

VICTOR ANTONIO PEÑA RODRIGUEZ.

ESTUDO DE LIGAS AMORFAS DO SISTEMA  $Fe_{28}Cr_{72}$   
PRODUZIDAS PELA TÉCNICA DE  
MOAGEM ( MECHANICAL ALLOYING ).

TESE DE MESTRADO.

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS.

Rio de Janeiro, 1992.

À memória de Humberto,  
À meus queridos pãe e mãe,  
À minha querida família:  
Miryam, Carla, Víctor e Bía.

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Elisa Baggio Saitovich pela sua orientação, dedicação e paciência a mim dedicadas na realização deste trabalho. Meu agradecimento pela confiança e pela oportunidade a mim oferecidas.

Ao Prof. Carlos Larica, com quem muito aprendi, pela colaboração e atenção que foram muito importantes para o desenvolvimento desta tese. Ao Prof. Xia Sike pelo apoio e por todas as discussões, as quais foram importantes ao longo do tempo de trabalho no laboratório. Aos Profs. João Cardozo de Lima, B. V. B. Sarkissian e Múcio Amado Continentino, pelo apoio e por todas as proveitosas discussões.

Ao colega Edson Passamani pelo apoio na tradução ao português deste trabalho e pela amizade. Aos amigos e colegas do CBPF pela amizade e apoio.

Ao Laboratório de Raios X do Departamento de Ciências de Materias e Metalurgia da PUC de Rio pela utilização do difractômetro de raios X. À Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais pela utilização do Laboratório para a preparação das amostras.

Ao CBPF pela oportunidade de desenvolver estudos de pós-graduação e pesquisa. Ao CNPq pelo auxílio financeiro que me permitiu desenvolver este trabalho.

À Universidad Nacional Mayor de San Marcos pela licença concedida.

## RESUMO

Usando a técnica de moagem, Mechanical Alloying (MA), nós preparamos a liga Fe-Cr a partir da mistura de pós elementares de ferro e cromo com a composição nominal de 28 % de Fe e 72% de Cr. Usou-se dois tipos diferentes de ferramentas. A Reação de Estado Sólido (RES) foi seguida por difração de raios X e espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente mostram inicialmente a formação de um singlete alargado superposto a uma distribuição de sextetos magnéticos, cujas áreas relativas dependem do tempo de moagem. Evidência de mais uma fase amorfa pode estar ligada a um dublete que aparece após algum tempo de moagem. À temperatura de 4.2 K somente parte do singlete apresenta um desdobramento magnético. Este comportamento pode ser atribuído a partículas superparamagnéticas ou à presença de duas fases amorfas do sistema.

Posteriormente uma liga cristalina  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$  foi submetida ao processo de MA com a finalidade de comparar com o resultado do moagem dos pós. Difração de raios X e espectroscopia Mössbauer foram usados para acompanhar o progresso da variação estrutural.

Os resultados experimentais mostram que uma estrutura amorfa eventualmente domina no pó obtido por MA. Um mecanismo que descreve a formação de estruturas desordenadas é proposto.

## ABSTRACT

Using Mechanical Alloying Technique (MA), we have prepared Fe-Cr alloy starting with a mixture of elemental iron and chromium powders with a nominal composition of 28 at. % of Fe and 72 at. of Cr. The preparation was performed using two kinds of tools. The Solid State Reaction (SSR) was followed by X ray diffraction and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy.

The room temperature Mössbauer spectra revealed the formation of a broad singlet superimposed to a hyperfine field distribution (HFD). Evidence of another amorphous phase may related with a doublet which appears after some time of milling. The relative areas of these components depending on the milling time. At 4.2 K only part of the singlet develops a magnetic spectrum. This behavior can be due to small superparamagnetic particles or the presence of the second phase. MA was also performed on solid solutions of  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$  crystalline alloy in order to compare with the results obtained from the elemental powders. Here, also X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were used to follow the progress of the structural variation.

The experimental results indicated that an amorphous structure eventually dominated the MA powder. A mechanism was proposed to describe the formation of the disordered structures and discussion about the structural stability was carried out.

## SUMÁRIO

	Pag.
DEDICATÓRIA .....	II
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
SUMARIO .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS .....	XV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - TÉCNICA:MECHANICAL ALLOYING.....	5
2.1 Mechanical Alloying e a Reação de Estado Sólido (RES).....	7
2.2 Tipos de reações.....	14
2.3 Modelo de Miedema.....	26
2.4 Mechanical Alloying e a Reação de Estado Sólido para Amorfização (RESA).....	26

CAPÍTULO 3 - MAGNETISMO EM SISTEMAS AMORFOS.....	28
3.1 Definições.....	28
3.2 Interação de troca.....	30
3.3 Possíveis estruturas magnéticas amorfas.....	32
3.4 Conceitos estatísticos da descrição de magnetos amorfos.....	37
 CAPÍTULO 4 - SISTEMA Fe-Cr.....	 41
4.1 Diagrama de fase para o sistema ordenado Fe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> em função da composição.....	 41
4.2 Concentrações críticas no sistema ordenado Fe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> .....	 42
4.3 Fase vidro de spin no sistema ordenado Fe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> .....	 43
4.4 Estimativas do deslocamento isomérico no sistema ordenado Fe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> .....	 48
 CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL.....	 50
5.1 Tipos de amostra processadas por MA.....	50
5.1.1 Produção por MA da liga amorfa Fe-Cr a partir de uma mistura de Fe e Cr elementares com 28% de Fe.....	 51
5.1.2 Preparação por MA do sistema amorfo Fe <sub>28</sub> Cr <sub>72</sub> a partir de uma amostra policristalina da liga Fe-Cr.....	 53

5.2	Técnicas experimentais utilizadas.....	54
5.2.1	Difração de raios X.....	55
5.2.2	Espectroscopia Mössbauer.....	57
CAPÍTULO 6 - CAMPOS HIPERFINOS.....		62
6.1	Interações hiperfinas na transição de 14.4 Kev do <sup>57</sup> Fe.....	62
6.2	Programa NORMOS de ajuste de espectros Mössbauer por distribuição de campos hiperfinos.	69
CAPÍTULO 7 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		70
7.1	Análise por difração de raios X das amostras tFC28 e 28Fct.....	70
7.2	Análise por difração de raios X das amostras GFC28t.....	76
7.3	Análise por espectroscopia Mössbauer das amostras tFC28 e 28Fct.....	77
7.3.1	Ajuste de espectros.....	78
7.3.2	Interações hiperfinas à TA em função do tempo de moagem.....	80
7.3.3	Interações hiperfinas à 4.2 K em função do tempo de moagem.....	92
7.4	Análise por espectroscopia Mössbauer das amostras GFC28t.....	97
7.4.1	Interações hiperfinas à TA em função do tempo de moagem.....	97



7.4.2 Interações hiperfinas à 4.2 K em função do tempo de moagem.....	107
 CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES.....	 110
8.1 Eficiência das ferramentas de moagem na RES.	
8.1.1 Tamanho do grão.....	110
8.1.2 Reação de Estado Sólido (RES).....	110
8.2 Formação da liga Fe-Cr nas amostras I e II..	111
8.3 Amorfização da liga Fe-Cr nas amostras G28Fct.....	111
 APÊNDICE A - PROGRAMAS NORMOS.....	 113
 APÊNDICE B - AJUSTE DO ESPECTRO MÖSSBAUER A TA e 4.2 K DA AMOSTRA 20FC28.....	 128
 REFERÊNCIAS .....	 134

## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 - Tamanho efetivo dos grãos contra o tempo de moagem. (a) Amorfo $Ni_{60}Nb_{40}$ (Koch <sup>9</sup> ). (b) Amorfo $Nb_{75}Ge_{25}$ (Politis <sup>10</sup> ).....	8
Fig. 2.2 - Padrões de difração de raios X do sistema $Nb_{75}Ge_{25}$ estudado por Politis et al <sup>10</sup> .....	9
Fig. 2.3 - Intensidade de difração de raios X em função do número de onda do sistema $Ni_{62}Zr_{38}$ preparado por Weeber et al <sup>11</sup> para diferentes tempos de moagem...	10
Fig. 2.4 - Padrões de difração de raios X do sistema $Ni_{62}Zr_{38}$ preparado por Weeber et al <sup>12</sup> : (a) depois de 7.5 horas e (b) depois de 20 horas.....	11
Fig. 2.5 - Vistas superior e frontal de uma vial cilíndrico montado sobre um sistema de quadro vibrante e sobre um sistema planetário.....	13
Fig. 2.6 - Representação esquemática de uma solução sólida	16
Fig. 2.7 - Diagrama de energia livre para uma solução sólida ideal A-B.....	18
Fig. 2.8 - Diagrama de entalpia para o sistema amorfo meta-estável Ni-Nb.....	25
Fig. 3.1 - Possíveis estruturas amorfas com uma subrede.....	35

Fig. 3.2 - Possíveis estruturas magnéticas amorfas com duas subredes.....	37
Fig. 3.3 - Funções de correlações em sistemas com diferentes graus de ordenamento.....	40
Fig. 4.1 - Diagrama de fase magnético das ligas ordenadas $Fe_xCr_{1-x}$ .....	41
Fig. 4.2 - Espectros Mössbauer para o sistema $Fe_{20}Cr_{80}$ tomados para várias temperaturas (ref. 27).....	43
Fig. 4.3 - Dependência do campo hiperfino médio com a temperatura para cada uma das amostras do sistema $Fe_xCr_{1-x}$ , reproduzida da ref. 27.....	44
Fig. 4.4 - Distribuições de campos hiperfinos magnéticos para o sistema $Fe_{20}Cr_{80}$ para várias temperaturas.....	47
Fig. 4.5 - Deslocamento isomérico médio como função da concentração de Fe tomadas da ref. 47.....	48
Fig. 5.1 - Vial cilíndrico e ferramentas de moagem usadas nas amostras I.....	52
Fig. 5.2 - Vial cilíndrico e ferramentas de moagem usadas nas amostras II.....	53
Fig. 5.3 - Padrão de difração de raios X de uma mistura de pós de Fe e Cr puros.....	56
Fig. 5.4 - Padrão de difração de raios X da liga Fe-Cr.....	57
Fig. 5.5 - Diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer..	61
Fig. 6.1 - Interação quadrupolar na transição $I=3/2 \rightarrow I=1/2$ do $^{57}Fe$ .....	66

Fig. 6.2 - Interação magnética na transição $3/2 \rightarrow 1/2$ do $^{57}\text{Fe}$ .....	68
Fig. 7.1 - Padrão de difração de raios X para as amostras tFC28 em função de tempo de moagem.....	71
Fig. 7.2 - Padrão de difração de raios X para as amostras 28Fct em função de tempo de moagem.....	72
Fig. 7.3 - Padrão de difração de raios X dos produtos finais das amostras I e II em torno de seu último plano principal.....	73
Fig. 7.4 - Tamanho efetivo dos cristais no sistema $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$ com o tempo de moagem para as amostras tFC28, 28Fct e G28Fct.....	75
Fig. 7.5 - Padrão de difração de raios X para as amostras G28Fct em função do tempo de moagem.....	76
Fig. 7.6 - (a) Espectros Mössbauer a TA (295 K) da amostra I. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.....	82
Fig. 7.7 - (a) Espectros Mössbauer a TA da amostra II. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.....	84
Fig. 7.8 - A mudança porcentual das áreas das contribuições principais ao espectro Mössbauer a TA: (a) para amostra I e (b) para a amostra II.....	88

Fig. 7.9 - Variação do deslocamento isomérico para cada uma das componentes em função do tempo de moagem: (a) para as amostras I e (b) para as amostras II.....	89
Fig. 7.10 - Variação da largura de linha para cada contribuição em função do tempo de moagem: (a) para as amostras I e (b) para as amostras II.....	90
Fig. 7.11 - Variação da separação quadrupolar em função do tempo de moagem do dublete para as amostras I e II, respectivamente.....	91
Fig. 7.12 - (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra I. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.....	93
Fig. 7.13 - Mudança porcentual das áreas das principais contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K : (a) para a amostra I e (b) para amostra II.....	95
Fig. 7.14 - (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra II. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.....	96
Fig. 7.15 - Espectros Mössbauer a TA das amostras G28Fct.....	97
Fig. 7.16 - Espectros Mössbauer da série de amostras G28Fct ajustadas com um singlete e um dublete.....	99
Fig. 7.17 - Proporção das componentes das amostras G28Fct no ajuste com singlete e dublete.....	101

Fig. 7.18 - Dependência do deslocamento isomérico médio das componentes das amostras G28Fct com o tempo de moagem no ajuste com singlete e dublete.....	101
Fig. 7.19 - (a) Espectros Mössbauer a TA das amostras G28Fct. (b) Distribuições de campo hiperfino magnético....	104
Fig. 7.20 - Proporção das componentes das amostras G28Fct: (a) componente cristalina obtida dos espectros Mössbauer tomados a 4.2 K, (b) componente cristalina obtida dos espectros Mössbauer tomados a TA, (c) componente $P_B$ e (d) componente $P_C$ .....	105
Fig. 7.21 - Dependência do deslocamento isomérico médio das componentes A, B e C das amostras G28Fct com o tempo de moagem.....	106
Fig. 7.22 - (a) Espectros Mössbauer das amostras GFC28t a 4.2 K. (b) Distribuições de campo hiperfino.....	109
Fig. A.1 - Distribuição de campo hiperfino X para o método do histograma.....	115
Fig. B.1 - Espectro Mössbauer a TA da amostra 20FC28 .....	130
Fig. B.2 - Distribuição dos campos magnéticos hiperfinos a TA da amostra 20FC28.....	130
Fig. B.3 - Espectro Mössbauer a 4.2 K da amostra 20FC28.....	132
Fig. B.4 - Distribuição dos campos magnéticos hiperfinos a 4.2 K da amostra 20FC28.....	132

## LISTA DE TABELAS.

Tab. 3.1 - Médias térmicas e configuracionais em sistemas de magnétos.....	33
Tab. 5.1 - Posições dos planos de difração de raios X para o Fe- $\alpha$ , o Cr- $\alpha$ e a liga Fe-Cr.....	55
Tab. 7.1 - Parâmetros hiperfinos da série de amostras tFC28 a TA.....	85
Tab. 7.2 - Parâmetros hiperfinos da série de amostras 28FCt a TA.....	86
Tab. 7.3 - Parâmetros hiperfinos da série de amostras G28FCt a TA (ajuste com singlete e dublete).....	87
Tab. B.1 - Parâmetros hiperfinos da amostra 20FC28 a TA.....	129
Tab. B.2 - Parâmetros hiperfinos da amostra 20FC28 a 4.2 K...	131

## CAPITULO 1

### INTRODUÇÃO.

As técnicas mais difundidas para produzir ligas amorfas estão baseadas no congelamento da estrutura da fase líquida. Por exemplo o método conhecido como "melt spinning", no qual um jato da liga derretida é dirigida até uma roda giratória e resfriada, de modo que o material é resfriado rapidamente com taxas acima de  $10^6$  K/s onde a nucleação e crescimento de fases cristalinas poderiam ser cineticamente evitadas. Outras técnicas como "vapour condensation" passa pela condensação de um gas sob um substrato frio, o qual permite a formação de um filme sobre ele. Iguamente ao primeiro método, a formação da fase cristalina é suprimida. Pela natureza destas técnicas só é possível obter materiais amorfos com pequenas espessuras, ao redor de  $10^3$  a  $10^5$  Å.

Entretanto, nos últimos dez anos, novas técnicas que não envolvem as fases líquidas ou gasosas foram desenvolvidas. As duas mais estudadas produzem Reações de Estado Sólido (RES), uma delas por interdifusão em multicamadas<sup>1</sup> e a outra, matéria deste tese, por moagem (Mechanical Alloying by ball milling). No primeiro caso, os processos por interdifusão acontecem em amostras que consistem de varias camadas finas elementares. Como consequência da



interdifusão entre camadas tem-se a formação de ligas amorfas nas interfaces das mesmas.

A técnica de moagem ou MA é uma técnica de moagem fina, geralmente usa-se bolas, a qual envolve atrito mecânico da mistura de pós elementares ou compostos intermetálicos. Quando uma mistura de pós elementares é submetida a este tratamento, então começa a aparecer uma estrutura de camadas elementares alternadas dentro dos grãos<sup>2</sup> como consequência da solda a frio e fratura repetidas. Estes processos de redução contínuo da espessura das camadas elementares além da interdifusão nas interfaces produzem as ligas amorfas. No caso de moagem de compostos intermetálicos a amorfização ocorre de maneira semelhante à amorfização pela técnica de irradiação iônica, de modo que uma desordem de anti-sítios atômicos precede a reação de amorfização.

As técnicas baseadas em RES tem algumas vantagens sobre as outras, como ser possível preparar amorfos em quantidades relativamente grandes. Também permite produzir ligas de metais com diferentes pontos de fusão.

Resumindo, MA está sendo desenvolvido como um método de reação a frio que permite obter ligas em pó, geralmente em fases amorfas, ou no caso de moagem de compostos intermetálicos para induzir uma transição para amorfização. A caracterização de tais materiais é difícil pela técnica de difração de raios X, devido ao tamanho pequeno dos grãos no pó. Porém a preparação de tais materiais contendo um elemento Mössbauer como <sup>57</sup>Fe permite explorar a informação local contida na interação hiperfina nestes sítios

usando a espectroscopia Mössbauer. Entre os isótopos Mössbauer o  $^{57}\text{Fe}$  resulta ser o metal mais conveniente para começar estes tratamentos. Na literatura<sup>3,4,5</sup> alguns resultados são reportados para os sistemas Fe-X (X=Zr, Al e V) basicamente a partir de medidas realizadas em temperatura ambiente combinadas com medidas de difração de raios X. Devido ao caráter magnético de algumas fases do sistema é necessário combinar estes dados com medidas em baixas temperaturas.

Neste trabalho nós reportamos o estudo de ligas amorfas  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$  produzidas pela técnica de moagem mecânica MA usando dois tipos de ferramentas com o objetivo de ver as mudanças do caminho da RES. As possibilidades de contaminação por oxigênio também serão discutidas.

Com a finalidade de testar qual parte dos resultados que depende da RES ou da morfologia em nossas primeiras amostras, nós preparamos uma terceira amostra usando MA sob uma solução sólida da liga cristalina do sistema  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$ . Neste caso procuramos uma transição da fase cristalina à uma fase amorfa. Convencionalmente, a razão de raios atômicos entre os dois constituintes da liga binária é considerada como um critério importante na avaliação da capacidade da formação de vidros pela técnica de "melt spinning". A diferença de raios atômicos geralmente poderia ser maior que 15%. Porém para muitos sistemas binários, uma fase amorfa não pode ser conseguida por resfriamento rápido da fase líquida. Um destes sistemas é Fe-Cr, no qual os constituintes tem tamanhos atômicos semelhantes (as distâncias interatômicas entre o Fe e o Cr numa

estrutura bcc são 0.24823 e 0.24980 nm respectivamente). Durante a moagem, uma quantidade da energia livre é armazenada no material devido ao trabalho a frio, o qual produz acumulação de defeitos na rede, tais como vacâncias, interstícios e deslocções. Schwarz<sup>6</sup> et al. sugere que para compostos intermetálicos se tem uma concentração crítica de defeitos na rede a partir da qual o composto é instável e uma transição a uma fase amorfa acontece. Assim, se a estrutura periodica é destruída numa temperatura menor que a temperatura de cristalização e a subsequente relaxação com respeito à estrutura cristalina não ocorre, a resultante estrutura amorfa poderia ser retida.

Outro aspecto importante está relacionado com o entendimento dos processos que levam a formação das fases presentes em materiais submetidas à moagem. Também neste caso a espectroscopia Mössbauer pode dar informações que levam a uma compreensão maior dos mecanismos microscópicos envolvidos.

## CAPÍTULO 2

### TÉCNICA: MECHANICAL ALLOYING.

#### 2.1 Mechanical Alloying e a Reação de Estado Sólido (RES).

Basicamente a técnica conhecida como Mechanical Alloying (MA)-liga mecânica- é um processo de moagem fina com bolas de alta energia, com a qual se produz ligas metálicas amorfas por solda a frio e fratura repetidas das partículas em pó . As junções e deformações sucessivas obrigam as partículas a entrarem em contato necessário para a ocorrência de uma Reação de Estado Sólido (RES). Em tal situação se geram condições locais de temperatura e pressão sobre os elementos que se deseja trabalhar, isto como consequência da transferência da energia das bolas, ou ferramentas usadas na moagem. Nesta técnica, a RES<sup>7</sup> se dá através de processos de difusão rápida nos quais, preferencialmente, se tem um átomo pequeno difundindo-se rapidamente na matriz do maior, embora não seja esta última condição obrigatória. Além disso o sistema é caracterizado por exibir um calor de mistura negativo, o qual nos referiremos na seção 2.3 ao apresentar a entalpia de formação para sistemas amorfos. Esta técnica inibe a nucleação e crescimento de fases cristalinas em temperaturas abaixo da temperatura de

cristalização, conceito ao qual nos referiremos também na seção 2.3. Nestas temperaturas o tempo necessário para a amorfização é muito menor do que os tempos relacionados com a nucleação e crescimento de fases cristalinas. De tal maneira estas são cineticamente eludidas.

Esta técnica tem algumas vantagens sobre as convencionalmente usadas para a preparação de amorfos, por exemplo em princípio não se tem maiores problemas para produzir ligas metálicas de elementos com diferentes pontos de fusão, justamente por se tratar de uma técnica de fusão a frio. Além disso, com este processo pode-se preparar amorfos em quantidades maiores que as obtidas com outros métodos.

Também é possível a produção de amorfos por moagem de fases cristalinas de uma liga previamente preparada. Weeber et al<sup>8</sup> preparam o sistema amorfo  $\text{Ni}_{61}\text{Zr}_{39}$  pela moagem de duas fases da liga cristalina.

Em nosso caso se preparou primeiro, com a técnica anteriormente citada, o sistema amorfo  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$  partindo da moagem de quantidades de Fe e Cr de alta pureza na proporção desejada. Posteriormente, com a finalidade de comparar os resultados e poder caracterizar a formação da liga, preparou-se uma amostra policristalina do mesmo sistema fazendo uso de um forno de fusão a arco. No capítulo 7 se mostram os resultados obtidos e que são material desta tese.

## 2.2 Tipos de reações.

Quando são utilizados pós elementares das componentes que se procura amorfizar como material inicial para os processos MA, Weeber et al<sup>7</sup> distinguem até três tipos de reações de amorfização produzidas basicamente pelo uso de diferentes ferramentas de moagem:

i) A primeira, tipo I, se caracteriza por um rápido crescimento das larguras de linha dos picos nos padrões de difração de raios X obtidos de amostras com diferentes tempos de moagem, o qual indica uma diminuição de maneira contínua do tamanho efetivo dos grãos. Também se caracteriza por uma diminuição das intensidades dos picos que representam os diversos planos de reflexão até ficar reduzido somente a um plano principal, que indica a formação de uma estrutura amorfa do sistema.

A Figs. 2.1 (a) e (b), mostram o comportamento do tamanho efetivo dos grãos em função do tempo de moagem para duas amostras, as quais podem ser consideradas como exemplos deste tipo de reação. Uma corresponde ao amorfo  $Ni_{60}Nb_{40}$  relatado por Koch et al<sup>9</sup> e a outra corresponde ao amorfo  $Nb_{75}Ge_{25}$  relatado por Politis et al<sup>10</sup>.

A Fig. 2.2 mostra os correspondentes padrões de difração do sistema acima citado  $Nb_{75}Ge_{25}$  à medida que se aumenta o tempo de moagem, de modo que depois de 10 horas se observa a destruição de todos os planos de difração exceto o plano [110] do Nb.

