CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. Diagrama de fase. In: CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p. 168-187. 2002.

[37] BAKER, H.; OKAMOTO, H. Binary Alloy Phase Diagrams. In: BAKER, H.; OKAMOTO, H. **ASM Handbook - Alloy phase diagrams**. ASM Internacional The Materials Information Society. v.3, p.2, 1992.

[38] CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. A estrutura de sólidos cristalinos. In: CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p.20-40, 2002.

[39] LEYENS, C.; PETERS, M. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. LEYENS, C.; PETERS, M. In: **Titanium and Titanium Alloys:**



**Fundamentals and Applications.** Köln: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p.1-36, 2003.

[40] CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. Imperfeições em sólidos. In: CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p.64-74, 2002.

[41] RODRIGUES, J.A, Geração de raios X. In: RODRIGUES, J.A. **Raios X: difração e espectroscopia.** EdUFSCar, p.5-23, 2005.

[42] RODRIGUES, J.A, Introdução. In: RODRIGUES, J.A. **Raios X: difração e espectroscopia.** EdUFSCar, p.5, 2005.

[43] MACHADO, A.S.; MEXIAS, A.S.; VILELA, A.C.F.; OSÓIO, E. Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno. **Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração.** v.8, n.4, p. 254-260, 2011.

[44] CAVALHEIRO, E.T.G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S.T.; MARINO, G.; CHIERICE, G.O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova.** v.18, n.3, p. 305-308, 1995.

[45] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. Microscópio eletrônico de varredura (MEV). In: DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura.** Porto Alegre: Edipucrs, p. 9-26. 2007.



[46] MEHRER, M.; CARDONA, M.; FULDE, P.; VON KLITZING, K.; MERLIN, R.; QUEISSER, H.-J.; STÖRMER, H. Continuum theory of diffusion. In: MEHRER, M.; CARDONA, M.; FULDE, P.; VON KLITZING, K.; MERLIN, R.; QUEISSER, H.-J.; STÖRMER, H. **Diffusion in solids**. Berlin: Springer, p. 27-35. 2007.

[47] CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. Difusão. In: CALLISTER JR, W.D.; SOARES, S.M.S.; MIRANDA, P.E.V. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., p.64-74, 2002.

[48] YOSHIMURA, E. M., Radiation physics: interaction of radiation with matter. **Revista Brasileira de Física Médica**, v.3, n.1, p.57-67, 2009.

[49] OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. Interação da radiação. In: OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das radiações**. São Paulo: Oficinas de Textos, 2010.

[50] OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. Interação de raios X e gama com a matéria. In: OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. M. **Física das radiações**. São Paulo: Oficinas de Textos, 2010.

[51] EISBERG, R.; RESNICK, R. Fótons - propriedades corpusculares da radiação, EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica - átomos, moléculas, sólida, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus Ltda, v.1, n.8, p.51-83, 1979.

[52] TURNER, J.E. Interaction of ionizing radiation with matter. **The Health Physics Society**. v.86, n.3, p. 228-252, 2004.



[53] KOTHARI, N. Densification and grain growth during liquid-phase sintering of tungsten-nickel-copper alloys. **Journal of the Less Common Metals**, v.13, n.4, p.457–468, 1967.

[54] JONES, D.J., MUNNERY, P. PRODUCTION OF TUNGSTEN ALLOY PENETRATION RADIATION SHIELDS. **Powder Metallurgy**, v.10, n.20, p.156–173, 1967.

[55] CULLITY, B.D. Diffractometer and Spectrometer Measurements. In: CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. California: Addison-Wesley Publishing Company Inc, p.188-230, 1977.

[56] CHANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, Y.; FANG, J.; LUAN, W.; YANG, X.; ZHANG, W. Preparation and characterization of tungsten/epoxy composites for  $\gamma$ -rays radiation shielding. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, 356-357, p.88–93, 2015.

[57] ZHENG, H.; OU, J.Z.; STRANO, M.S.; KANER, R.B.; Mitchell, A., KALANTAR-ZADEH, K. Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**, v.21, n.12, p.2175–2196, 2011.

[58] CULLITY, B.D. Diffraction II: Intensities of diffracted beams. In: CULLITY, B.D. **Elements of x-ray diffraction**. California: Addison-Wesley Publishing Company Inc, p.107-145, 1977.

[59] FERNANDES, F.M.; NASCIMENTO, I.O.; SOUSA, R.R.M.; SOUZA, I.A.; DANTAS, B.F.; QUEIROZ, J.C.A.; COSTA, T.H.C. Deposição de filmes finos de cobre por gaiola catódica: análise do confinamento do plasma em função do



aumento da espessura da tampa da gaiola catódica. **Tecnologia em metalúrgica, materiais e mineração**. v.15, n.3, p. 296-302, 2018.

[60] NAGHASH, A.R.; ETSELL, T.H.; XU, S. XRD and XPS Study of Cu-Ni Interactions on Reduced Copper-Nickel-Aluminum Oxide Solid Solution Catalysts. **Chemistry of Materials**, v.18, n.10, 2480–2488, 2006.

[61] DJERDJ, I.; TONEJC, A.M.; TONEJC, A.; RADIC, N. XRD line profile analysis of tungsten thin films. **Vacuum**, v.80, n.1-3, p.151–158, 2005.

[62] KIM, D.-G.; OH, S.-T.; JEON, H.; LEE, C.-H.; KIM, Y.D. Hydrogen-reduction behavior and microstructural characteristics of WO<sub>3</sub>-CuO powder mixtures with various milling time. **Journal of alloys and compounds**. v.354, p. 239-242, 2003.

[63] PURGATO, F.L.S.; ROMERO, J.R.; ABRANTES, L.M. Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos utilizando eletrodos modificados poliméricos contendo partículas de Ni/Pd e Ni/Pt. **Química Nova**. v.32, n.5, p. 1235-1238, 2009.

[64] BOLOKANG, A.S.; MOTAUNG, D.E.; ARENDSE, C.J.; MULLER, T.F.G. Morphology and structural development of reduced anatase-TiO<sub>2</sub> by pure Ti powder upon annealing and nitridation: synthesis of TiO<sub>x</sub> and TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> powders. **Materials Characterization**. v.100, p. 41-49, 2014.

[65] LUO, L.-M.; TAN, X.-Y.; LU, Z.-L.; ZHU, X.-Y.; ZAN, X.; LUO, G.-N.; WU, Y.-C. Sintering behavior of W-30Cu composite powder prepared by electroless plating. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v.42, p. 51–56, 2014.



[66] WEI, X.; TANG, J.; YE, N.; ZHUO, H. A novel preparation method for W-Cu composite powders. **Journal of alloys and compounds**. v.661, p. 471-475, 2016.

[67] DAVIS, J.R. Introduction to Nickel na nickel alloys. In: DAVIS, J.R. **Nickel, Cobalt, and their Alloys**. Ohio: ASM International, p.1-122. 2000.

[68] DENG, S; YUAN, T.; LI, R.; ZENG, F.; LIU, G.; ZHOU, X. Spark plasma sintering of pure powder. Densification kinetics and grain grown. **Powder Technology**, v.310, p.264-271, 2017.