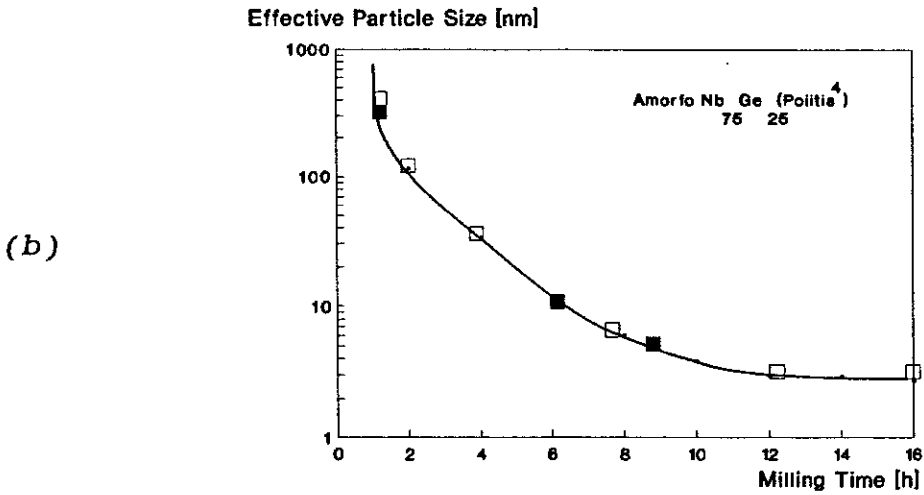
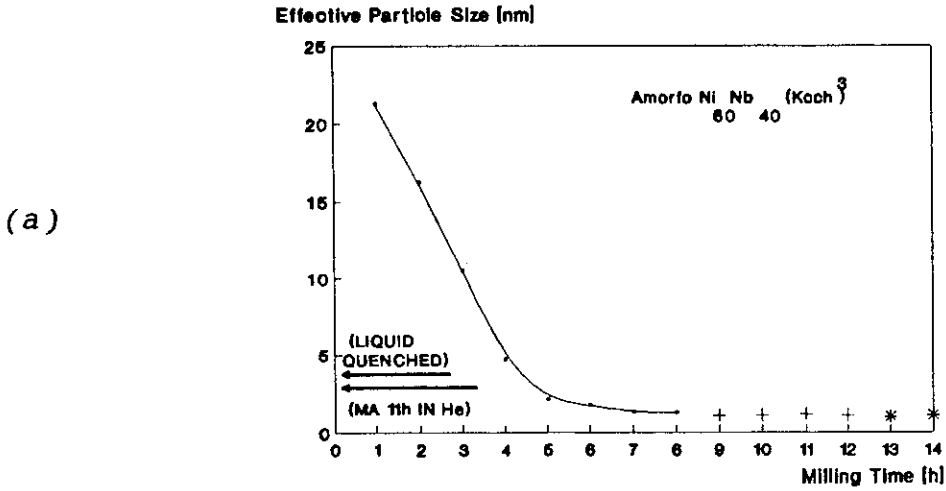


Fig. 2.1 Tamanho efetivo dos grãos contra o tempo de moagem.  
(a) Amorfo Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub>(Koch). (b) Amorfo Nb<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub>(Politis<sup>10</sup>)

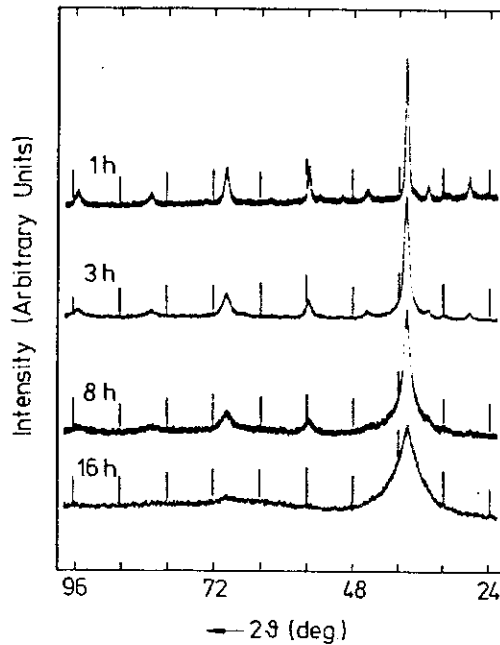


Fig. 2.2 Padrões de difração de raios X do sistema Nb<sub>75</sub>Ge<sub>25</sub> estudado por Politis et al<sup>10</sup>.

ii) O segundo tipo de reação, tipo II, se caracteriza por uma diminuição contínua das intensidades dos diversos planos de reflexão, acompanhado de um ligeiro alargamento das linhas, situação diferente da que ocorre com as reações tipo I. Na Fig. 2.3 se mostra os padrões de difração correspondentes ao sistema Ni<sub>62</sub>Zr<sub>38</sub> relatado por Weeber et al<sup>11</sup>, tomados para diferentes tempos de moagem até conseguir a amorfização do sistema. No equipamento de moagem se usou um vial cilíndrico com duas bolas de 3 cm, todos de aço inoxidável. O vial foi montado sobre um quadro vibrante e para evitar a oxidação dos reagentes se manipulou a amostra em atmosfera de argônio.



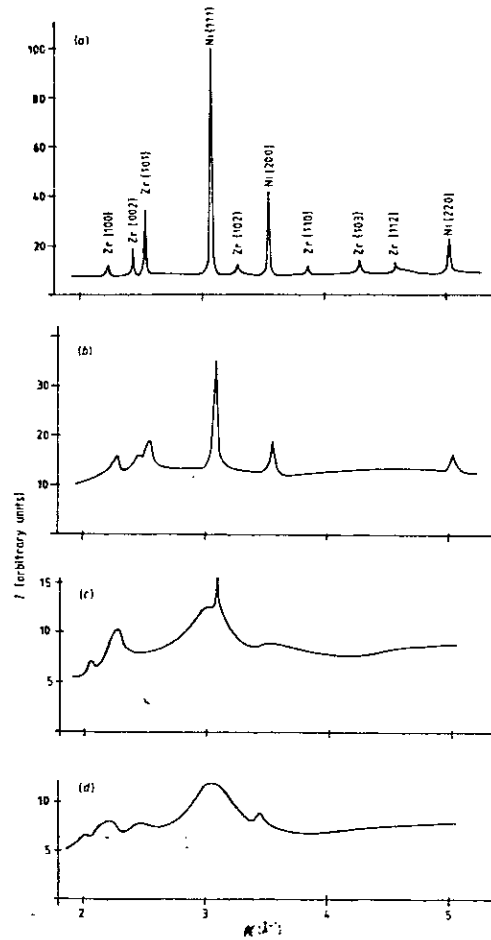


Fig. 2.3 Intensidade de difração de raios X em função do número de onda do sistema  $Ni_{62}Zr_{38}$  preparado por Weeber et al<sup>11</sup> para diferentes tempos de moagem. (a) Mistura de pós cristalinos, (b) logo 47 hrs, (c) logo 94 hrs e (d) logo 184 hrs de moagem.

iii) O terceiro tipo de reação, tipo III, passa pela formação de produtos intermetálicos, até a transformação dos mesmos numa liga amorfa homogênea. As Figs. 2.4 (a) e (b) mostram os espectros de difração de raios X tomados ao sistema  $Ni_{62}Zr_{38}$  estudado por Weeber et al<sup>12</sup>, sendo a amostra preparada com outro equipamento de

moagem; um vial cilíndrico contendo 12 bolas de 1cm de diâmetro, todo em aço inoxidável. A preparação da amostra se realizou no interior de um globo com argônio puro. Na Fig. 2.4 (a) pode-se notar a presença de um produto intermediário depois de 7.5 horas de moagem, o qual deposita-se como uma fina película sobre as ferramentas de moagem. Finalmente após 20 horas se completa o processo de amorfização.

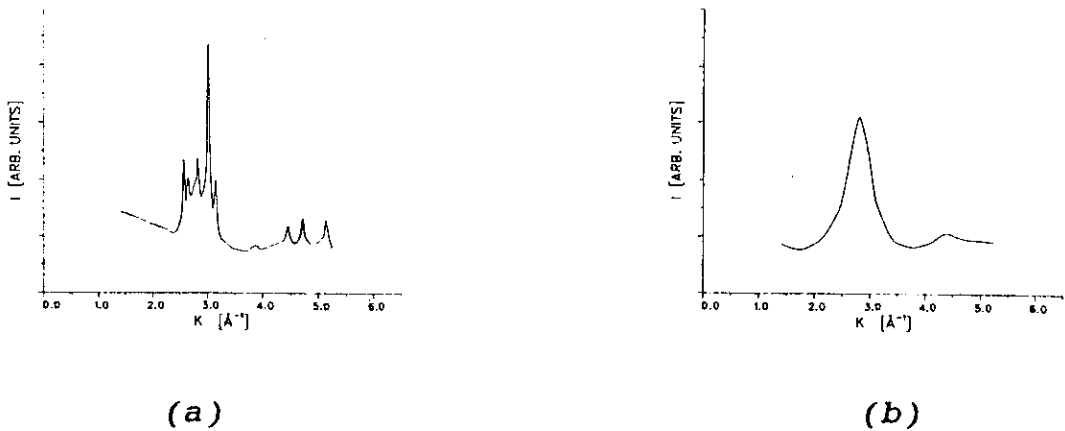


Fig. 2.4 Padrões de difração de raios X do sistema  $Ni_{62}Zr_{38}$  preparado com um sistema planetário por Weeber et al.<sup>12</sup>: a) depois de 7.5 horas e b) depois de 20 horas.

Assim as reações de amorfização, tipo II e III, foram observadas para o sistema  $Ni_{62}Zr_{38}$  por Weeber usando diferentes equipamentos de moagem. A partir de considerações simples Weeber<sup>7</sup> supôs que apesar das diferenças nos equipamentos usados, isto é, um vial cilíndrico montado em um sistema de quadro vibrante ou em um sistema planetário, a energia de impacto gerada por ambos é aproximadamente da mesma ordem. Embora, o contato entre as bolas e o material sejam diferentes, por exemplo nos sistemas de quadro vibrante os impactos das bolas são mais pontuais e localizados, de

modo que a energia por unidade de área transmitida ao material será maior que no caso de um sistema planetário, onde o contato das bolas com o material é maior e portanto, a energia por unidade de área é menor. Conseqüentemente, a temperatura local depois do impacto com uma bola é maior no caso do vial montado num aparelho de quadro vibrante do que num sistema planetário. É possível que para um sistema planetário o tempo característico para a difusão do sistema Ni-Zr seja maior que os tempos requeridos para a nucleação e crescimento de algum composto intermediário cristalino, de tal maneira que este aparece antes da amorfização completa.

Resumindo, em MA se tem 3 tipos de reações de amorfização, onde a ocorrência de uma ou outra dependerá das ferramentas utilizadas, já que elas determinam certas condições locais durante o processo de moagem como a energia transferida por impacto sobre o material, a temperatura local depois do impacto e a ordem típica do tamanho dos grãos.

A Fig. 2.5 mostra um vial cilíndrico, contendo só uma esfera de moagem, montada sobre um sistema de quadro vibrante e outro sobre um sistema planetário. A diferença entre um e outro está no contato da esfera com o material e será maior no caso do sistema planetário, enquanto que para o outro sistema os impactos são mais fortes. G. Martin et al<sup>13</sup> estimaram que a potência transmitida  $P$  ao material está dada por:

$P \propto mg A\omega$ , para sistema de quadro vibrante, sendo  $m$  a massa da bola,  $A$  e  $\omega$  a amplitude e frequência de pulsação respectivamente,

e  $P \propto ml^2 \Omega^2 \omega$ , para um sistema planetário onde  $r$  é o raio do vial,  $R$  o raio do disco, enquanto que  $\Omega$  é velocidade angular do disco e  $\omega$  a velocidade angular do vial com respeito ao disco.

Com estas relações, se estimou que as energias transferidas nos impactos eram da ordem de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$  eV por segundo e por átomo.

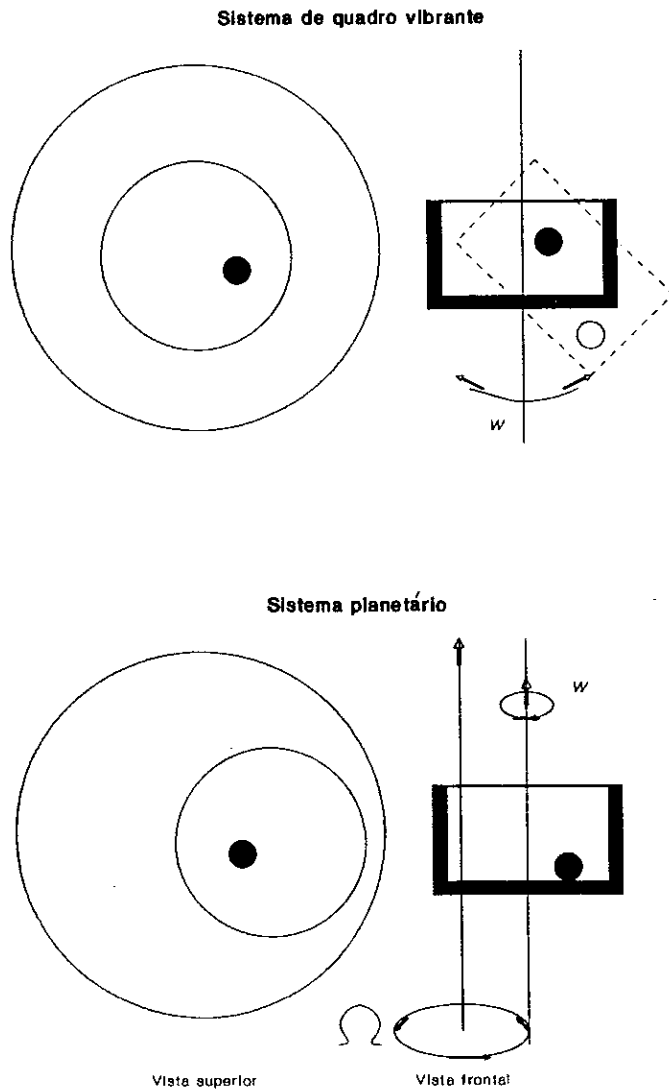


Fig. 2.5 Vistas superior e frontal de um vial cilíndrico montado sobre um sistema de quadro vibrante e sobre um sistema planetario, respectivamente.

### 2.3 Modelo de Miedema.

Começaremos lembrando alguns conceitos termodinâmicos como a entalpia, a energia livre de Gibbs e a entropia, os quais utilizaremos quando descrevermos a cinética da RES.

A entalpia de um sistema é quantidade de calor armazenada no mesmo e é dada por:

$$H = E + PV,$$

onde: E é a energia interna do sistema, P a pressão e V o volume. A energia livre de Gibbs determina a estabilidade relativa do sistema para transformações que ocorrem a temperatura e pressão constante e é dada por:

$$G = H - TS,$$

onde, T é a temperatura absoluta e S a entropia do sistema, que dá o grau de desordem do sistema. De tal modo que se a pressão é constante se tem:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{e} \quad -S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Consideremos uma solução binária de dois tipos de átomos diferentes A e B, sendo  $X_A$  e  $X_B$  as frações de cada tipo de átomos, de modo que:

$$X_A + X_B = 1.$$

A Fig. 2.6 mostra o sistema antes e depois da mistura. De tal maneira que a energia livre do sistema antes de ser misturado é dada por:

$$G = X_A G_A + X_B G_B,$$

isto é, a soma das energias livres de cada conjunto de átomos,  $G_A$  e  $G_B$ , respectivamente.

A energia livre do sistema  $G'$  depois da mistura dos constituintes até a obtenção do que se conhece como uma solução sólida é:

$$G' = G + \Delta G_{\text{mis}},$$

onde  $\Delta G_{\text{mis}}$  é a variação na energia livre de Gibbs causada pela mistura.

Desde que:

$$G = H - TS \quad \text{e} \quad G' = H' - TS',$$

se tem que:

$$G' - G = (H' - H) - T(S' - S),$$

de onde:

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T \Delta S_{\text{mis}} \quad (2.3.1),$$

$\Delta H_{\text{mis}}$  corresponde ao calor absorvido (se for positivo) ou emitido (em caso de ser negativo) pelo sistema durante o processo de constituição da solução sólida. Se desprezarmos a variação de volume, então  $\Delta H_{\text{mis}}$  representará a variação da energia interna.

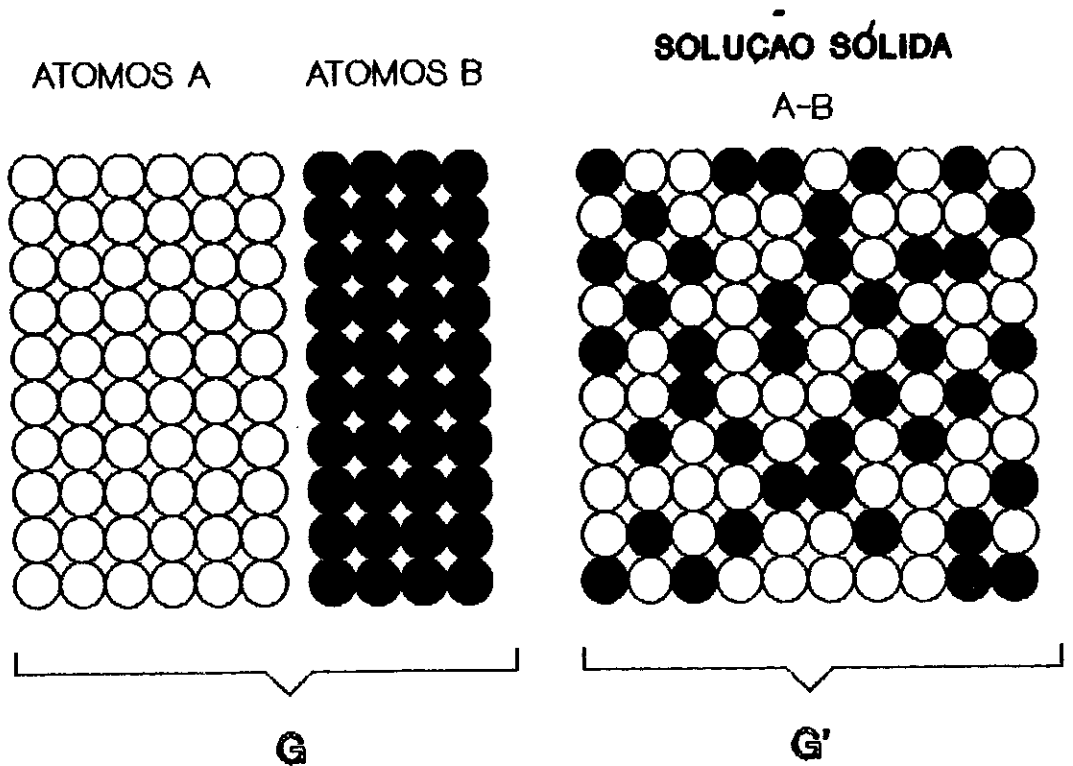


Fig. 2.6 Representação esquemática de uma solução sólida.

Para soluções sólidas ideais  $\Delta H_{\text{mis}} = 0$ , de modo que:

$$\Delta G_{\text{mis}} = - T \Delta S_{\text{mis}}.$$

Considerando que  $S = k \ln \omega$ , onde  $\omega$  é em geral o número de estados do sistema e que para o caso de uma entropia térmica, corresponde ao número de maneiras nas quais a energia térmica do sólido pode ser dividida entre os átomos, então antes da mistura  $\omega$  é igual a 1, de modo que  $S=0$ . Depois da mistura a solução sólida é do tipo substitucional e todas as configurações de átomos são igualmente prováveis, assim teremos que o número de maneiras distintas de compor os átomos sobre os sítios atômicos não equivalentes da rede é:

$$\omega' = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!},$$

utilizando a aproximação de Stirling e tomando em conta que  $N_A$  e  $N_B$  correspondem aos números totais de átomos de cada tipo que são iguais a  $X_A N_a$  e  $X_B N_a$  respectivamente, onde  $N_a$  é o número de Avogadro, assim teremos:

$$\Delta S_{\text{mis}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B),$$

com o qual:

$$\Delta G_{\text{mis}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B), \quad R = N_a k,$$



finalmente teremos:

$$G' = X_A G_A + X_B G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B).$$

Esta expressão pode ser reescrita em termos dos potenciais químicos na seguinte forma:

$$G' = \mu_A X_A + \mu_B X_B,$$

onde:  $\mu_A = G_A + RT \ln X_A$  e  $\mu_B = G_B + RT \ln X_B$ .

A Fig. 2.7 nos mostra um diagrama da energia livre de um sistema antes e depois da mistura para o caso de uma solução ideal, com  $\Delta H_{\text{mis}} = 0$ .

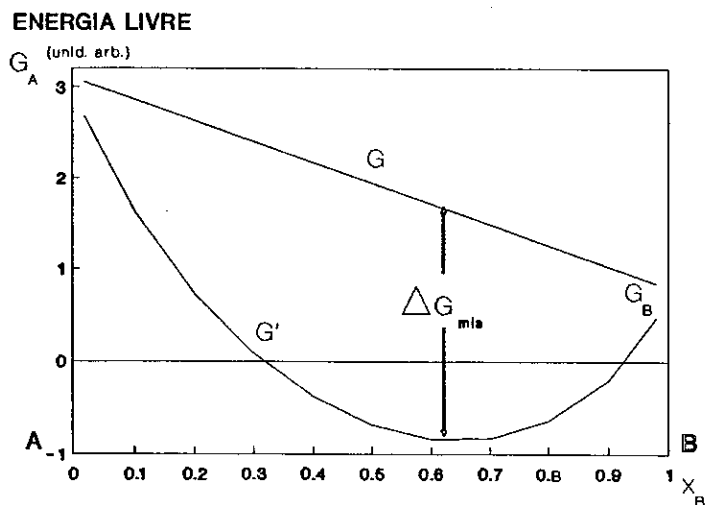


Fig. 2.7 Diagrama de energia livre para uma solução sólida ideal A-B.

Em geral,  $\Delta H_{\text{mis}}$  pode ser diferente de zero, segundo o processo seja endotérmico (positivo) ou exotérmico (negativo). Para ter uma idéia aproximada do comportamento de  $\Delta H_{\text{mis}}$  recorreremos a uma extensão do modelo da solução ideal conhecida como a aproximação quase-química, no qual se assume que o calor da mistura é devido só as energias das ligações entre os átomos adjacentes. Considerando que: as ligações A-A tem energias  $\epsilon_{AA}$ , as ligações B-B tem energias  $\epsilon_{BB}$  e as ligações A-B tem energias  $\epsilon_{AB}$ , teremos que a energia interna da solução é dada por:

$$E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB},$$

onde:  $P_{AA}$ ,  $P_{BB}$  e  $P_{AB}$  correspondem ao número de ligações de cada tipo.

Finalmente tendo em conta que antes da mistura só se tinha ligações A-A e B-B e que o número de ligações  $P_{AB}$  aparece a partir de contribuições iguais de cada tipo de átomo, se deduz que:

$$\Delta H_{\text{mis}} = P_{AB} (\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2), \quad (2.3.2)$$

isto permite definir  $\epsilon$  como:

$$\epsilon = \Delta H_{\text{mis}} / P_{AB} = (\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2)$$

Naturalmente se  $\epsilon = 0$ , então,  $\Delta H_{\text{mis}} = 0$  e estamos no caso de uma solução ideal.

Para um sistema com uma disposição de átomos distribuídos aleatoriamente, o número de ligações A-B em um mol é:

$$P_{AB} = N_a z X_A X_B, \quad (2.3.3)$$

onde  $z$  é o número de ligações por átomo.

Combinando (2.3.2) e (2.3.3) resulta:

$$\Delta H_{\text{mis}} = \Omega X_A X_B, \quad (2.3.4)$$

onde  $\Omega = N_a z \epsilon$ .

Se observa que dependendo do sinal de  $\epsilon$ , o calor envolvido no sistema será endotérmico ou exotérmico. Considerando que a energia das ligações é zero quando os átomos estão separados no infinito então as energias dos diferentes tipos de ligações são negativas. De modo que se o valor médio das energias das ligações de um mesmo tipo é menor que a energia das ligações entre átomos diferentes, então  $\epsilon < 0$  e  $\Delta H_{\text{mis}} < 0$ .

As soluções reais que satisfazem a relação (2.3.4) recebem o nome de soluções regulares.

Para compostos cristalinos é possível estimar a entalpia de formação com ajuda do modelo semi-empírico de Miedema<sup>14,15</sup>. Segundo este modelo os átomos de um metal são considerados como blocos construídos quase-macroscopicamente, com características e propriedades semelhantes aos metais em "bulk" volume macroscópico. De tal forma que quando uma ligação entre dois metais é

estabelecida, significa que os blocos elementares de átomos tem o contato superficial necessário para formar a ligação. Como resultado teremos um calor de formação como efeito da entalpia. Esta entalpia se conhece como entalpia química e basicamente tem duas contribuições: uma negativa como resultado da transferência de carga eletrônica a qual depende da diferença do parâmetro de eletronegatividade,  $\phi^*$ , dos metais envolvidos no processo. A segunda contribuição aparece como consequência da eliminação da descontinuidade na função densidade de elétrons,  $n_{ws}$ , no contorno da célula atômica de Wigner-Seitz. Este último termo é positivo e depende da diferença  $\Delta(n_{ws}^{1/3})$ .

No caso de uma liga binária  $A_{x_A} B_{1-x_A}$ , a entalpia de formação desta liga segundo este modelo, é:

$$\Delta H_f(A_{x_A} B_{1-x_A}) = x_A f_B^A \Delta H_{sol}^{A \text{ em } B},$$

onde:  $\Delta H_f(A_{x_A} B_{1-x_A})$  corresponde a entalpia de formação da liga  $A_{x_A} B_{1-x_A}$ ,  $x_A$  é a fração de átomos A, entretanto  $f_B^A$  é o número de átomos B vizinhos mais próximos que rodeiam ao átomo A e  $\Delta H_{sol}$  é a entalpia da solução de A em B ou a entalpia da solução de um átomo A em uma grande quantidade de átomos B. Em geral para uma liga binária de átomos A e B é conveniente considerar a média da formação de entalpias de A em B e de B em A, de modo que:

$$\Delta H_f(A_{x_A} B_{1-x_A}) = x_B x_A f_B^A \Delta H_{sol}^{A \text{ em } B} + x_A x_B f_A^B \Delta H_{sol}^{B \text{ em } A} \quad (2.3.5)$$

Desde que os efeitos da entalpia aparecem nas interfaces -superfície de contato entre átomos diferentes-, as frações  $f_B^A$  e  $f_A^B$  estão relacionadas com as concentrações superficiais  $c_B^s$  e  $c_A^s$  de átomos B e A, respectivamente. De maneira que para líquidos ou soluções sólidas regulares se tem:

$$f_B^A = c_B^s \text{ e } f_A^B = c_A^s, \quad (2.3.6)$$

onde:  $c_B^s$  e  $c_A^s$  vem expressas por:

$$c_B^s = [(1 - x_A)V_B^{2/3}] / [x_A V_A^{2/3} + (1 - x_A)V_B^{2/3}]$$

e

$$c_A^s = [(1 - x_B)V_A^{2/3}] / [x_B V_B^{2/3} + (1 - x_B)V_A^{2/3}].$$

sendo  $V_A$  e  $V_B$  os volumes molares dos metais puros A e B.

Para estruturas cristalinas Miedema estimou que:

$$f_B^A = c_B^s [1 + 8(c_A^s c_B^s)],$$

(2.3.7)

$$f_A^B = c_A^s [1 + 8(c_A^s c_B^s)].$$

Weeber<sup>16</sup> propôs empiricamente que para ligas amorfas com ordenamento químico de curto alcance as relações (2.3.7) se convertem em:

$$f_B^A = c_B^s [1 + 5(c_A^s c_B^s)],$$

(2.3.B)

$$f_A^B = c_A^s [1 + 5(c_A^s c_B^s)].$$

De tal maneira que combinando as equações (2.3.5) e (2.3.B) se obtém a entalpia de formação de uma liga amorfa a partir das entalpias das soluções cristalinas.

A entalpia de formação para soluções sólidas cristalinas<sup>17</sup> tem três contribuições principais:

i) A contribuição química aparece como consequência da mistura dos metais diferentes a qual comentamos acima. Em geral a entalpia da mistura não é uma função simétrica da concentração, de tal maneira que uma solução é tomar a média das entalpias das soluções de A em B e de B em A, tal como em (2.3.5).

ii) A contribuição elástica é devida à possibilidade de que na solução, átomos diferentes possuam sítios equivalentes na rede. Este termo leva em consideração o fato de que a rede cristalina de uma liga binária pode ser decomposta em duas sub-redes  $\alpha$  e  $\beta$  para os átomos A e B, respectivamente, de modo que durante o processo os átomos podem trocar de sítios nas respectivas sub-redes. Isto dá lugar a uma energia "mismatch" de recombinação, que se estima a partir do modelo de Miedema considerando a energia que se investe na inclusão de um átomo em um buraco, ou uma vacância, da sub-rede do outro tipo de átomo. Geralmente os volumes dos buracos e os átomos são diferentes, razão pela qual ao entrar em contato o sistema entra em um estado de "stress", onde a energia elástica

dependerá dos módulos elásticos dos átomos e da matriz onde se depositam, além das correções nos volumes.

iii) A contribuição estrutural reflete a preferência dos metais de transição a cristalizar em um dos três principais tipos de estruturas cristalinas: bcc, hcp e fcc.

Embora, em ligas amorfas as contribuições elásticas e estruturais são mínimas, de modo que a contribuição química, responsável pelo ordenamento de curto alcance, resulta ser a principal. Não obstante existe outra contribuição, que Loeff et al<sup>17</sup> quantificam, que reflete a desordem relativa dos sólidos amorfos comparado com o calor de fusão para líquidos. Para líquidos esta entalpia é da ordem de  $8.3T_m$  (j-mol<sup>-1</sup>), onde  $T_m$  é a temperatura de fusão média, dada por:

$$T_m = x_A T_{m,A} + x_B T_{m,B}.$$

Em ligas amorfas se tem um certo grau de relaxação ao estado sólido, tal que a contribuição para entalpia será menor e estimada em primeira ordem em  $3.5T_m$ . De modo que a entalpia de formação de uma liga amorfa será:

$$\Delta H(\text{amorfo}) = \Delta H(\text{químico}) + 3.5T_m. \quad (2.3.9)$$

A Fig. 2.8 mostra como exemplo, a entalpia de formação do sistema amorfo meta-estável Ni-Nb em função da concentração, através da curva contínua. Para concentrações de Ni compreendidas entre

$0.30 < x_{Ni} < 0.70$ , se usou as expressões (2.3.5) e (2.3.8). Para  $x_{Ni} = 0$  e  $x_{Ni} = 1$  se considerou somente o último termo de (2.3.9), além de que entre  $0 < x_{Ni} < 0.30$  e em  $0.70 < x_{Ni} < 1$  se fez uma interpolação. Finalmente as curvas pontilhadas representam as entalpias das soluções terminais, consideradas como soluções diluídas<sup>18</sup>. As tangentes comuns a ambas curvas determinam o intervalo de formação de sistema vidro metálico.

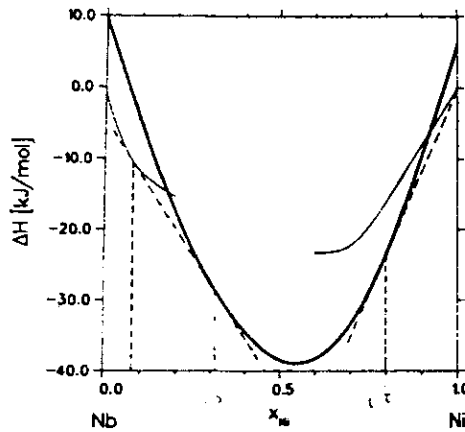


Fig. 2.8 Diagrama de entalpia para o sistema amorfo meta-estável Ni-Nb.

Para a determinação da temperatura de cristalização  $T_x$  Weeber<sup>16</sup> introduziu uma modificação ao modelo de Buschow<sup>19</sup>, segundo o qual a cristalização se dá por difusão atômica e a temperatura de cristalização é proporcional à energia de ativação. De acordo com este modelo existe uma relação linear entre a temperatura de cristalização e a entalpia de formação de um buraco do tamanho do



átomo mais pequeno, o qual se pode calcular usando os resultados de Miedema<sup>20</sup> sobre entalpia de formação de mono-vacâncias. Weeber introduziu um ordenamento químico de curto alcance para o cálculo das entalpias e encontrou um melhor ajuste dos dados experimentais para 214 ligas amorfas, obtendo:

$$T_x = 5\Delta H_h^s + 275, \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

onde: 
$$\Delta H_h^s = (1 - f_B^A)\Delta H_{1v}^A + f_B^A(V_A/V_B)^{5/6}\Delta H_{1v}^B,$$

na qual;  $\Delta H_{1v}^A$  e  $\Delta H_{1v}^B$  são as entalpias de formação de uma mono-vacância em um metal puro A e em um metal puro B, respectivamente.

#### 2.4 Mechanical Alloying e a Reação de Estado Sólido para Amorfização (RESA).

Um grande número de compostos intermetálicos amorfos tem sido descobertos através de RESA sem necessidade de resfriamento rápido de fases líquidas ou gasosas. Isto foi obtido através de técnicas de irradiação iônica ou de elétrons e mais recentemente por MA. Considerando que os estados amorfos são estados meta-estáveis, então para que a RESA ocorra é necessário que a energia livre de Gibbs seja aumentada. Em consequência para que uma transição cristalina-amorfo (TCA) se produza é necessário fornecer energia ao sistema. Em MA esta energia se obtém do impacto de bolas de

altas energia. Esta energia é armazenada no material em forma de vacâncias, defeitos interticiais, deslocamentos, de fronteira de grãos e desordem atômico. De modo que esta desordem dos sítios e anti-sítios atômicos antecede a TCA<sup>21</sup>. Petra Irmgard Loeff<sup>22</sup> investigou como a desordem atômica, a contribuição química, a energia elástica do cristal podem ser responsável pela ocorrência da RESA.

## CAPÍTULO 3

### MAGNETISMO EM SISTEMAS AMORFOS.

#### 3.1 Definições.

Em princípio a diferença básica que se pode estabelecer entre um sólido amorfo e outro cristalino é que nos amorfos não é possível encontrar dois sítios atômicos que sejam equivalentes, situação que ocorre nos sólidos cristalinos considerando sua simetria bem definida. Além disto, todas as direções macroscópicas nos materiais amorfos são equivalentes, embora seja possível ocorrer um ordenamento de curto alcance, que geralmente envolve os primeiros vizinhos, como consequência das ligações químicas e dos contatos entre átomos. Superposto a este ordenamento de curto alcance pode ocorrer outro ordenamento de maior alcance, de caráter magnético, através da interação de troca. De tal maneira, que nestes casos existe uma temperatura crítica abaixo da qual o sistema pode apresentar um ordenamento de longo alcance dos momentos magnéticos localizados, semelhante aos materiais cristalinos.

Como foi mencionado anteriormente, os sistemas magnéticos amorfos

se caracterizam por um alto grau de desordem interna .Isto significa que a desordem se refere às posições dos átomos, à posição e orientação dos spins, à magnitude dos spins e à magnitude da interação de troca, responsáveis pelo acoplamento magnético. Por definição, o sistema de magnetos amorfos são desordenados devido a ausência de uma rede cristalina na estrutura do sistema, embora, nem todos os sistemas de magnetos desordenados sejam amorfos. Por exemplo: a fase spin-glass que se forma em soluções diluídas de elementos magnéticos numa estrutura cristalina não magnética na qual as posições dos átomos são regulares mas a distribuição de spin é aleatória. Outro exemplo são as soluções sólidas dos elementos magnéticos, onde os átomos, inclusive aqueles que possuem spin, se encontram em posições fixas ordenadas, embora a magnitude dos momentos magnéticos localizados variem aleatoriamente. Por exemplo o sistema Fe-Cr para baixas concentrações de Fe ou Cr apresenta o comportamento de uma solução sólida.

Como comentaremos na seção seguinte, com maior detalhe, é a interação de troca, que determina basicamente o acoplamento magnético entre os spins, o qual pode ser de curto alcance quando se acoplam os spins dos vizinhos mais próximos ou de longo alcance quando o acoplamento se realiza através dos spins dos elétrons itinerantes o qual seria um acoplamento indireto.

Normalmente se encontram magnetos amorfos nas seguintes formas: ferromagnéticos, ferrimagnéticos e ferrimagnéticos não-colineares, estes últimos, por sua vez, poderiam apresentar-se como

sperimagnéticos, speromagnétos ou asperomagnétos. Sobre as características dos mesmos, também comentaremos na seção seguinte.

### 3.2 Interação de troca.

A interação de troca entre os pares de íons com spins  $S_i$  e  $S_j$  se expressa através do Hamiltoniano de Heisenberg como:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i>j} J(r_{ij}) S_i \cdot S_j$$

onde  $J(r_{ij})$ , é o parâmetro de acoplamento de troca efetivo, que pode ser positivo ou negativo significando uma disposição paralela ou antiparalela destes spins. Neste caso se assume que a interação de troca é isotrópica e depende da distância relativa entre os íons, isto é, da superposição de suas funções de onda eletrônica. Assim, quando se tem a interação direta entre os spins localizados, usa-se o Hamiltoniano de Heisenberg. Embora, em outros casos possa ocorrer um magnetismo itinerante como consequência da contribuição proveniente da polarização dos spins dos elétrons de condução, produzindo uma comunicação indireta entre dois íons magnéticos separados por distâncias maiores que as dos primeiros vizinhos.

Em nosso caso, magnetos amorfos metálicos, se caracterizam por apresentar uma apreciável resistividade, da ordem de algumas centenas de  $\mu\Omega\text{cm}$  a baixas temperaturas, de tal modo que se tem uma forte tendência de localização dos elétrons de condução. Isto

significa que a desordem estrutural diminui o livre caminho médio dos elétrons de condução reduzindo a interação de troca indireta, de maneira que nos materiais magnéticos amorfos a interação de troca direta é importante.

Resumindo teremos:

- i) a interação de troca direta, e
- ii) a interação de troca indireta do tipo RKKY.

A interação de troca direta expressa-se através de um Hamiltoniano tipo Heisenberg.

A interação de troca indireta, chamada de interação de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY), corresponde a interação que ocorre quando os elétrons magnéticos de um íon induzem uma polarização oscilatória de spins dos elétrons da banda de condução. Nesta situação um segundo íon interage com o primeiro através da polarização dos elétrons de condução. Considerando que o livre caminho médio dos elétrons de condução seja infinito e assumindo uma interação isotrópica, então pode-se recorrer a seguinte forma assintótica:

$$\mathcal{H}_{\text{RKKY}} \approx -(J^2/r^3) \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \cos(2k_F r),$$

onde;  $k_F$  corresponde o momento de Fermi,  $r$  a distância de separação entre os íons e  $J$  a constante de acoplamento através dos elétrons de condução. No caso em que o caminho livre médio dos elétrons seja finito esta expressão é inadequada. Para os magnéticos metálicos amorfos, que comentamos anteriormente, o livre caminho

médio é da ordem das distâncias dos vizinhos mais próximos, causando assim uma apreciável resistividade elétrica

### 3.3 Possíveis estruturas magnéticas amorfas.

A desordem topológica das estruturas amorfas geram uma variação aleatória dos campos cristalinos em cada sítio atômico, de modo que um hamiltoniano mais completo que inclua estas deformações dos campos cristalinos locais e as diversas interações de troca é dado por:

$$\mathcal{H} = -\sum_i D_i S_{iZ}^2 - \sum_{i>j} J(r_{ij}) S_i \cdot S_j .$$

Neste sentido, a magnitude e orientação dos spins numa estrutura magnética dependem da competição entre a interação de troca e a interação elétrica anisotrópica. Por exemplo, no caso de elementos magnéticos, tais como metais de transição, o primeiro termo resulta ser muito pequeno comparado com o segundo. Embora nos elementos magnéticos amorfos de terras raras as interações podem ser da mesma ordem, podem ocorrer casos onde predomina a interação de troca.

Conseqüentemente uma estrutura amorfa de átomos caracterizados por interações magnéticas como as descritas acima, segue as seguintes estruturas magnéticas<sup>22</sup>:

i) ferromagnéticas,

- ii) antiferromagnéticas,
- iii) speromagnéticas e
- iv) asperomagnéticas.

Si, "-" representa a média térmica ou temporal e "< >" é a média tomada sobre todos os pares separados pela mesma distância  $r_{ij}$  ( $\geq a$ , o parametro de rede), então podemos estabelecer as seguintes diferenças entre cada um deles apresentadas na Tabela 3.1. A Fig. 3.1 mostra as possíveis estruturas amorfas magnéticas construídas a partir de uma subrede.

Tab. 3.1

*Médias térmicas e configuracionais em sistemas de magnetos.*

	$\underline{S}_i$	$\underline{S}_i \cdot \underline{S}_j$	$\langle \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \rangle$
ferromagnéticos	$\neq 0$	$\underline{S}_i^2$	$\underline{S}_i^2$
antiferromagnéticos	$\neq 0$	$\pm \underline{S}_i^2$	$g \underline{S}_i^2$
speromagnéticos	$\neq 0$	$-\underline{S}_i^2 \leq \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \leq +\underline{S}_i^2$	0
asperomagnéticos	$\neq 0$	$-\underline{S}_i^2 \leq \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \leq +\underline{S}_i^2$	$0 \leq \langle \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \rangle \leq \underline{S}_i^2$

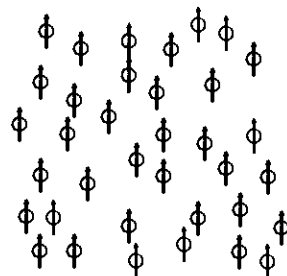




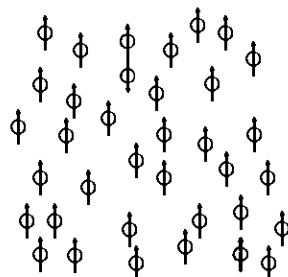
Considerando o sinal da constante de acoplamento da interação de troca podemos distinguir três casos:

O primeiro, quando  $J$  é predominantemente positivo, o qual resulta em uma ordem ferromagnética, colinear. Neste caso, os spins se encontram todos orientados em uma mesma direção, entretando a disposição topológica dos mesmos é irregular. Para este tipo de ferromagnetos amorfos, tal como seu análogo cristalino, existe uma temperatura crítica, de Curie, acima da qual desaparece este ordenamento magnético e abaixo da mesma, sobre uma média estendida a todos os domínios ferromagnéticos, todos os spins são paralelos uns aos outros, produzindo um valor grande da magnetização espontânea da amostra em uma determinada direção. O segundo caso acontece quando  $J$  é negativo. Embora, seja difícil entender uma descrição para uma estrutura amorfa antiferromagnética, pois não é possível apresentar uma divisão consistente de uma rede magnética não-cristalina, com momentos sobre direções paralelas, mas em sentidos opostos, em termos de duas ou mais sub-redes magnéticas equivalentes interpenetradas, na qual se possa encontrar um volume único onde a magnetização é nula, como acontece no análogo cristalino. De modo, que não se conhecem trabalhos teóricos ou experimentais que provem que o antiferromagnetismo em amorfos existe como uma fase de ordenamento estável.

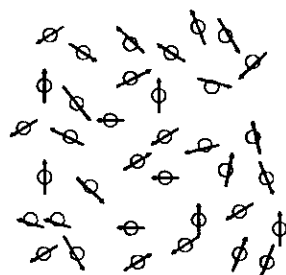
i) Ferromagnético



ii) Antiferromagnético



iii) Sferomagnético



iv) Asferomagnético

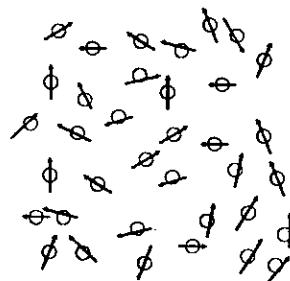


Fig. 3.1 Possíveis estruturas magnéticas amorfas com uma subrede.

Finalmente  $J$  pode ser positivo ou negativo, que seria o caso das interações RKKY, as quais são sensíveis a distância relativa entre os íons magnéticos. Aqui, a partir do valor  $\langle \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \rangle$  podemos distinguir duas situações: o speromagnetismo, quando  $\langle \underline{S}_i \cdot \underline{S}_j \rangle = 0$  e o asperomagnetismo quando é diferente de zero. A figura 3.1 iii) e iv) ilustram graficamente estes dois últimos casos.

Além do descrito anteriormente, podem ocorrer casos de estruturas magnéticas amorfas com subredes, onde são distinguíveis dois grupos de átomos ( $\alpha, \beta$ ) com interações magnéticas diferentes; esta situação é frequente nas ligas de metais de transição e terras raras. Isto dá lugar ao ferrimagnetismo. Nestos casos deve-se considerar um hamiltoniano que inclua as contribuições dos dois tipos de átomos magnéticos com interações diferentes, tal como :

$$\mathcal{H} = -\sum_i D_{\alpha i} S_{\alpha i z}^2 - \sum_{i>j} J_{\alpha} S_{\alpha i} \cdot S_{\alpha j} - \sum_i D_{\beta i} S_{\beta i z}^2 - \sum_{i>j} J_{\beta} S_{\beta i} \cdot S_{\beta j} - \sum_{i,j} J_{\alpha\beta} S_{\alpha i} \cdot S_{\beta j} \quad .$$

A Fig. 3.2 mostra esquematicamente as estruturas amorfas ferrimagnética e a ferrimagnética não-colinear ou "canted" ou sperimagnética.

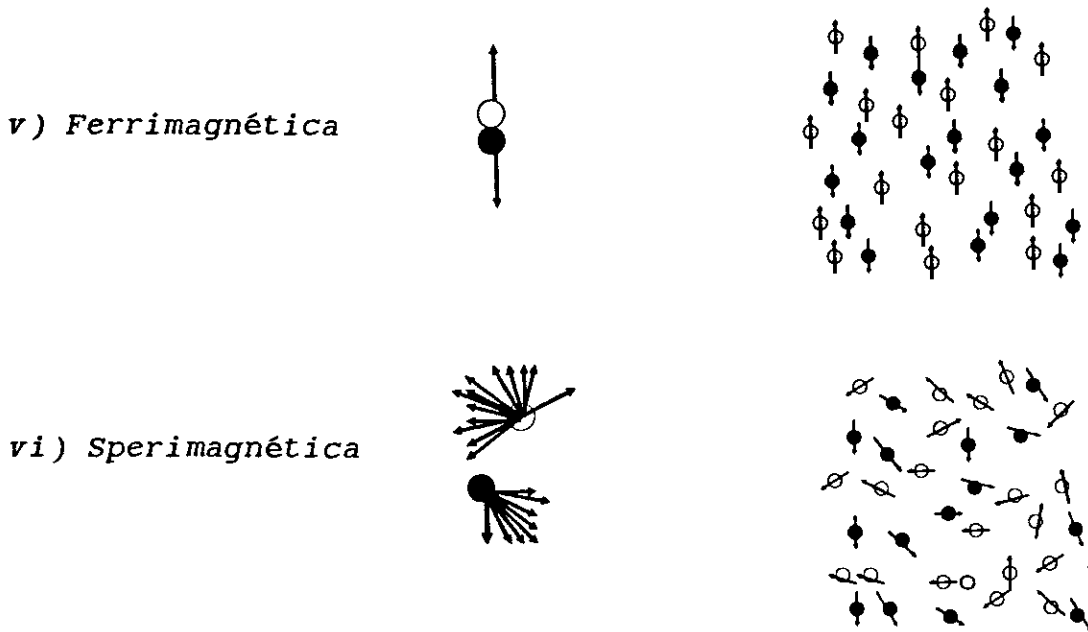


Fig. 3.2 Possíveis estruturas magnéticas amorfas com duas subredes.

### 3.4 Conceitos estatísticos na descrição de magnetos amorfos.

Por enquanto nas estruturas amorfas existe, por definição, uma desordem topológica; embora, seja possível imaginar que exista um ordenamento de longo alcance, de modo que a distância de separação entre dois átomos estatisticamente independentes é muito maior que a distância média entre dois átomos da estrutura amorfa. Nesta situação é possível introduzir os conceitos de função de correlação por pares e com ela poder descrever o sistema, por exemplo determinando, entre outras coisas, o número de átomos

médio em função da distância a um qualquer. Para ter uma idéia dele, consideremos um sistema de  $N$  átomos nas posições  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_N$ , então a probabilidade de encontrá-los nestas posições e em um pequeno volume infinitesimal será dada por:

$$P_N(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N,$$

de modo que,

$$\int P_N(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_1 dr_2 dr_3 \dots dr_N = 1.$$

Tal que ao variar  $N$ , se gera uma função distribuição de probabilidade,  $P_s$ , para sistemas de um átomo, dois átomos, três de átomos, etc., da seguinte maneira:

$$P_1(r_1) = \int P_N(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N,$$

que em geral é aplicável a qualquer átomo e significa a probabilidade de encontrar ao átomo 1 na posição  $r_1$  independentemente da posição dos  $N-1$  átomos restantes. Do mesmo modo pode-se obter a função de distribuição de probabilidade para um par de átomos:

$$P_2(r_1, r_2) = \int P_N(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) dr_3 \dots dr_N,$$

e assim sucessivamente.

A partir destas definições pode-se gerar as probabilidades condicionadas que dão origem as funções de correlação  $g_s$ <sup>23</sup>:

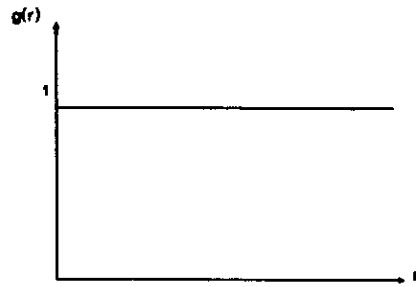
$$g_1(r_1) = P_1(r_1) = 1$$

$$g_2(r_1; r_j) = P_2(r_1; r_j)$$

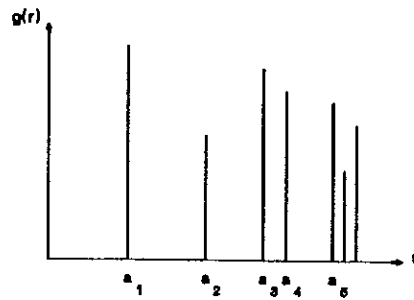
$$g_3(r_1; r_j, r_k) = P_3(r_1; r_j, r_k).$$

Das funções de distribuição só  $P_2$  e  $P_3$  podem ser aproximadamente calculadas para um sistema uniforme. Somente a função de correlação  $g_2$  pode ser determinada experimentalmente a partir dos padrões de difração de raios X e de dispersão neutrônica. Considerando a parte radial daquela função é possível comparar as correspondentes funções de correlação para sistemas completamente desordenados, sistemas completamente ordenados como os cristalinos, sistemas com ordenamento de curto alcance e sistemas com ordenamento de longo alcance como os sólidos amorfos. A Fig.3.3 ilustra estes sistemas.

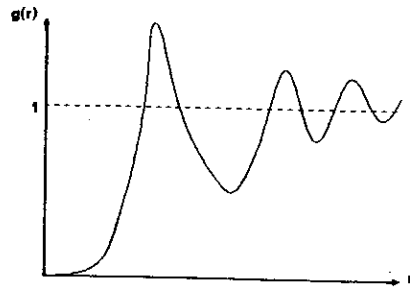
a) *Desordem total*



b) *Ordem completo*



c) *Ordem de curto alcance*



d) *Ordem de longo alcance*

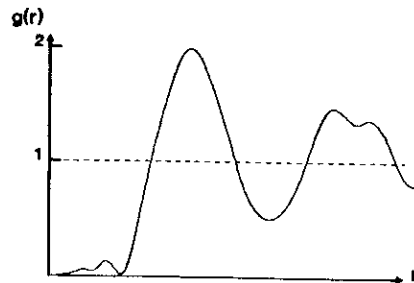


Fig. 3.3 *Funções de correlações em sistemas com diferentes graus de ordenamento.*

## CAPÍTULO 4

### SISTEMA Fe-Cr.

4.1 Diagrama de fase para o sistema ordenado  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$  em função da composição.

S.K. Burke et al<sup>24,25,26</sup> encontraram o diagrama de fases magnético para o sistema ordenado Fe-Cr através de medidas obtidas com dispersão neutrônica e de magnetização a campos baixos. A Fig 4.1 apresenta o diagrama correspondentes às fases magnéticas para estas ligas em termos da concentração.

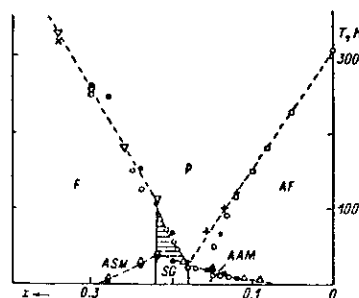


Fig. 4.1 Diagrama de fase magnético das ligas ordenadas  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ . A notação P, F, AF, ASM, AAM, e SG correspondem as fases paramagnética, ferromagnética, antiferromagnética, asperomagnética, antiasperomagnética, respectivamente.



Para temperaturas  $T \leq 300$  K, o Cr puro tem uma estrutura bcc e está caracterizado por um antiferromagnetismo itinerante, o Fe também é bcc e resulta ser ferromagnético. Os diversos estados de ordenamento magnético de longo alcance e spin-glass do sistema  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ , assim como as temperaturas de Curie, de Néel dependem da concentração.

#### 4.2 Concentrações críticas no sistema ordenado $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ .

Da Fig. 4.1 se pode ver que existem duas concentrações críticas a baixas temperaturas ( $T \leq 30$  K) como limites de estados de ordenamento magnético de longo alcance, que vão desde o antiferromagnetismo itinerante para concentrações de Fe menores do que 18.0% até ferromagnetismo para concentrações de Fe acima de 22.0%, passando por um comportamento spin-glass para concentrações entre estes dois valores críticos. Porém, existem certas regiões do diagrama de fase onde comportamentos complexos de spin-glass se podem apresentar. Por exemplo para  $0.2 < x \leq 0.3$  se observa um ordenamento ASM asperomagnético (caracterizado por um comportamento ferromagnético para a componente longitudinal e spin-glass para as componentes transversais). Assim mesmo para  $0.05 \leq x < 0.2$  se nota AAM antiasperomagnetismo (ordenamento antiferromagnético da componente longitudinal e spin-glass para as componentes transversais).

A temperatura de Curie aumenta rapidamente perto da concentração crítica de 22%, chegando a manter um comportamento linear para concentrações superiores.

### 4.3 Fase vidro de spin no sistema ordenado $Fe_{1-x}Cr_x$ .

S. Tsuge et al<sup>27</sup> determinaram as distribuições de campos hiperfinos através de espectroscopia Mössbauer de ligas Fe-Cr na fase vidro de spin. Eles prepararam seis amostras com concentrações de Fe de 15, 18, 20, 22, 25 e 30% fazendo uso de um forno de arco, numa atmosfera de argônio. Posteriormente estas amostras foram reduzidas a pós finos e homogeneizadas por tratamento térmico a 1100°C por uma semana, para finalmente ser submetidas a um resfriamento rápido. A Fig. 4.2 mostra os espectros Mössbauer do sistema Fe-Cr, como exemplo típico, perto da concentração crítica,  $x=0.20$ , obtidos por S. Tsuge<sup>27</sup>.

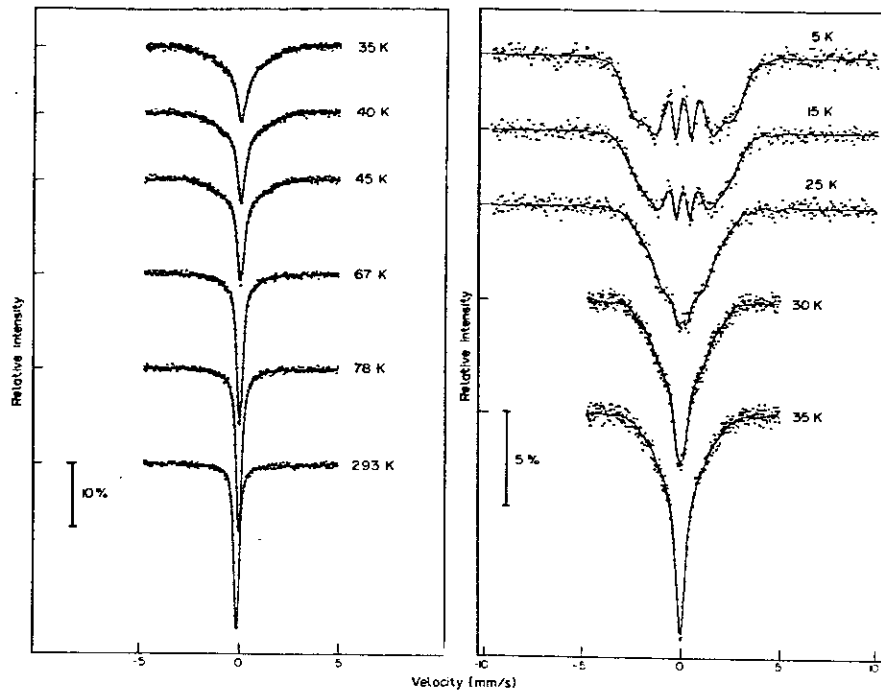


Fig. 4.2 Espectros Mössbauer para o sistema  $Fe_{20}Cr_{80}$  tomados para várias temperaturas (ref.27).

Se pode notar que a temperatura ambiente existe apenas uma linha de absorção simétrica e estreita, sugerindo que a interação hiperfina quadrupolar é desprezível. Abaixo de 80 K se observa um alargamento da base dos espectros, devido ao aparecimento de um campo magnético hiperfino que pode ser associado ao ordenamento ferromagnético.

A Fig. 4.3 mostra os valores dos campos hiperfinos médios em função da temperatura para cada uma das seis amostras do trabalho.

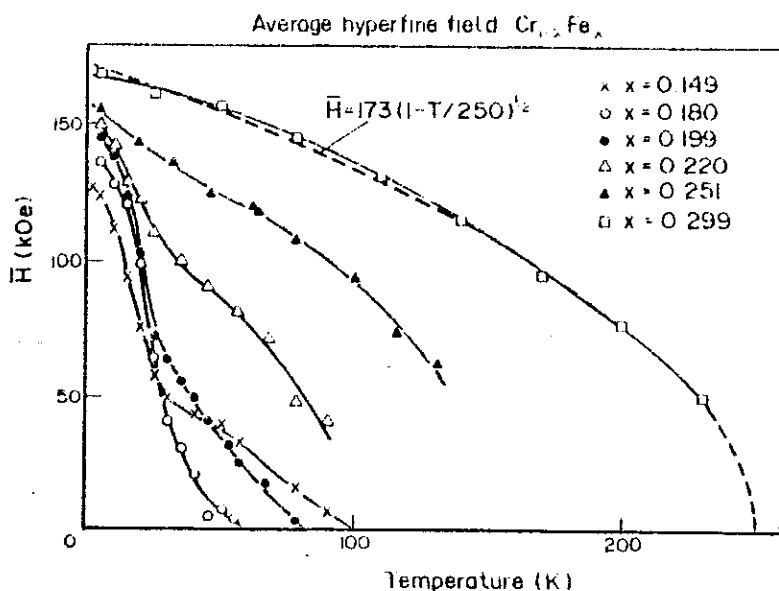


Fig. 4.3 Dependência do campo hiperfino médio com a temperatura para cada uma das amostras do sistema  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$  reproduzida da ref. 27.

A espectroscopia Mössbauer é útil para estudar não homogeneidades em sistemas magnéticos, como vidro de spin, uma vez que a distribuição de campos hiperfinos magnéticos está relacionada diretamente a distribuição de momentos magnéticos ao redor do núcleo Mössbauer. De acordo com as teorias de campos efetivos, os campos hiperfinos estão estritamente relacionados à média térmica do momento magnético local e ao parâmetro de ordem vidro de spin. A Fig. 4.3 mostra um rápido aumento do campo hiperfino magnético médio a baixas temperaturas, quando esta diminui. Nota-se que as amostras com  $x \leq 0.20$  apresentam um segundo aumento, que pode estar associado a uma transição da fase ferromagnética a vidro de spin. Este fato está de acordo com previsões teóricas<sup>28</sup> nas quais o parâmetro de ordem deve crescer mais rapidamente na fase vidro de spin do que na fase ferromagnética, refletindo o congelamento do spin.

Na continuação observamos alguns detalhes da dependência do campo hiperfino médio em termos da temperatura e concentração de Fe em cada uma das amostras.

Para  $x=0.299$ , a temperatura de Curie ( $T_c$ ) é aproximadamente 250 K e o campo hiperfino médio tende a aumentar uniformemente, a medida que a temperatura decresce, até um valor de saturação perto a 173 KG, de tal forma que esta região corresponde a fase ferromagnética do sistema  $\text{Fe}_{29.9}\text{Cr}_{71.1}$ .

Para  $x=0.251$  e  $x=0.220$  se nota que o campo hiperfino médio aumenta a medida que a temperatura diminui, mas passando por duas etapas na temperatura de Curie  $T_c$  e na temperatura de congelamento vidro de spin  $T_f$ . Da análise destas figuras se deduz que os valores  $T_c$

para cada amostra são de 155 K e 104 K, respectivamente. Entretanto os valores  $T_f$  são de 50 K para  $x=0.251$  e de 35 K para  $x=0.220$ .

Para  $x=0.199$  e  $x=0.18$  e temperaturas menores de 80 K a fase é vidro de spin.

Finalmente para  $x=0.149$  o campo hiperfino médio cresce mais lentamente abaixo da temperatura crítica  $T_N=100$  K, num comportamento antiferromagnético, até a temperatura  $T_f=30$  K em que começa a apresentar um comportamento vidro de spin, tipo antiasperomagnético.

A Fig. 4.4 mostra a distribuição de campo magnético hiperfino para o sistema  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{80}$  para várias temperaturas. Para esta composição  $T_c \approx 50$  K e  $T_f \approx 25$  K, isto pode-se deduzir a partir do diagrama de fase (Fig. 4.1) ou da figura que relaciona o campo hiperfino médio com a temperatura (Fig. 4.3). Segundo Tsuge este comportamento é típico de todas as amostras estudadas. De modo que para temperaturas compreendidas entre  $25 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$ , da Fig. 4.4 e naturalmente para esta composição se nota a existência de uma componente paramagnética intensa e valor relativamente pequeno do campo hiperfino magnético de maior pico na distribuição, perto de 37 KG.

Quando a temperatura diminui mais ainda se observa que a largura  $\Delta H$ , correspondente ao maior pico do campo hiperfino, começa a aumentar, entretanto a posição do pico  $H_1$  se desloca a valores grandes. Continuando com a diminuição da temperatura, passando por  $T_f$ , se tem que a intensidade e o valor de  $H_1$  aumentam, embora  $\Delta H$  começa a diminuir.

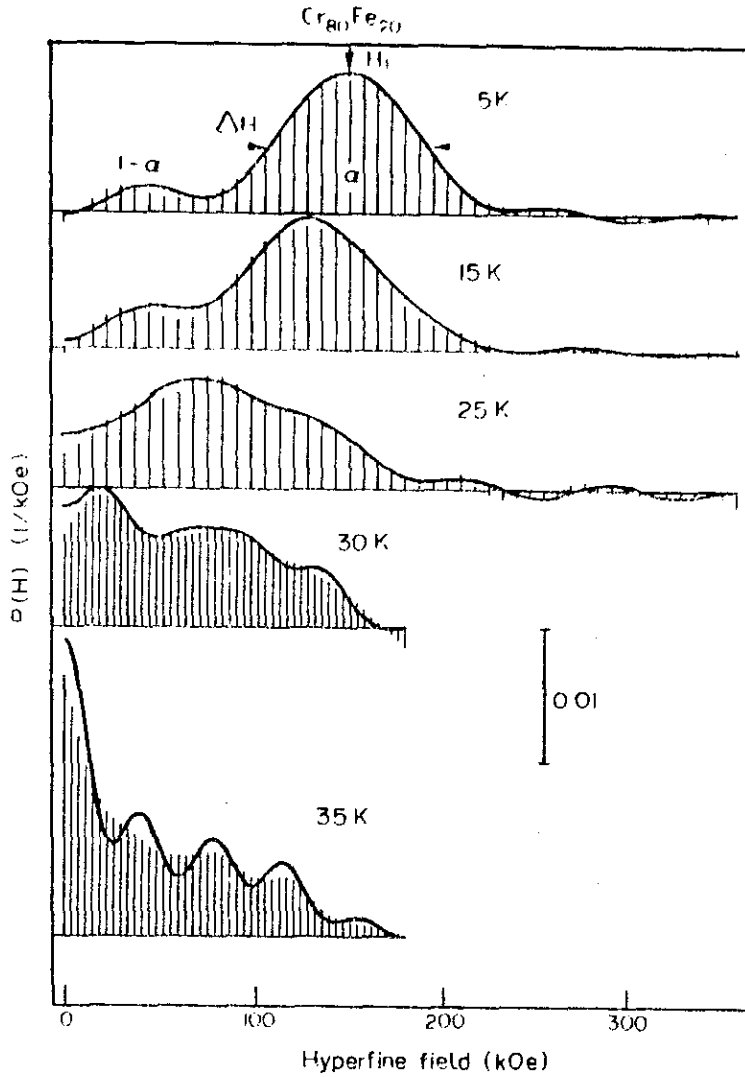
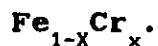


Fig. 4.4 Distribuições de campos hiperfinos magnéticos para o sistema  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{80}$  para várias temperaturas.

A temperaturas baixas, por exemplo a 5 K, se observa nitidamente dois picos, os quais são interpretados por N. Kunitomi<sup>29</sup> como clusters ferromagnético (F) e antiferromagnético (AF), como consequência a intensidade integrada do pico de campo mais baixo aumenta com a concentração de Cr. Finalmente Kunitomi chega a conclusão que, para temperaturas ainda mais baixas, os clusters são homogeneizados num só estado vidro de spin (SG).

#### 4.4 Estimativas do deslocamento isomérico do sistema ordenado



A Fig. 4.5 mostra a variação do deslocamento isomérico em função da concentração de Fe tomadas a temperatura ambiente por C. Bansal et al<sup>30</sup> e obtidas fazendo uso de uma extensão do modelo celular de Miedema.

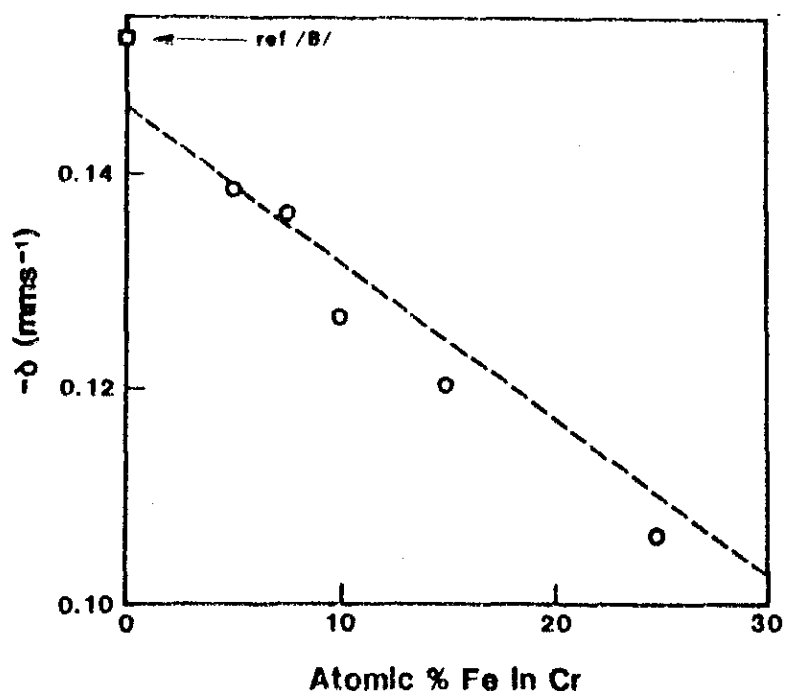


Fig. 4.5 Deslocamento isomérico médio como função da concentração de Fe tomadas da ref. 30.

Na Fig. 4.5 pode-se notar que para uma composição nominal 28% de Fe o deslocamento isomérico da liga Fe-Cr é igual a -0.105mm/s (relativo ao Fe metálico). Na análise de nossas amostras este

valor servirá de referência para a identificação da liga  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$ .

Como se mencionará no capítulo 6, o deslocamento isomérico depende linearmente da variação entre os raios nucleares correspondentes ao estado fundamental e excitado e com a diferença entre as densidades eletrônicas no núcleo do absorvedor e da fonte, respectivamente. Para a transição Mössbauer de 14.4 Kev do  $\text{Fe}^{57}$ , a diferença entre os raios nucleares mencionada acima é negativa, de modo que quando o deslocamento isomérico aumenta isto significa que a densidade eletrônica no núcleo do absorvedor (amostra) diminui. Esta densidade eletrônica provém principalmente da contribuição do elétrons s.

No caso da liga Fe-Cr, a densidade de elétrons s no núcleo de Fe aumenta devido a sua maior eletronegatividade com respeito ao Cr. Isto produz uma transferência de elétrons s ao átomo de Fe e faz com que o deslocamento isomérico da liga Fe-Cr relativo ao Fe metálico diminua e então começa a ficar negativa, sendo mais negativa na medida que a concentração de Cr aumenta. Além disto se tem outra contribuição indireta sobre o deslocamento isomérico positiva que provém da conversão de elétrons s-d. Este último termo produz um espalhamento das funções de onda dos elétrons s do Fe, como consequência do aumento da repulsão elétrica entre elétrons s do Fe e os elétrons d, diminuindo a densidade eletrônica no núcleo e aumentando em consequência o deslocamento isomérico. Embora nestes sistemas a contribuição ao deslocamento isomérico devida à transferência direta de elétrons s é dominante sobre contribuição indireta que provém da chamada conversão s-d.



## CAPÍTULO 5

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### 5.1 Tipos de amostras processadas por MA (Mechanical Alloying).

Se iniciou o trabalho com a preparação por MA de duas amostras diferentes:

i) A primeira formada da simple mistura de pós elementares de Fe e Cr de alta pureza na proporção de 28% de Fe, com a finalidade de produzir a liga Fe-Cr por MA. Neste caso o produto resultante é uma liga Fe-Cr numa fase amorfa que justamente é matéria de estudo no presente trabalho.

ii) A segunda formada de uma amostra policristalina da liga Fe-Cr preparada num forno de arco, com a mesma proporção de Fe da amostra inicial, para logo ser moída por MA, até obter uma fase amorfa estável. A finalidade da preparação desta segunda amostra foi tentar separar os efeitos de formação da liga, daqueles ligados à morfologia do material induzido pelo processo de MA.

Para reduzir os efeitos de oxidação se trabalhou com as amostras numa atmosfera inerte de argônio.

### 5.1.1 Produção por MA da liga amorfa Fe-Cr a partir de uma mistura de Fe e Cr elementares com 28% de Fe.

Amostras de Fe e Cr em pó, de alta pureza, foram misturadas na proporção de 28% de Fe e 72% de Cr. Logo com esta mistura se fez moagem, por MA, usando um vial cilíndrico de aço inoxidável montado sobre um sistema de quadro vibrante. No interior do vial se colocaram as ferramentas de moagem e o pó de Fe e Cr.

Com a finalidade de estudar a eficiência das ferramentas, foram preparadas duas séries de amostras com a mesma composição:

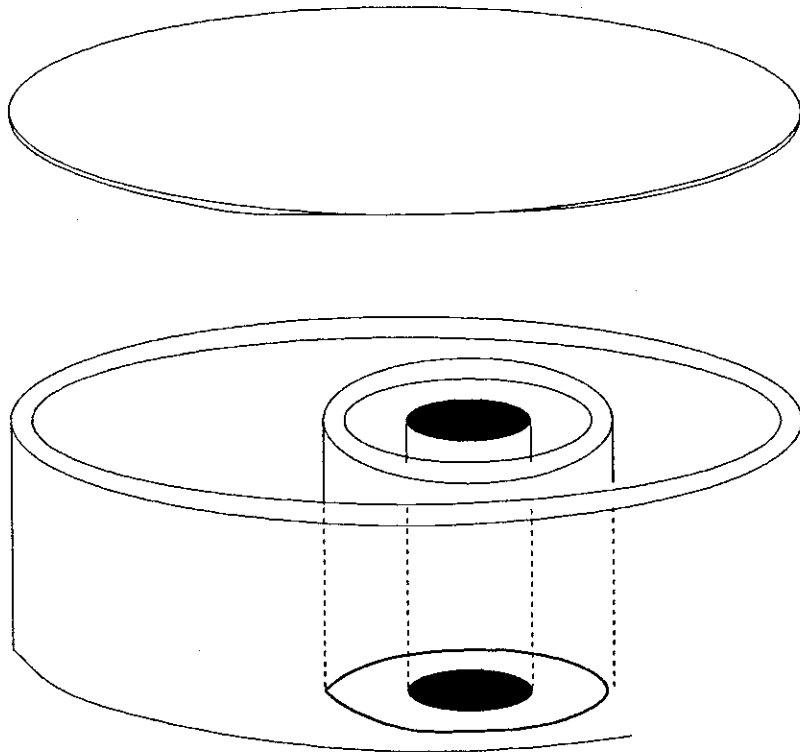
i) Inicialmente se usou dois cilindros de diferentes diâmetros, um deles com vazado e outro compacto dentro do primeiro, ver Fig. 5.1. Com estas ferramentas se fez a moagem mecânica, MA, da mistura de 9 grs. na composição estudada. As amostras resultantes deste tratamento chamamos amostra I. Com o objetivo acompanhar o processo de formação da liga se retiraram sistematicamente amostras a intervalos regulares de tempo, para as correspondentes análises por espectroscopia Mössbauer e por difração de raios X. Para este conjunto de amostras se usou a denominação tFC28, onde t é o tempo de moagem. No total foram estudadas as seguintes amostras:

tFC28 com t igual a 10, 20, 30, 40, 50 e 60 horas.

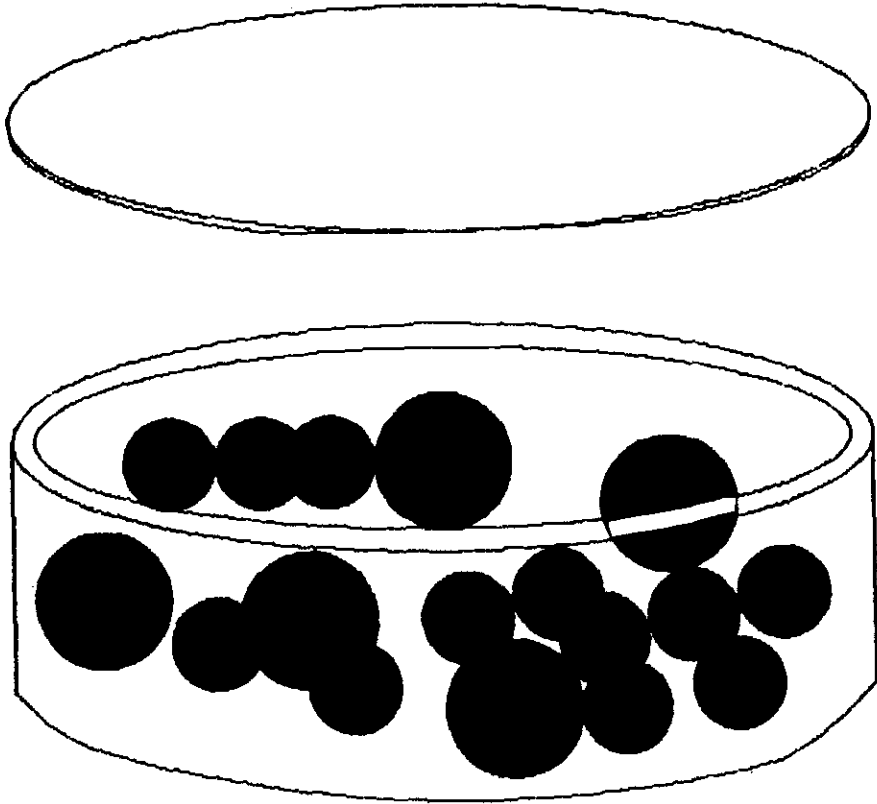
ii) Na segunda preparação os cilindros foram substituídos por um total de 16 esferas, 5 delas com 1 cm e 11 delas com 1.5 cm. de diâmetro, ver Fig. 5.2. A moagem foi realizado partindo de 7 grs. da mistura e coletando amostras com tempos de moagem resultando na

série de amostras II. Para efeitos de análises se usou a denominação 28Fct, sendo estudadas as seguintes amostras:

28Fct com t igual a 2, 5, 10, 15, 20, 29, 45, 72, 96 e 116 horas.



*Fig. 5.1 Vial cilíndrico e ferramentas de moagem usadas nas amostras I.*



*Fig. 5.2 Vial cilíndrico e ferramentas de moagem usadas nas amostras II.*

**5.1.2 Preparação por MA do sistema amorfo  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$  a partir de uma amostra policristalina da liga Fe-Cr.**

Finalmente a terceira série de amostras envolve a moagem de uma liga policristalina da composição  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$ . A amostra inicial foi preparada a partir da fusão dos metais Fe e Cr usando um forno de arco em atmosfera de argônio, depois a amostra foi encapsulada em vácuo e submetida a um tratamento térmico a 1,173 K por quatro dias, para posteriormente resfriamento rápido em água. Parte desta

amostra foi moída pelo método de MA, usando as bolas como ferramentas de moagem. Para o estudo com o tempo de moagem se usou a seguinte denominação G28Fct, onde t foi igual a 10, 23, 36, 43, 63, 89, 110, 150 e 200 horas.

Resumindo, com as duas primeiras series se estudou o efeito das ferramentas de moagem no produto final da MA na mistura dos pós de Fe e Cr e uma mesma composição. Enquanto que com a terceira serie se estudou o efeito de amorfização induzido na liga cristalina pelo método de MA.

## 5.2 Técnicas experimentais utilizadas.

A metodologia passa por duas etapas:

A primeira corresponde a uma caracterização de cada uma das amostras através do uso de difração de raios X, o qual permite seguir o processo de amorfização das amostras até seus produtos finais.

Na segunda etapa foram medidas as interações hiperfinas com espectroscopia Mössbauer à temperatura ambiente (TA) e temperatura de helio líquido (4.2 K). As medidas a 4.2 K foram feitas para distinguir possíveis fases magnéticas e não-magnéticas destes sistemas.

### 5.2.1 Difração de raios X.

Para análise por difração de raios X das amostras anteriormente citadas se usou a radiação da linha  $K\alpha$  do Cu, cujo

comprimento de onda é igual a 1.54 Å.

Como se sabe o Fe e Cr puros possuem estruturas bcc, ambos, com parâmetros de rede iguais a 2.4823 Å e 2.498 Å, respectivamente, que por serem muito semelhantes fazem com que seus planos de difração principais se encontrem muito próximos.

A seguir a Tabela 5.1 mostra os valores de  $2\theta$  para os principais planos de difração, tanto do Fe puro como do Cr puro, assim como da liga Fe-Cr preparada com o forno de arco, antes de ser tratadas por MA.

TABELA No. 5.1.

POSIÇÕES DOS PLANOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PARA  
PARA Fe-A, Cr-A E A LIGA Fe-Cr.

	Fe- $\alpha$	Cr- $\alpha$	Fe-Cr (liga)
Plano/ $2\theta$ (graus)			
(110)	45.1	44.4	44.6
(200)	65.2	64.7	64.8
(211)	82.6	81.8	81.9
(220)	99.0	98.2	
(310)	116.2。	115.4。	

A Fig. 5.3 mostra o padrão de difração de uma mistura de Fe e Cr puros sobre o qual se podem notar os planos de difração principais de cada um deles muito aproximados um do outro.

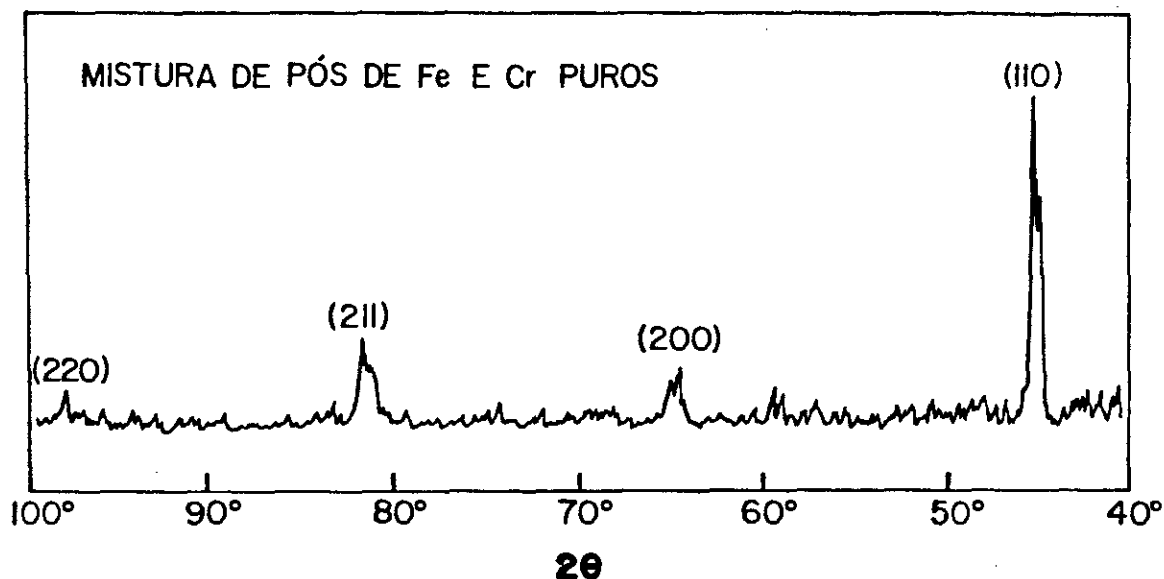


Fig. 5.3 Padrão de difração de raios X de uma mistura de pós de Fe e Cr puros.

A partir das larguras da linha é possível estimar o tamanho das partículas ou dos grãos, para isto recorreremos a conhecida expressão de Scherrer para materiais cristalinos. Mesmo não sendo este método o mais adequado para o presente caso, nos permite ter uma estimativa do tamanho das partículas cristalinas em função do tempo de moagem. Isto porque tanto a amorfização do material quanto a diminuição do tamanho das partículas levam a um alargamento e redução da intensidade das linhas de difração. Portanto o tamanho dos grãos obtidos neste caso se refere ao tamanho mínimo das partes cristalinas do mesmo.

A Fig. 5.4 mostra o difratograma correspondente a amostra

policristalina da liga Fe-Cr preparada no forno de arco.

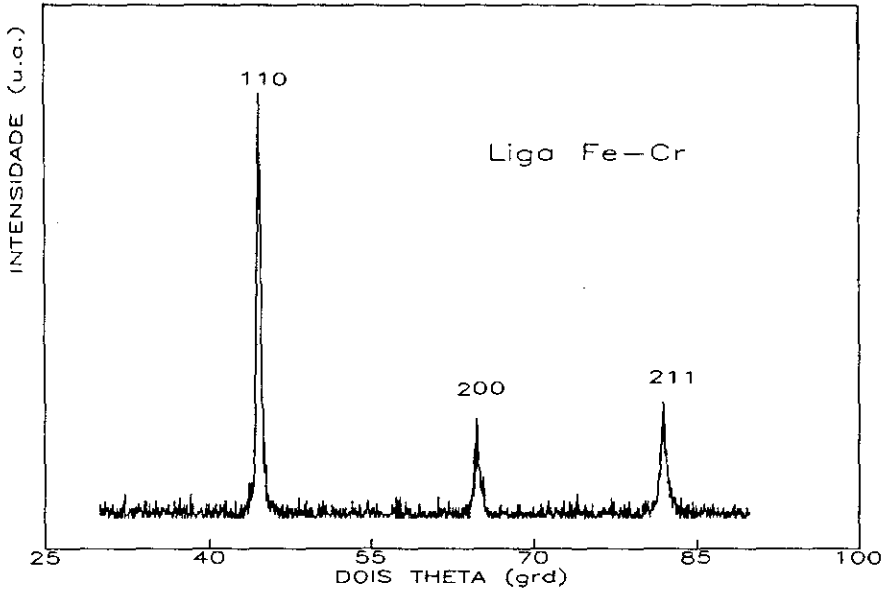


Fig. 5.4 Padrão de difração de raios X da liga Fe-Cr.

As duas primeiras series de amostras tFC28 e 28FCt foram analisadas com o equipamento de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, correspondente a um Difratrômetro Universal de pó, HZG da Alemanha, o qual usa un monocromador de quartzo para radiação de Cu. A terceira serie de amostras G28FCt foi analisada no laboratorio de raios X da Universidade Católica do Rio, PUC, com um equipamento Philips.

### 5.2.2 Espectroscopia Mössbauer.

Esta técnica resulta particularmente útil para observar o desenvolvimento da RES e em consequência a formação da liga Fe-Cr e suas possíveis fases, assim como o comportamento dos campos magnéticos hiperfinos: tanto o inicial do Fe- $\alpha$  como dos que vão



sendo gerados como consequência da presença de novos sítios magnéticos não equivalentes.

O equipamento Mössbauer utilizado corresponde a um sistema convencional e a Fig. 5.5 mostra o diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer como o utilizado para o presente trabalho. Basicamente é possível distinguir dois tipos de unidades: as unidades de controle de energia e as unidades de aquisição de dados.

Entre as unidades de controle de energia estão:

1. O transdutor, Mössbauer Velocity Transducer, MVT-1000, Wissel, o qual está composto pela bobina motora (BM) e pela bobina sensora (BS).
2. unidade de "driving", Driving System, MR-260 o MR-250, Wissel, (U-DRV).

As unidades de aquisição de dados são:

3. Um detetor proporcional (PD) e a fonte de alta voltagem (HPS).
4. As unidades de amplificação (Pre-amp e Amp.).
5. Dois analisadores monocanal, Single Channel Analyzer, SCA 101, MWE, (SCH 1 e 2).
6. Analisador multicanal, System MBMCA 1, construído na Universidade de Duisburg, Alemanha, (MBMCA). Este sistema inclui: A unidade MB composta de um analisador PHA, um discriminador, analisador multicanal MCA, um gerador de funções e a interface IEEE 488.

Na Fig. 5.5, F e A representam a fonte e o absorvedor, respectivamente. Como fonte se usou uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  numa matrix de Rh, com uma atividade de 30mCi, de modo que se estudou a

variação dos campos hiperfinos da transição nuclear ( $3/2 \ 1/2$ ) de 14.4 Kev do  $^{57}\text{Fe}$  para cada amostra em termos do tempo  $t$  de moagem. Na continuação passaremos a descrever brevemente as funções de cada uma destas unidades.

O transdutor é a unidade que fornece movimento oscilatório à fonte, de modo que seja gerado um movimento relativo entre a fonte e o absorvedor que permita compensar, através do efeito Doppler, os deslocamentos induzidos pelas interações hiperfinas características do absorvedor que se deseja estudar. A bobina motora (BM) está sujeita a uma tensão senoidal, que pode ser também triangular, através da unidade de "driving" (U-DRV) a qual é alimentada pelo gerador de funções do MBCMA 1. Esta bobina é a responsável pelo movimento do eixo do transdutor sobre o qual está colocada a fonte e a outra bobina chamada sensora (BS). As duas bobinas se encontram dentro de um campo magnético gerado por ímãs permanentes, de tal maneira que a bobina sensora detecta a corrente induzida como consequência do movimento que transmite a BM, cuja corrente é proporcional à velocidade de seu movimento ou melhor dito à velocidade real da fonte. Ambos sinais são comparadas gerando um sinal erro que é minimizada pela unidade de driving (U-DRV) que permite o controle da velocidade máxima da fonte.

O MBCMA 1 recebe os pulsos provenientes dos dois analisadores monocanais que previamente, através de um sistema de janelas e por coincidência, seleciona os pulsos correspondentes ao raio  $\gamma$  de 14.4 Kev e seu pico de escape formado na mistura de gas. Estes pulsos são armazenados pelo analisador multicanal (MCA) de 512 canais. O

gerador de funções interno, além de fornecer a forma do sinal do movimento, também fornece um pulso cada vez que um ciclo do sinal é iniciado, de modo que este pulso abre o avanço dos canais de tal maneira que a velocidade máxima negativa (ou positiva) coincida com o canal zero. Além disto, a frequência de varredura dos canais deve coincidir com a frequência de ressonância do transdutor afim de minimizar o sinal erro. Finalmente depois que último canal foi chamado, o analisador(MCA) emite outro pulso que detem o avanço dos canais, e tudo fica como no princípio até que a sequência volte a ser repetida.

A interface IEEE 488 permite a conexão com um microcomputador PC\XT\AT para o controle automático do sistema. Para tal efeito se dispõe de "software", que inclui um programa para um rápido ajuste dos dados, o qual foi utilizado só para ter uma idéia dos parâmetros hiperfinos que podem ser usados como valores iniciais no Programa Normos de distribuição de campos hiperfinos que comentaremos mais adiante.

No presente trabalho adicionalmente às medidas a temperatura ambiente foi necessário realizar, para algumas amostras, medidas a temperatura de Hélio líquido (4.2 K), afim de poder resolver as componentes magnéticas. Para estas medidas foi utilizado um criostato de banho de He, onde fonte e absorvedor ficam mergulhados em He líquido garantindo a temperatura de 4.2 K.

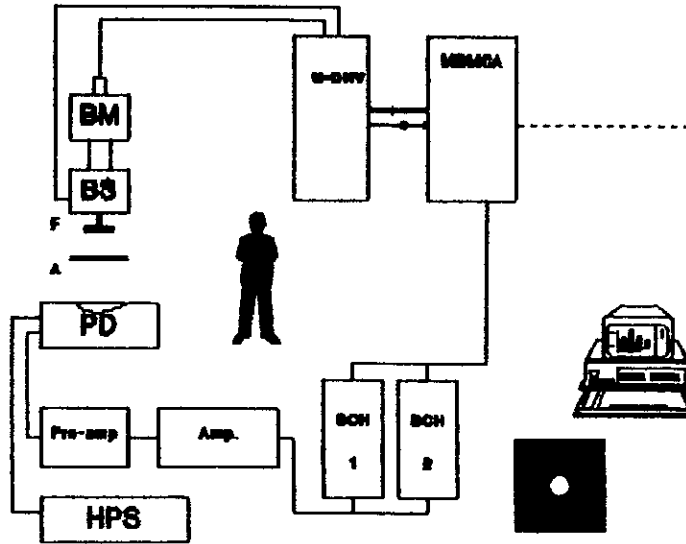


Fig. 5.5 Diagrama de blocos de um espectrômetro Mössbauer.

## CAPÍTULO 6

### INTERAÇÕES HIPERFINAS.

#### 6.1 Interações hiperfinas na transição de 14.4 Kev do $^{57}\text{Fe}$ .

As interações hiperfinas representam o acoplamento elétrico e magnético entre as cargas eletrônicas e as cargas nucleares num átomo. Com a espectroscopia Mössbauer é possível detectar estas interações cuja ordem de magnitude é de  $10^{-8}\text{ev.}$ , isto é da mesma ordem das larguras das linhas de ressonância.

Basicamente são três as interações hiperfinas detectadas pela Espectroscopia Mössbauer:

- i) a interação monopolar elétrica (E0),
- ii) a interação quadrupolar elétrica (E2) e
- iii) a interação dipolar magnética (M1).

Pode se notar que não existem interações tipo E1 devido a paridade bem definida das funções nucleares, entretanto não tem interações tipo M0 dado que não existem monopólos magnéticos.

i) A interação monopolar elétrica dá lugar ao deslocamento isomérico. Este tipo de interação não gera desdobramentos nos níveis nucleares, somente produz um deslocamento dos mesmos. Neste

termos também se considera a correção devida ao tamanho finito do núcleo. Para que a absorção ressonante sem recuo ocorra, se requer a ajuda do efeito Doppler para compensar a diferença de energia entre os níveis dos núcleos fonte e absorvedor devido a seus diferentes deslocamentos isoméricos. Através da espectroscopia Mössbauer o que se detecta, na realidade, é o deslocamento isomérico relativo do absorvedor em relação à fonte, de modo que resulta importante indicar as características da matriz onde se encontram os núcleos fonte.

Existem muitos livros onde se podem encontrar deduções completas de cada um dos termos hiperfinos<sup>31,32</sup>, e que passam por se desenvolver multipolarmente, de modo que não vamos repetir esse tipo de deduções. Embora se registre os resultados finais, de tal modo que para o caso particular do deslocamento isomérico temos que a mudança na energia  $\Delta E$  para um nível nuclear determinado é dado por:

$$\Delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2,$$

onde:  $Ze$  corresponde a carga do núcleo,  $-e|\Psi(0)|^2$  é a densidade de carga eletrônica no núcleo (principalmente dos elétrons "s"), enquanto que  $R$  é o raio do núcleo nesse estado.

Considerando que uma transição nuclear particular envolve um estado fundamental e um estado excitado com raios nucleares

distintos, então para cada nível se tem um deslocamento que em princípio é diferente, de tal maneira que o deslocamento efetivo para uma dada transição nuclear é:

$$\Delta E_{ef} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_e^2 - R_f^2) |\Psi(0)|^2.$$

Finalmente, assumindo algumas aproximações, se chega que o deslocamento isomérico relativo do absorvedor com respeito a fonte, que é o que se mede diretamente num espectro Mössbauer, é:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_F^2 \}$$

onde:  $\Delta R$  é a diferença entre os raios nucleares correspondentes ao estado fundamental e excitado,  $|\Psi(0)|_A^2$  e  $|\Psi(0)|_F^2$  são as densidades eletrônicas no núcleo do absorvedor e da fonte respectivamente. Para núcleos pesados se devem considerar fatores de correção relativistas.

ii) A interação quadrupolar elétrica, representa o acoplamento entre o momento quadrupolar elétrico do núcleo e a variação do potencial elétrico no núcleo através de um Gradiente de Campo Elétrico (GCE). Este gradiente possui contribuições dos estados eletrônicos do próprio átomo, assim como de átomos vizinhos. Os

estados eletrônicos são sensíveis a campos cristalinos e dependendo do caso podem conduzir a estados de spin alto ou de spin baixo.

Considerando que o momento quadrupolar do núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  em seu estado fundamental é zero, então a interação quadrupolar só afeta os níveis superiores. De modo que na transição de 14.4Kev do  $^{57}\text{Fe}$  seu efeito é romper parcialmente a degenerescência do estado nuclear excitado com  $I=3/2$ , que é quatro vezes degenerado em  $I_z$ :  $|+3/2\rangle$ ,  $|+1/2\rangle$ ,  $|-1/2\rangle$ ,  $|-3/2\rangle$ . De tal forma que se transforma em dois doubletes, um dos quais corresponde aos estados  $|\pm 3/2\rangle$  e o outro com  $|\pm 1/2\rangle$  ou combinações lineares deles.

Em geral, se  $Q$  corresponde ao momento de quadrupólo do núcleo em um estado de spin  $I$ , então teremos que o desdobramento quadrupolar<sup>31,32</sup> é dado por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \{3m_I - I(I+1)\} \left\{1 + \frac{\eta^2}{3}\right\},$$

onde  $q$  e  $\eta$  correspondem as componentes simétrica e assimétrica do GCE. Quando  $\eta$  é diferente de zero se produz uma mistura dos estados nucleares  $|\pm 3/2\rangle$  e  $|\pm 1/2\rangle$ .

A separação quadrupolar no estado excitado com  $I=3/2$  é:

$$\Delta E_Q = \frac{eqQ}{2} \left\{1 + \frac{\eta^2}{3}\right\},$$



esta separação é a que se mede diretamente sobre um espectro Mössbauer e que corresponde a diferença das duas transições compatíveis com as conhecidas regras de seleção:

$$\Delta I = \pm 1 \quad \text{e} \quad \Delta I_z = 0, \pm 1.$$

Para uma amostra policristalina a razão das intensidades destas duas linhas é igual a unidade.

A Fig. 6.1 ilustra o efeito combinado do desdobramento quadrupolar com o deslocamento isomérico para uma transição  $I=3/2$  a  $I=1/2$ .

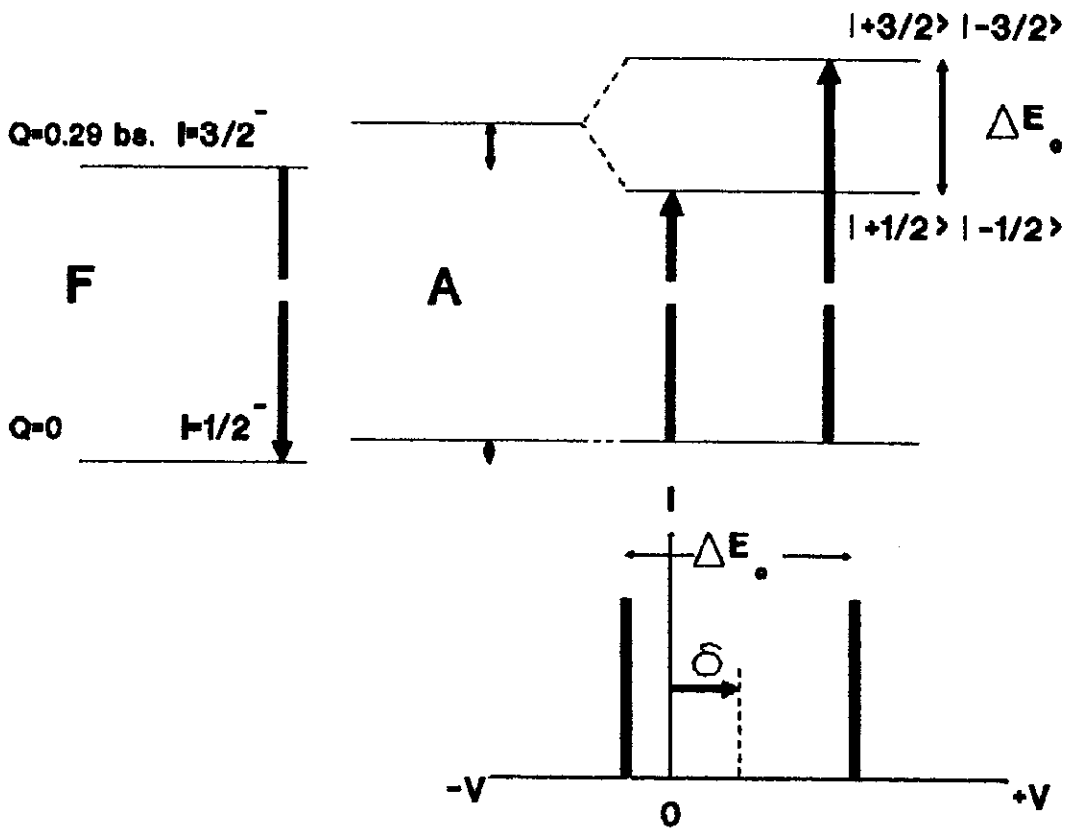


Fig 6.1. Interação quadrupolar na transição  $I=3/2 \rightarrow I=1/2$  do  $^{57}\text{Fe}$ .

iii) A interação dipolar magnética resulta do acoplamento do spin nuclear  $I$ , o qual está relacionado ao momento magnético do núcleo  $\mu$ , e um campo magnético não nulo, chamado campo hiperfino magnético (BHF). O BHF pode ser devido a três contribuições de origens diferentes<sup>33</sup>:

- a contribuição devida ao movimento orbital dos elétrons,
- a contribuição dipolar dos spins eletrônicos vizinhos ao núcleo
- a contribuição do termo de contato de Fermi, que provém da diferença nas funções de spin dos elétrons "s" no núcleo como consequência de uma interação de troca.

Se consideramos uma interação magnética pura teremos que o deslocamento em cada um dos níveis de energia é:

$$E_{m_I} = -g_I \mu_N H m_I,$$

onde:  $g_I$  é a razão giromagnética associada ao nível nuclear com spin  $I$ ,  $\mu_N$  é o magnetón nuclear,  $H$  é o BHF e  $m_I$  é a componente  $z$  de  $I$ , a qual inicialmente é  $(2I + 1)$  vezes degenerada.

O efeito da interação magnética sobre os níveis que envolvem a transição  $3/2 \rightarrow 1/2$  é o de romper totalmente a degenerescência em cada um dos níveis envolvidos. De tal forma que de acordo com as regras de seleção conhecidas se tem seis transições permitidas que são as que justamente se ilustram na Fig. 6.2.

Para uma amostra policristalina, onde todas os ângulos entre a radiação  $\gamma$  e a direção do BHF são igualmente possíveis, se tem que a razão das intensidades das linhas, de menor a maior velocidade,

a razão das intensidades das linhas, de menor a maior velocidade, são como 3:2:1:1:2:3.

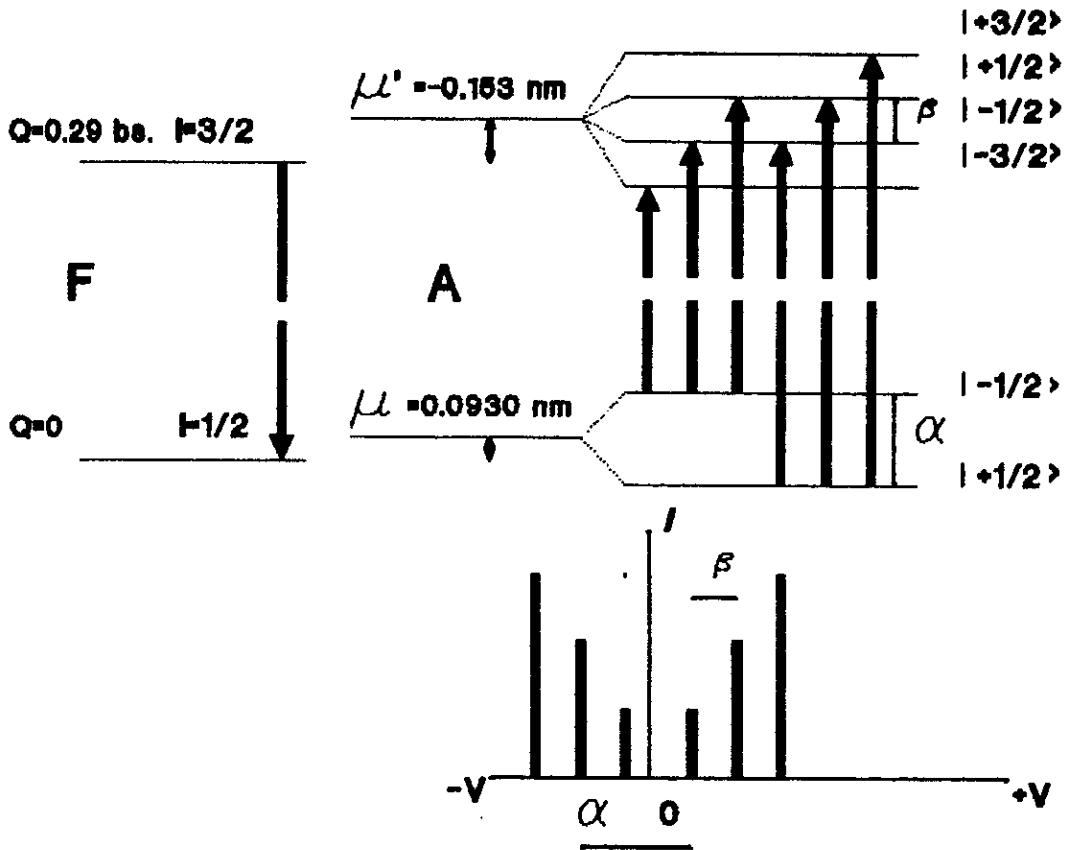


Fig. 6.2 Interação magnética na transição  $3/2 \rightarrow 1/2$  do  $^{57}\text{Fe}$ .

Embora em muitos casos se apresentem interações combinadas, as quais merecem um tratamento que depende da direção relativa entre o GCE e o BHF. Geralmente se usam aproximações de primeira ou segunda ordem que dependem da diferença em magnitude entre estas. Na próxima seção mencionaremos alguma referência sobre estas situações.

## 6.2 Programa NORMOS de ajuste de espectros Mössbauer por distribuição de campos hiperfinos.

No presente trabalho se utilizou o Programa Normos de Brand para o ajuste dos espectros Mössbauer. Este programa tem duas versões, uma conhecida como Normos/Site a qual se utiliza para ajustar espectros compostos de um certo número (máx 5) de subespectros cristalinos não equivalentes, e a outra versão conhecida como Normos/Distribution usada no caso de distribuições de campos hiperfinos magnéticos ou de desdobramentos quadrupolares elétricos.

A versão Normos/Distribution é útil para o estudo de sistemas desordenados tais como as ligas metálicas amorfas. Esta versão fornece um ajuste com uma distribuição de até 40 subespectros hiperfinos (HFD). De tal forma, que no presente trabalho se usou esta versão para o ajuste dos espectros Mössbauer a temperatura ambiente das amostras tFC28 e 28Fct e a temperatura de He líquido das amostras tFC28, 28Fct e G28Fct. Somente o espectro da amostra G28FC0 tomada a temperatura ambiente foi ajustado com a versão Normos/Site. No Apêndice A apresenta-se detalhes do programa elaborado por Brand et al<sup>34</sup> baseado no Princípio da Máxima Entropia derivado da Teoria de Informação<sup>35</sup>.

## CAPITULO 7

### APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

#### 7.1 Análise por difração de raios X das amostras tFC28 e 28FCt.

As Figs. 7.1 e 7.2 mostram os padrões de difração de raios X para as amostras I(tFC28) e II(28FCt). Estas amostras foram analisadas com o Difratrômetro Universal de pó, HZG, do CBPF. Se pode notar como a estrutura inicial bcc tende a desaparecer com o aumento do tempo de moagem até ficar só com uma linha alargada em torno do plano principal (110) do Cr, perto dos valores compreendidos entre  $44.5^{\circ} \pm 0.6^{\circ}$  para a amostra I, depois de 60 hrs de moagem, e de  $44.5^{\circ} \pm 1.1^{\circ}$  para a amostra II, depois de 116 hrs (ver Fig. 7.3). Além disto os espectros de difração de raios X não indicam o aparecimento de novas linhas, as quais poderiam estar associadas à formação de outras fases envolvendo contaminação das ferramentas ou efeitos de oxidação. Também pode-se notar que o efeito de moagem é mais efetivo na série de amostras I; assim por exemplo o espectro de difração para 30 horas só é reproduzido na série de amostras II após 72 horas.

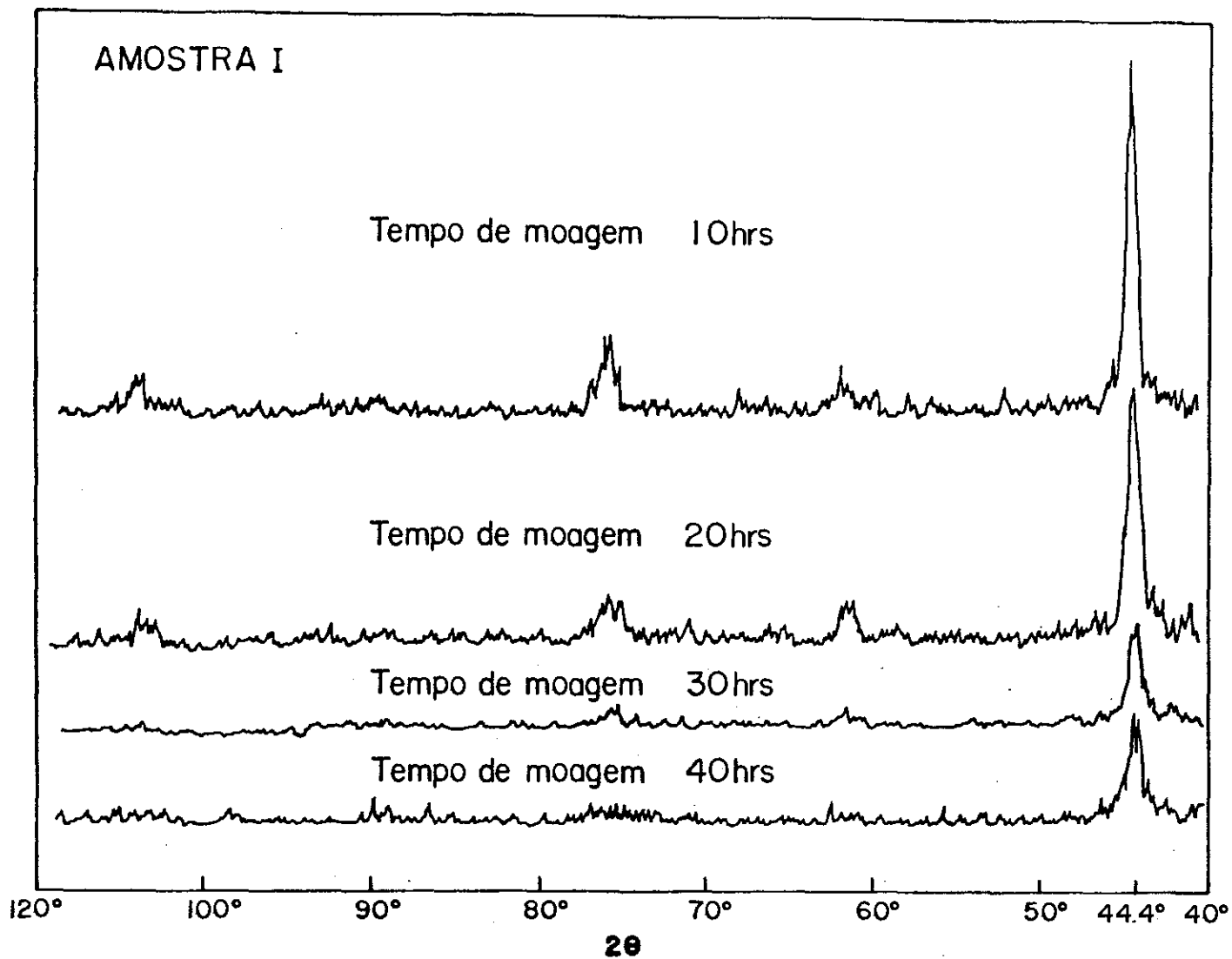


Fig. 7.1 Padrão de difração de raios X para as amostras tFC28 em função do tempo de moagem.

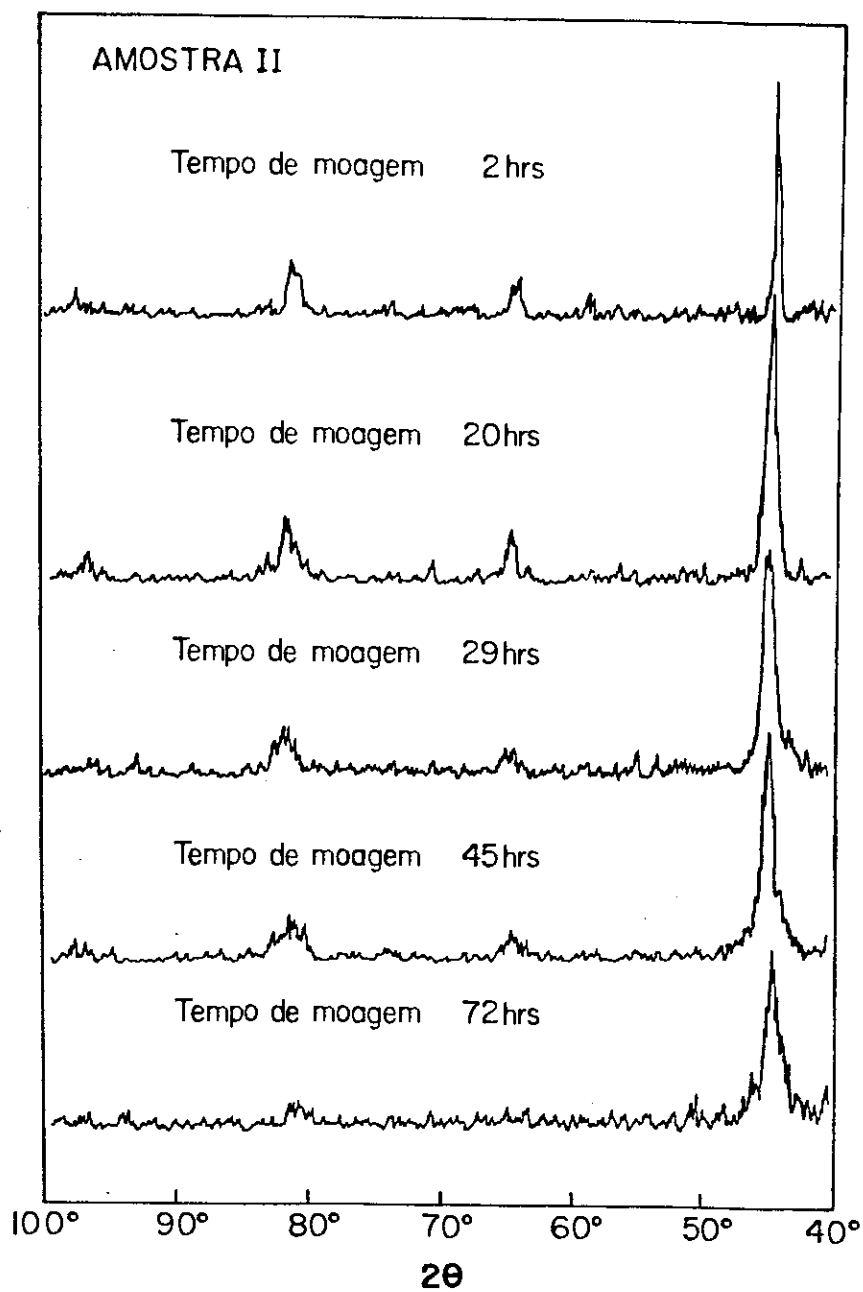


Fig. 7.2 Padrão de difração de raios X para as amostras 28fct em função do tempo de moagem.

Considerando que os tempos de moagem são relativamente grandes para produzir mudanças nos espectros de difração de raios X das duas séries de amostras pode-se associar a uma RES do tipo II, descrita no capítulo 3, a qual se caracteriza por uma diminuição da intensidade das linhas acompanhada de um alargamento das mesmas.

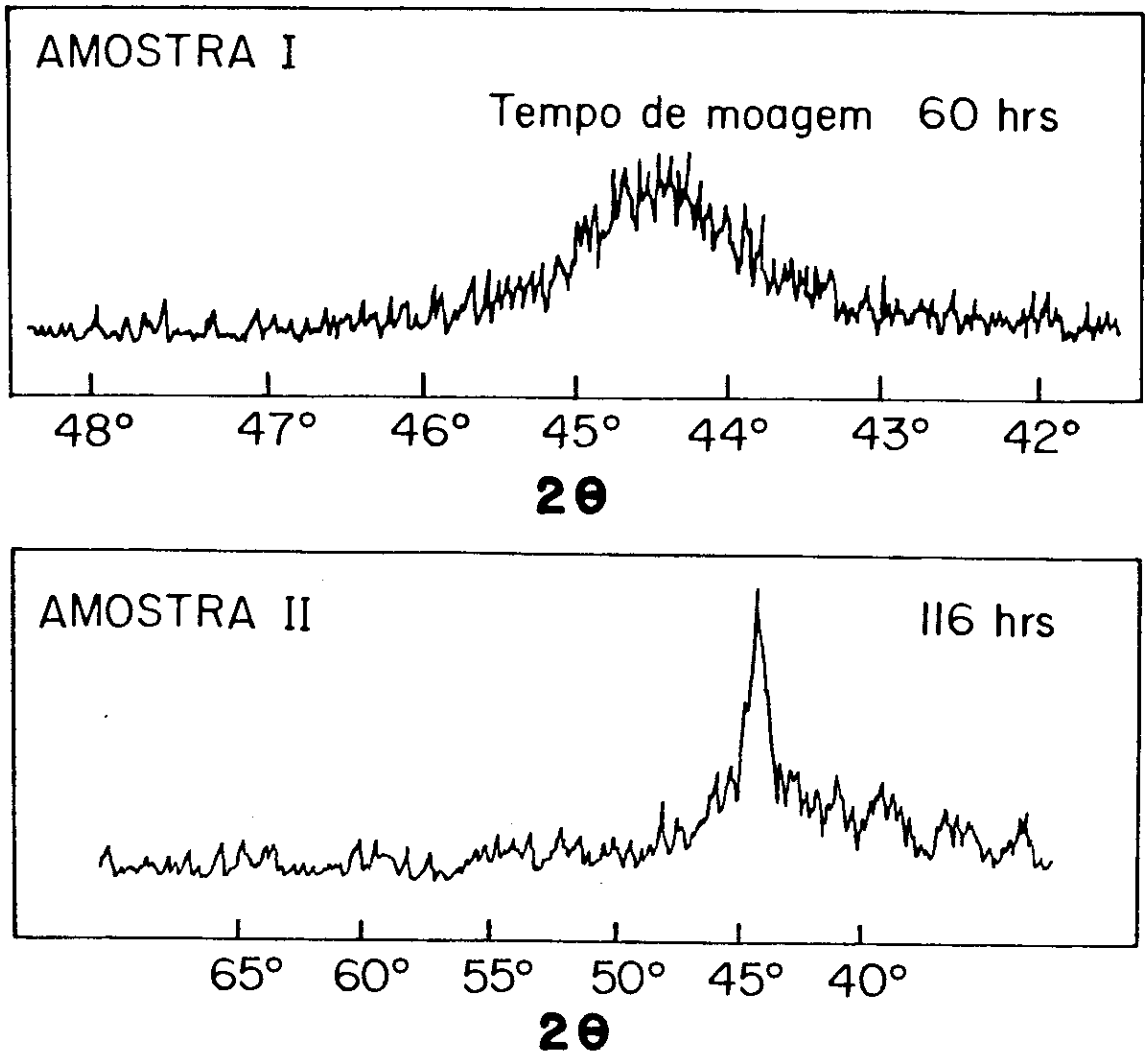


Fig. 7.3 Padrão de difração de raios X dos produtos finais das amostras I e II em torno de seu último plano principal.



A partir das larguras de linha e fazendo uso da fórmula de Scherrer, tal como mencionamos na seção 5.2.1, podemos ter uma idéia do comportamento do tamanho dos grãos em função do tempo de moagem. Segundo esta relação se tem:

$$L = 0.91 \lambda / \beta \cos \theta,$$

onde: L é o tamanho das partículas,  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação de raios X que se está utilizando na análise ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  é a largura de linha correspondente ao plano principal, (110), e  $\theta$  é o ângulo de difração. Com estes valores se obtem o gráfico representado na Fig. 7.4. Cabe assinalar que a expressão anterior não é a mais adequada para obter uma informação precisa do tamanho real dos grãos, embora, nos permita ter uma idéia aproximada ou pelo menos qualitativa deste comportamento em função do tempo de moagem. O problema apresenta-se devido à fórmula de Scherrer anteriormente escrita ser válida somente para sistemas cristalinos, onde as linhas dos diferentes planos de difração se encontram melhor definidas do que no caso de sistemas amorfos. Além disso, temos outro problema que vem do fato de que os planos de difração dos dois elementos reagentes se encontram tão próximos que chegam a se superpor.

Da Fig. 7.4 se nota que para as amostras I(tFC28) se alcança uma certa saturação para a diminuição do tamanho dos grãos depois das 50 hrs. de moagem, enquanto que para as amostras II(28Fct), isto ocorre depois das 20 hrs. aproximadamente, porém o valor de

saturação é menor para a segunda amostra. Isto significa que as ferramentas usadas no tratamento da série de amostras II, isto é, as bolas, são mais efetivas em diminuir o tamanho dos grãos que as ferramentas usadas na série I. A razão poderia ser que com o dispositivo de esferas se consegue obter uma transferência de energia por impacto maior que com a outra ferramenta. Assumindo que a ordem da energia total é a mesma em ambos casos, se tem uma área de contato das esferas com o pó muito menor que no caso dos cilindros e portanto a energia transmitida por impacto e unidade de superfície é muito maior.

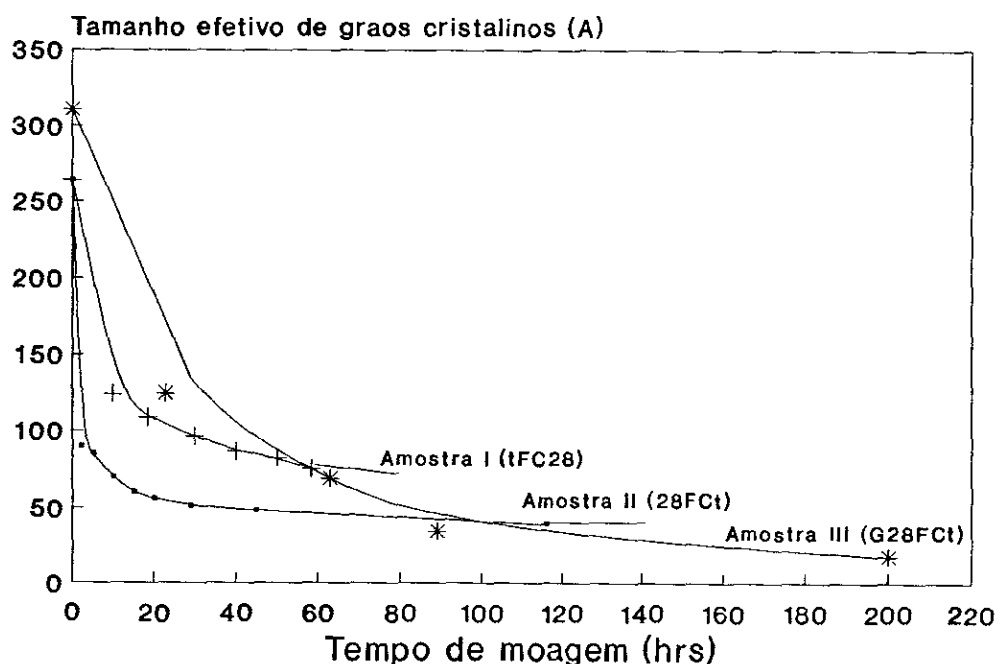


Fig.7.4 Tamanho efetivo dos cristais no sistema  $Fe_{28}Cr_{72}$  versus o tempo de moagem para amostras tFC28, 28FCt e G28FCt.

## 7.2 Análise por difração de raios X das amostras G28Fct.

A Fig. 7.5 mostra os espectros de difração de raios X das amostras G28Fct, obtidas com o difratômetro da PUC-Rio, de modo que é possível notar alguns aspectos da evolução do processo de amorfização produzido por MA sobre a liga cristalina.

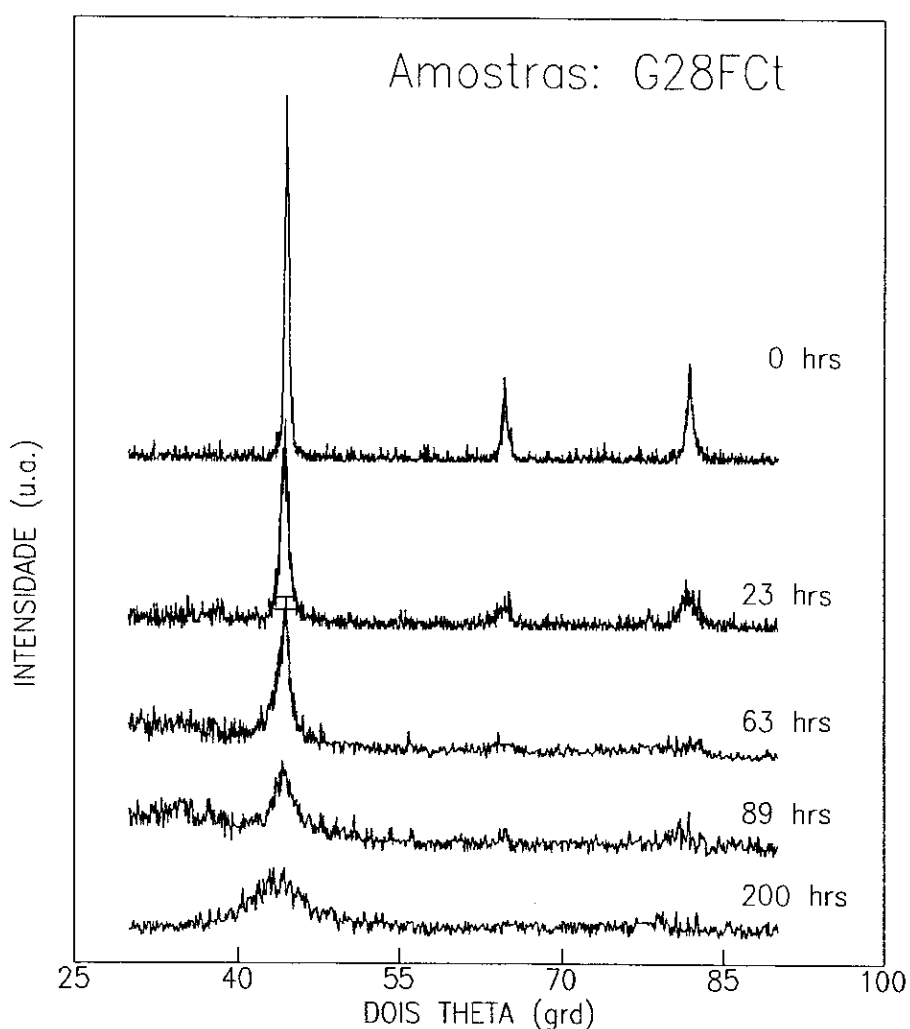


Fig. 7.5 Padrão de difração de raios X para as amostras G28Fct em função do tempo de moagem.

Duas características importantes aparecem na Fig. 7.5: a) a intensidade dos picos de difração se reduz e as larguras das linhas crescem a medida que aumenta o tempo de moagem, semelhante ao que ocorre com as outras amostras, e b) o pico correspondente ao plano principal de difração da amostra policristalina inicial (G28FC0) experimenta um deslocamento de  $2\theta = 44.6^\circ$  até  $43.8^\circ$ , da amostra G28FC200, o que pode-se atribuir ao fato de que os espectros foram obtidos com equipamento diferente. Estes espectros não mostram a presença de outras fases ou elementos contaminantes em quantidades significativas.

A Fig. 7.4 apresenta uma redução no tamanho efetivo dos cristalitos com o tempo de moagem, calculado com a fórmula de Scherrer. A partir das 100 horas de moagem esta série apresenta um valor de saturação.

### 7.3 Análise por espectroscopia Mössbauer das amostras tFC28 e 28FCt.

Como se mencionou no capítulo 5 com o objetivo de acompanhar o processo de formação da liga se retirou do vial pequenas quantidades de amostras a intervalos regulares de tempo, para fazer as correspondentes análises por espectroscopia Mössbauer. No momento da retirada das amostras, evitou-se o possível contato com o ar, para o qual se trabalhou no interior de um globo numa atmosfera de argônio. A primeira série de amostras foi moída com dois cilindros de aço inoxidável no interior do vial. Esta série

foi chamada tFC28, de modo que foram estudadas as seguintes amostras 10FC28, 20FC28, 30FC28, 40FC28, 50FC28 e 60FC28, primeiro a temperatura ambiente e logo as quatro últimas a temperatura de He líquido.

Uma segunda série foi preparada com a mesma sistemática, usando 16 bolas de aço inoxidável como ferramentas de moagem. Esta série se denominou 28Fct e foram estudadas as seguintes amostras 28FC2, 28FC5, 28FC10, 28FC15, 28FC20, 28FC29, 28FC45, 28FC72, 28FC96 e 28FC116 primeiro a temperatura ambiente e logo as cinco últimas a temperatura de He líquido.

### 7.3.1 Ajuste de espectros Mössbauer.

Os espectros Mössbauer foram ajustados com o Programa de Brand fazendo uso do método de histograma para distribuições de campos hiperfinos magnéticos (NORMOS DIST). Como se mencionou no capítulo anterior este programa permite o uso de um máximo de 40 sub-espectros e a inclusão de até 5 sub-espectros cristalinos.

Os espectros Mössbauer tem basicamente três componentes, cujas áreas competem em magnitude, sendo estas as seguintes:

i) Um campo hiperfino de 33 T, correspondente ao Fe- $\alpha$ , caracterizado por 6 linhas de absorção, correspondentes as seguintes transições:

- (1)  $|-3/2\rangle |-1/2\rangle,$
- (2)  $|-1/2\rangle |-1/2\rangle,$
- (3)  $|+1/2\rangle |-1/2\rangle,$
- (4)  $|-1/2\rangle |+1/2\rangle,$
- (5)  $|+1/2\rangle |+1/2\rangle,$
- (6)  $|+3/2\rangle |+1/2\rangle,$

e para as quais, nas ausência de efeitos de textura, as suas intensidades relativas se comportam como:

$$3:2:1:1:2:3 ,$$

em geral, só para valores de  $t$  baixos, esta contribuição resulta ser importante.

Ao fazer uso do programa NORMOS DISTRIBUTION se deixou livre para ajustar o deslocamento isomérico do sexteto, representado por  $ISX(i)$ , onde  $i$  corresponde ao índice que identifica este sexteto. Os parâmetros restantes como: a largura de linha  $WIX(i)$ , a razão das intensidades das linhas 1 a 3 e 2 a 3,  $D1X(i)$  e  $D2X(i)$  respectivamente, o campo magnético hiperfino  $BHX(i)$  são fixados nos seguintes valores:  $WIX(i) = 0.3$  mm/seg,  $D1X(i) = 2$ ,  $D2X(i) = 3$  e  $BHX(i) = 33$  T.

ii) A segunda contribuição provém de uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos. Esta componente pode estar associada à difusão de átomos de Fe e de Cr que trazem como resultado a redução do campo de 33T do Fe- $\alpha$ , onde o número de coordenação

inicial numa estrutura bcc era de 8 átomos de Fe. De modo que se vai gerando o aparecimento de novos sítios magnéticos não equivalentes com números inferiores de coordenação de ferro, a medida que o tempo de moagem vai aumentando. Para esta componente as variáveis utilizadas no ajuste foram : o deslocamento isomérico do primeiro sub-espectro ISO e a diferença entre os deslocamentos isoméricos de 2 sub-espectros contidos DTI. Os valores do campo magnético do primeiro sub-espectro BHF e o valor da diferença dos campos magnéticos de 2 sub-espectros vizinhos DTB se fixam de acordo com as características do espectro Mössbauer.

iii) Finalmente se tem as contribuições cristalinas não magnéticas, nas formas de singletes ou dubletes que aparecem como manifestações da possível formação de fases da liga ou efeitos de superparamagnetismo devidos ao tamanho pequeno dos grãos ou a presença de elementos contaminantes.

Para os singletes se usam como variáveis ISX(i) e WIX(i), todavia para os dubletes, além das 2 variáveis anteriores se incluiu o desdobramento quadrupolar QUX(i). Neste caso se considerou que a razão das linhas no doublete é igual a 1, isto é  $D2X(i) = 1$ .

### 7.3.2 Interações hiperfinas à TA em função do tempo de moagem.

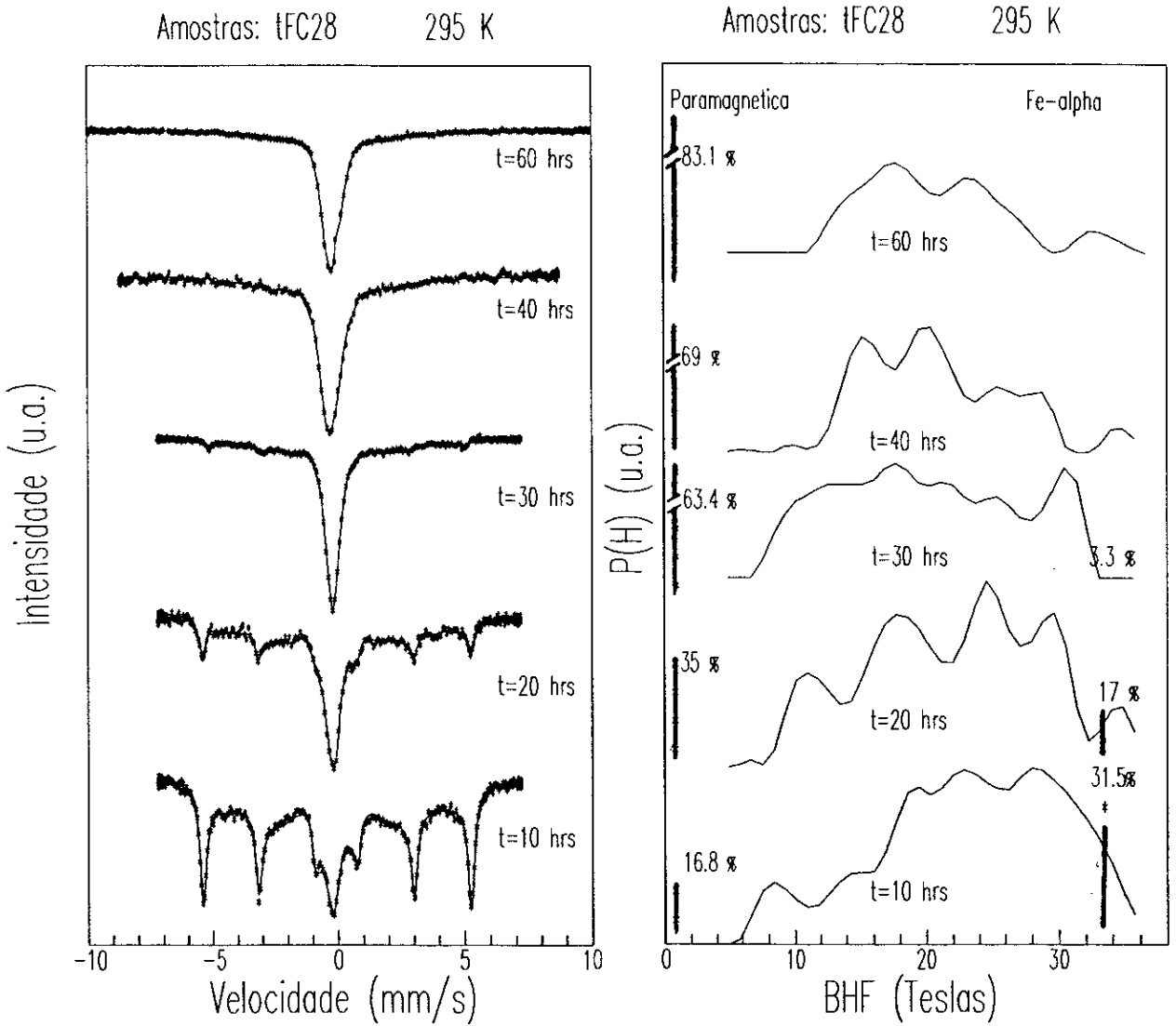
As Figs. 7.6 (a) e 7.7 (a) mostram as mudanças progressivas dos espectros Mössbauer a TA das amostras I (tFC28) e as amostras II (FC28t), respectivamente. Tal como é possível notar, a

componente correspondente ao sexteto, característico do Fe- $\alpha$  de 33 T, predomina para os tempos de moagem iniciais e gradualmente tende a desaparecer para dar origem a um singlete alargado e uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos cujos deslocamentos isoméricos estão linearmente correlacionados ao campo. As linhas cheias a zero e a 33 T indicam que o singlete e o sexteto foram ajustados com contribuições cristalinas.

Na Fig.7.6 (a) se nota que a partir de 30 hrs de moagem o sexteto começa a desaparecer e o singlete fica bem definido e simétrico. Depois das 40 e 60 horas de moagem só tem 69% e 83.1% das áreas, respectivamente, na linha central do espectro, além disso começa a aparecer uma assimetria sugerindo a presença de um dublete além do singlete inicial.

A Fig. 7.6 (b) mostra o comportamento da distribuição de campo hiperfino para as amostras I. Nota-se durante os primeiros tempos de moagem, 10 e 20 horas, a presença de 4 ou 5 picos, os quais são consistentes com o estado inicial de uma solução sólida do sistema, que pode ser Fe se difundindo em Cr, para campos baixos, ou Cr se difundindo em Fe, para campos altos.





(a)

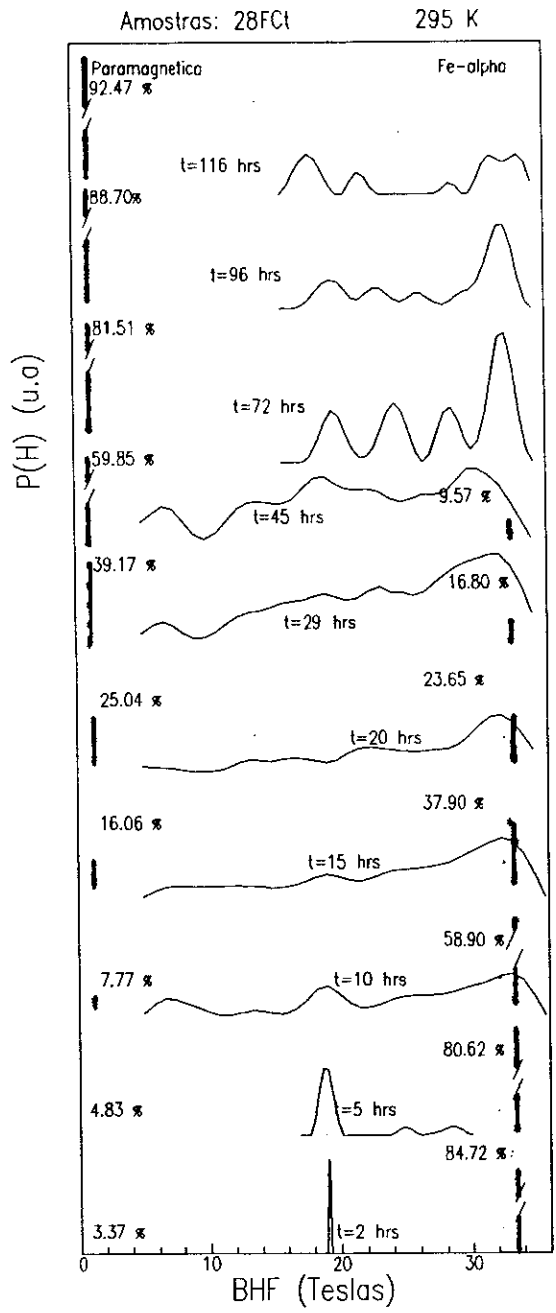
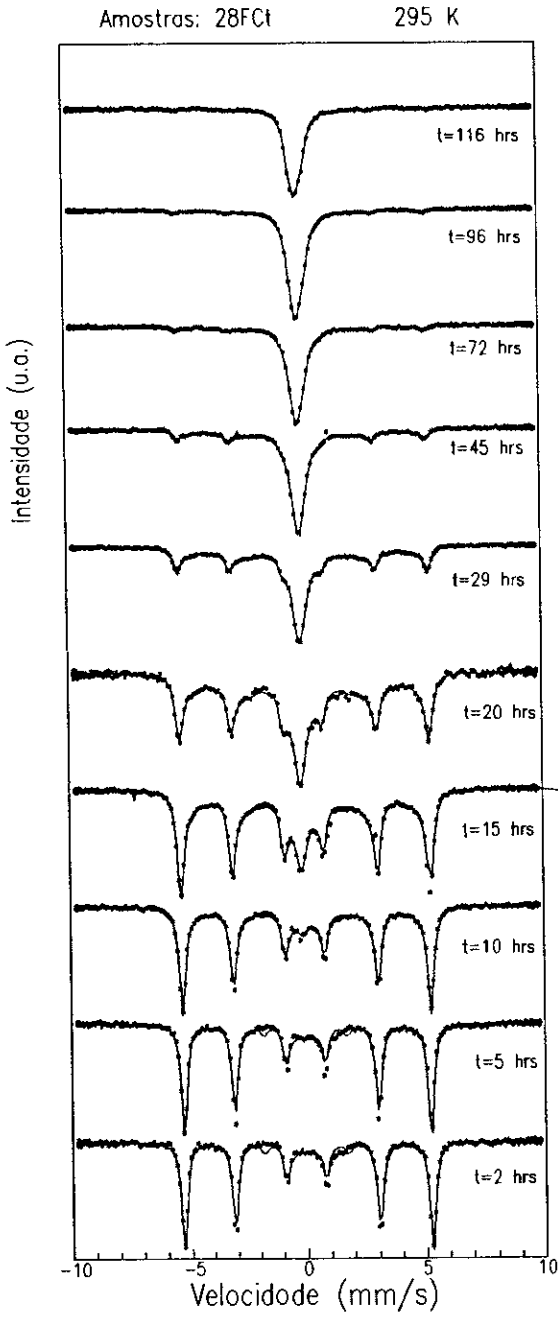
(b)

Fig. 7.6 (a) Espectros Mössbauer a TA (295 K) da amostra I.  
(b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas. As linhas cheias a zero e a 33 T indicam as componentes paramagnéticas e o sexteto que foram ajustado como contribuição cristalina; a porcentagem representa a sua contribuição relativa no espectro de absorção.

A Fig. 7.7 (a) mostra os espectros Mössbauer a TA da série das amostras II observando-se que o Fe metálico necessita de 45 hrs. de moagem para desaparecer, quer dizer 15 hrs. mais do que o observado para as amostras I. Além disso o singlete começa a ser visto, de maneira menos definida do que nas amostras I. Isto significa, confirmando os resultados da análise de raios X, que o vial cilíndrico que contém as bolas é mais eficiente em produzir a liga que o vial que contém os cilindros.

Depois de 116 hrs. de moagem o espectro Mössbauer se reduz a uma linha central bastante alargada e também assimétrica, o que sugere a inclusão de um dublete.

A Fig. 7.7 (b) apresenta as distribuições de campos hiperfinos magnéticos usadas no ajuste dos espectros a TA. Se nota que para tempos de moagem baixos como 2 e 5 hrs. ou tempos finais como 72, 96 e 116 hrs as distribuições não tem significado físico, uma vez que suas áreas relativas são pequenas e a maior contribuição provém das componentes cristalinas. Nestas amostras como aconteceu com as amostras I a formação da liga passa por uma solução sólida. A escolha final das componentes cristalinas, para ambas séries de amostras, se fez depois de realizar e testar diversas possibilidades de combinações. Por exemplo primeiro se ajustou os espectros usando só distribuição, mas o ajuste não foi bom. Depois se considerou só um singlete cristalino, além do sexteto que provém do Fe metálico, mas não resolveu o problema da assimetria.



(a)

(b)

Fig. 7.7 (a) Espectros Mössbauer a TA (295 K) da amostra II. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.

Finalmente, consideramos singlete e dublete, atribuídos à liga, sexteto proveniente do Fe metálico, e a distribuição de campos hiperfinos gerada na passagem pela solução sólida.

As Tabelas 7.1 e 7.2 mostram os resultados dos ajustes para os 2 tipos de amostras que são representados pelas linhas sólidas nas Figs. 7.6 e 7.7.

TABELA 7.1

PARÂMETROS HIPERFINOS DA SÉRIE DE AMOSTRAS I(tFC28).

T = 295 K

(IS em relação ao Fe- $\alpha$ )

	HFD		Singlete		Fe- $\alpha$	Dublete	
t	<BHF>	<ISO>	ISX(1)	ISX(2)	BHX(2)	ISX(3)	QUX(3)
(hrs)	(Tesla)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(Tesla)	(mm/s)	(mm/s)
10	23.17	-0.038	-0.143	-0.019	33.07	-0.131	0.37
20	21.47	-0.008	-0.122	-0.018	33.06	-0.144	0.31
30	20.03	-0.05	-0.129	-0.016	32	-0.112	0.42
40	16.84	-0.023	-0.162	-----	-----	-0.117	0.50
60	20.75	-0.049	-0.159	-----	-----	-0.106	0.57

TABELA 7.2

PARÂMETROS HIPERFINOS DA SÉRIE DE AMOSTRAS II(28FCT).

$T = 295 \text{ K}$

(IS em relação ao Fe- $\alpha$ )

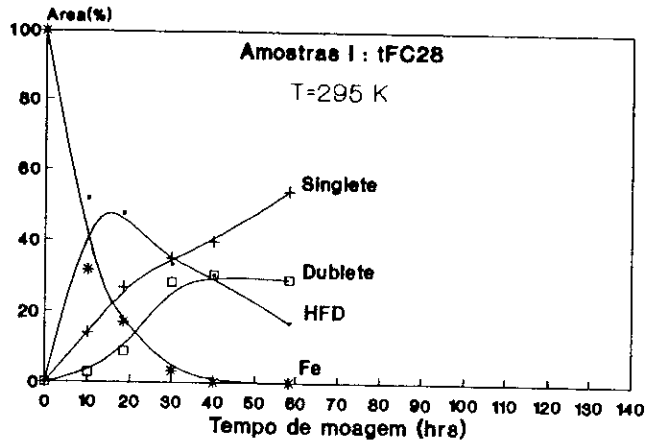
t	HFD		Singlete		Fe- $\alpha$	Dublete	
	<BHF>	<ISO>	ISX(1)	ISX(2)	BHX(2)	ISX(3)	QUX(3)
(hrs)	(Tesla)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(Tesla)	(mm/s)	(mm/s)
2	19.15	-0.006	-0.138	-0.003	32.96	-----	-----
5	20.66	-0.017	-0.126	-0.001	32.76	-----	-----
10	24.63	-0.018	-0.071	-0.000	32.93	-----	-----
15	25.28	-0.039	-0.107	0.000	33.08	-----	-----
20	24.57	-0.042	-0.112	-0.006	33.11	-----	-----
29	23.16	-0.056	-0.12	-0.004	33.06	-0.079	0.48
45	21.89	-0.061	-0.113	-0.013	32.74	-0.089	0.50
72	27.21	-0.015	-0.127	-----	-----	-0.08	0.52
96	27.08	-0.015	-0.116	-----	-----	-0.062	0.54
116	25.98	-0.016	-0.137	-----	-----	-0.092	0.54

A variação das áreas relativas entre os sub-espectros que estão relacionados com as possíveis fases do Fe são mostrados nas Figs. 7.8 (a) e (b), tanto para as amostras I como para as amostras II. Observa-se que em ambos os casos a contribuição proveniente do Fe- $\alpha$  ao espectro Mössbauer diminui permitindo a formação de um singlete, um dublete e uma distribuição de campo hiperfino (HFD), até que desaparece depois de 40 e 80 horas de moagem para as séries de amostras I e II, respectivamente. Isto é uma indicação que o dispositivo que contém as bolas como ferramentas de moagem é menos eficiente para produzir a RES, embora seja mais efetivo na diminuição do tamanho do grãos.

Para a amostra II se coletou material em menores tempos de moagem, o que permitiu observar um máximo em HFD, que não foi visto para a amostra I, mas por extrapolação pode ser estimado. Em todo caso este deve ocorrer próximo às 10 horas de moagem para a amostra I, o qual é menor que o tempo em que aparece para a amostra II, que é por volta de 20 horas de moagem.

Outra diferença entre os dois procedimentos é a formação de um dublete para a amostra I perto de 10 horas e para amostra II em torno de 20 horas.

(a)



(b)

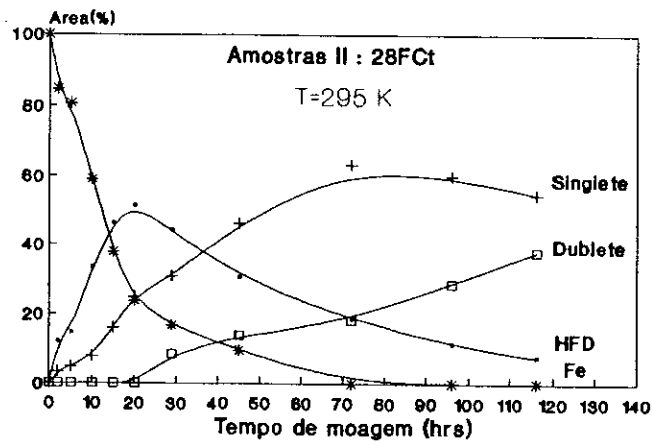


Fig.7.8 A mudança porcentual das áreas das contribuições principais ao espectro Mössbauer a T<sub>A</sub>: (a) para a amostra I e (b) para a amostra II.

Os resultados da variação do IS em relação ao Fe metálico são apresentados na Figs. 7.9 (a) e (b), tanto para a amostra I como para a amostra II, a partir delas é possível obter importantes conclusões sobre a formação da liga ou a possível formação de

formação de óxidos. Os valores do IS para o dublete são próximos dos valores correspondentes ao singlete, isto poderia significar que ambos tem números similares de Fe e Cr na primeira coordenação, mas o dublete reflete uma distorção local adicional, que leva ao surgimento de um gradiente de campo elétrico (GCE).

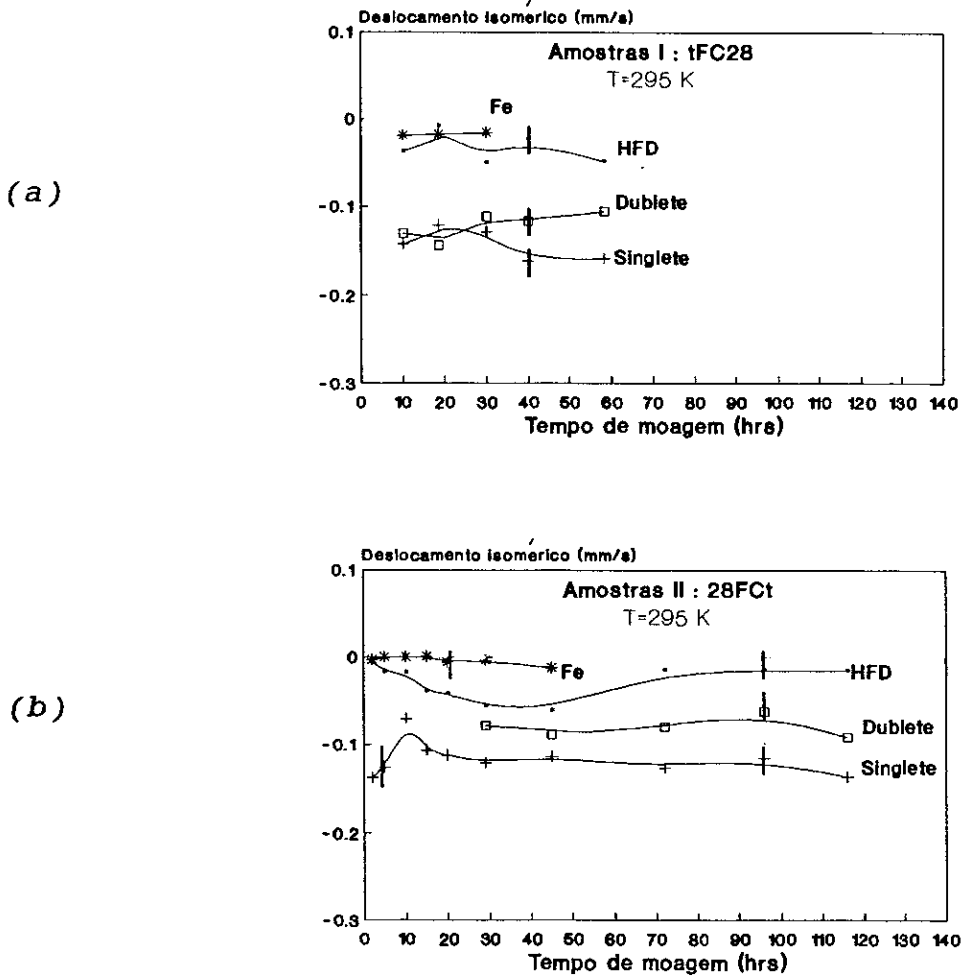
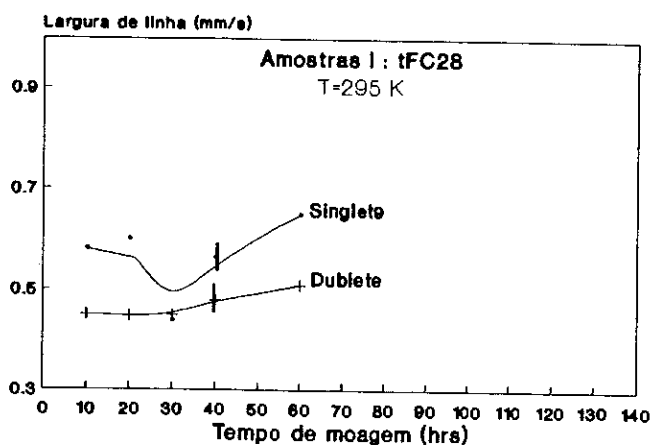


Fig. 7.9 Variação do deslocamento isomérico para cada uma das componentes em função do tempo de moagem. (a) para as amostras I e (b) para as amostras II.



As Figs. 7.10 (a) e (b) mostram o comportamento das larguras de linha para ambos os tipos de amostras; é importante notar que o ajuste incluindo o dublete reduz consideravelmente a largura da linha do singlete.

(a)



(b)

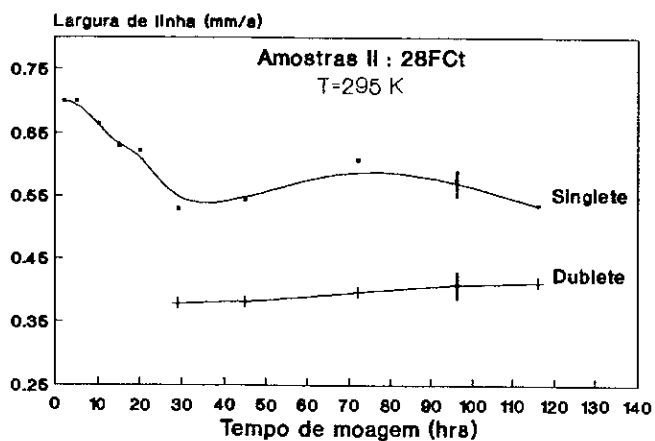
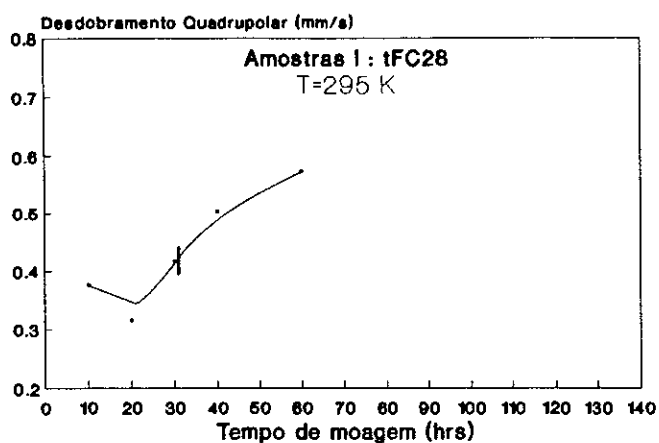


Fig. 7.10 Variação da largura de linha para cada contribuição em função do tempo de moagem: (a) para as amostras I e (b) para as amostras II.

As Figs. 7.11 (a) e (b) apresentam o comportamento do QUX correspondente ao dublete em função do tempo de moagem para as duas séries de amostras.

(a)



(b)

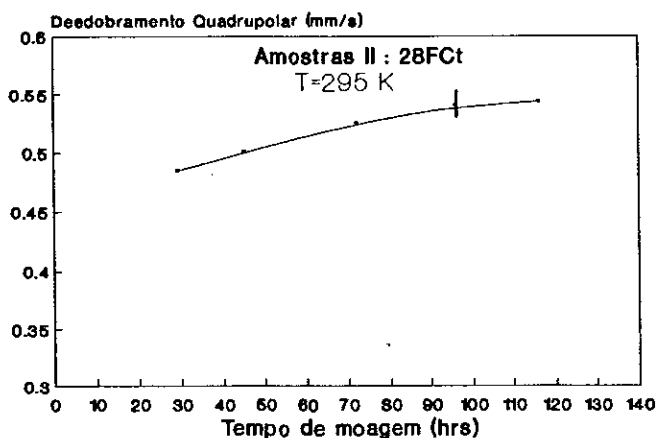


Fig. 7.11 Variação da separação quadrupolar em função do tempo de moagem do dublete para as amostras I e II, respectivamente.

Das análises dos espectros Mössbauer a TA nós podemos resumir o seguinte: que por MA da mistura Fe-Cr a componente Fe- $\alpha$  desaparece (a 40 hrs. para as amostras I e a 80 hrs. para as amostras II) permitindo a formação de duas distintas fases contendo Fe com diferentes valores de IS: um com uma HFD e outra com um singlete. Depois o HFD começa a reduzir, em ambos os casos, e um dublete começa a aparecer e vai crescendo com o tempo de moagem. Por exemplo, podemos ver que a área porcentual nas amostras II depois das 116 hrs. se distribui como segue: 7.6% de HFD, 54.5% para o singlete e 37.9% para o dublete. Para as amostras I a situação é semelhante.

### 7.3.3 Interações hiperfinas à 4.2 K em função do tempo de moagem.

Os espectros Mössbauer a 4.2 K podem nos dar uma informação adicional relacionado com a reação de MA esperada para a liga Fe-Cr, Para amostras cristalinas de  $Fe_{28}Cr_{72}$  a temperatura de ordenamento magnético está em torno dos 200 K, de modo que abaixo dessa temperatura se desenvolve um espectro magnético.

A Fig. 7.12 mostra os espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra I para diferentes tempos de moagem, e a correspondente HFD. Todos eles se caracterizam por apresentar um alargamento na parte superior da linha de absorção, isto é, devido a uma interação magnética que leva a formação de sextetos não resolvidos.

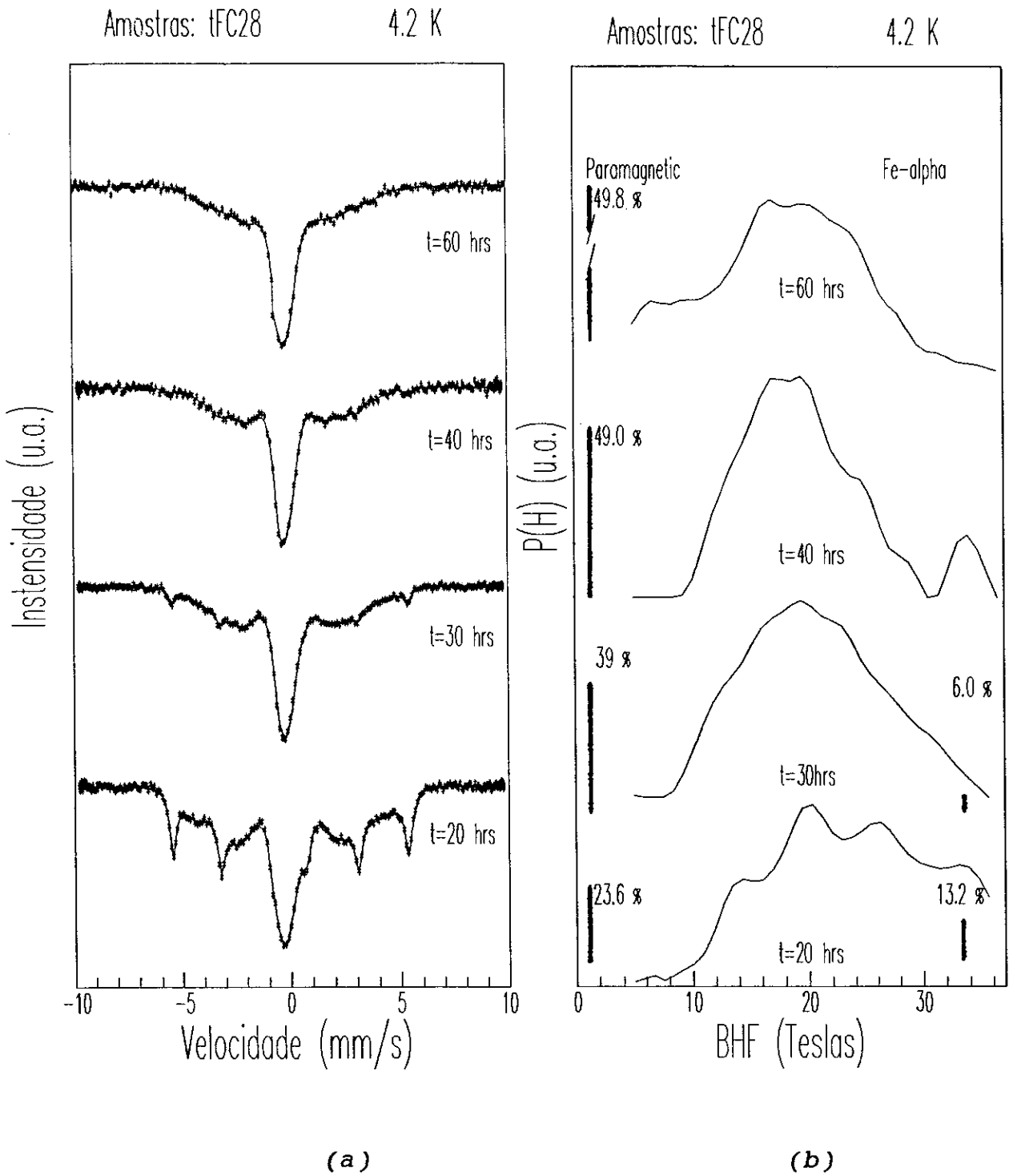


Fig. 7.12 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra I. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.

A Fig. 7.13 (a) mostra a mudança porcentual das áreas das principais contribuições nos espectros Mössbauer a 4.2 K para a amostra I, aí se pode notar que depois de 60 horas, comparando com as áreas da Fig. 7.8 (a) para a mesma amostra a TA, 30% da área do singlete e 58% da área do dublete se desdobra em espectros magnéticos descritos por uma HFD com baixos valores de campo hiperfino. Em geral pode-se notar, comparando as duas figuras que a partir de 20 hrs. as áreas do singlete e dublete são menores a He líquido do que a TA, em troca a área da distribuição aumenta. Também se observa que a área do dublete diminui em maior proporção que a área do singlete.

A Fig. 7.13 (b) mostra as áreas das diferentes contribuições nos espectros Mössbauer das amostras II tomadas a temperatura de He líquido. Se pode observar que o comportamento qualitativo é semelhante ao da série de amostras I. O ganho de área da HFD acontece ao redor das 40 hrs, se comparamos as Fig. 7.8 (b) e 7.13 (b). A diminuição de áreas do singlete e dublete são da mesma ordem. Comparando as Figs. 7.8 (b) e 7.13 (b), pode se notar que depois de 96 horas de moagem 24% da área do singlete e 48% da área do dublete a TA se desdobram num espectro magnético a temperatura de He. Depois de 116 horas somente o dublete se ordena magneticamente mantendo 55% de sua área à TA na forma de dublete. Este último resultado pode estar associado ao tamanho reduzido das partículas.

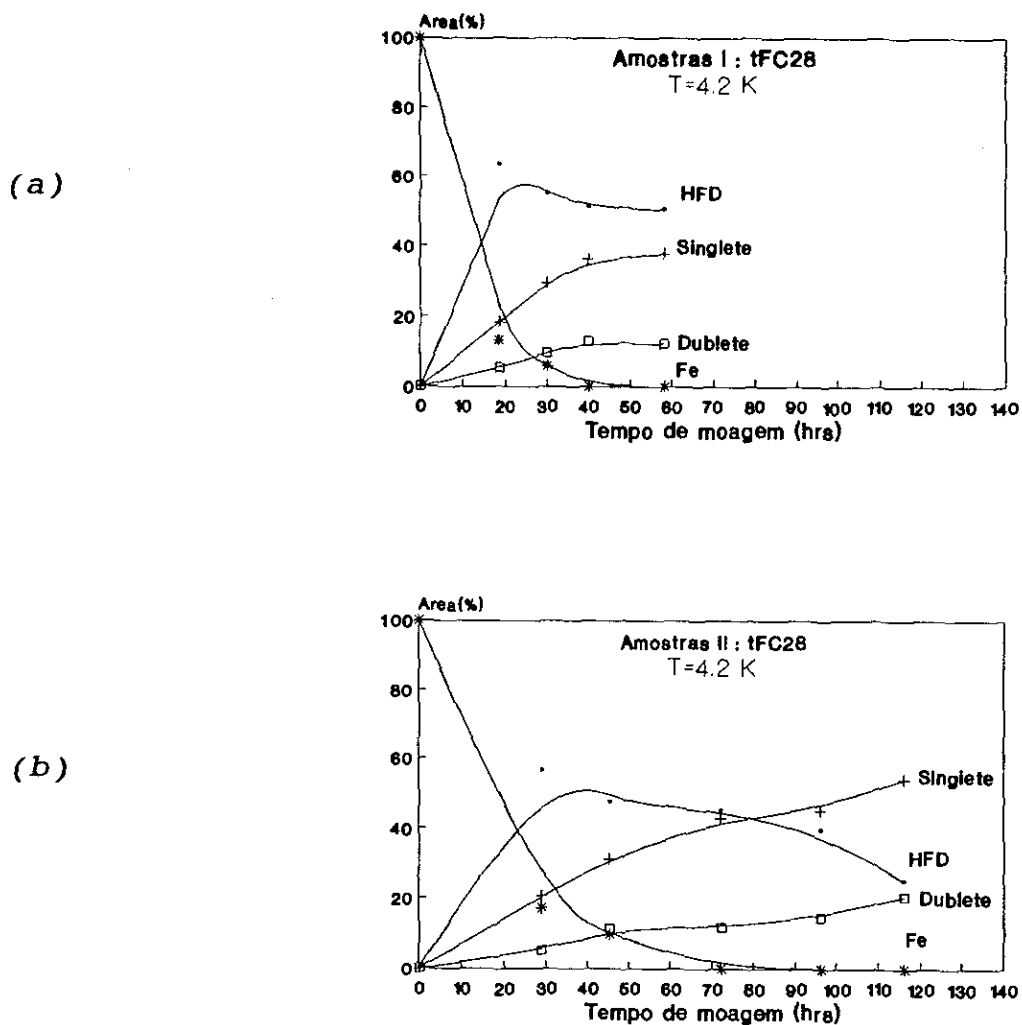


Fig. 7.13 Mudança porcentual das áreas das principais contribuições ao espectro Mössbauer a 4.2 K: (a) para a amostra I e (b) para a amostra II.

A Fig. 7.14 apresenta os espectros Mössbauer a 4.2 K e as correspondentes HFD das amostras II, notando-se um padrão diferente ao da amostra I. Por exemplo, se tem um alargamento do singlete e um aumento relativo dos campos baixos ( $B_{hf} < 15T$ ) da

HFD. Isto se pode compreender levando em conta o tamanho pequeno dos grãos para a amostra II, conforme observado nos espectros de difração de raios X.

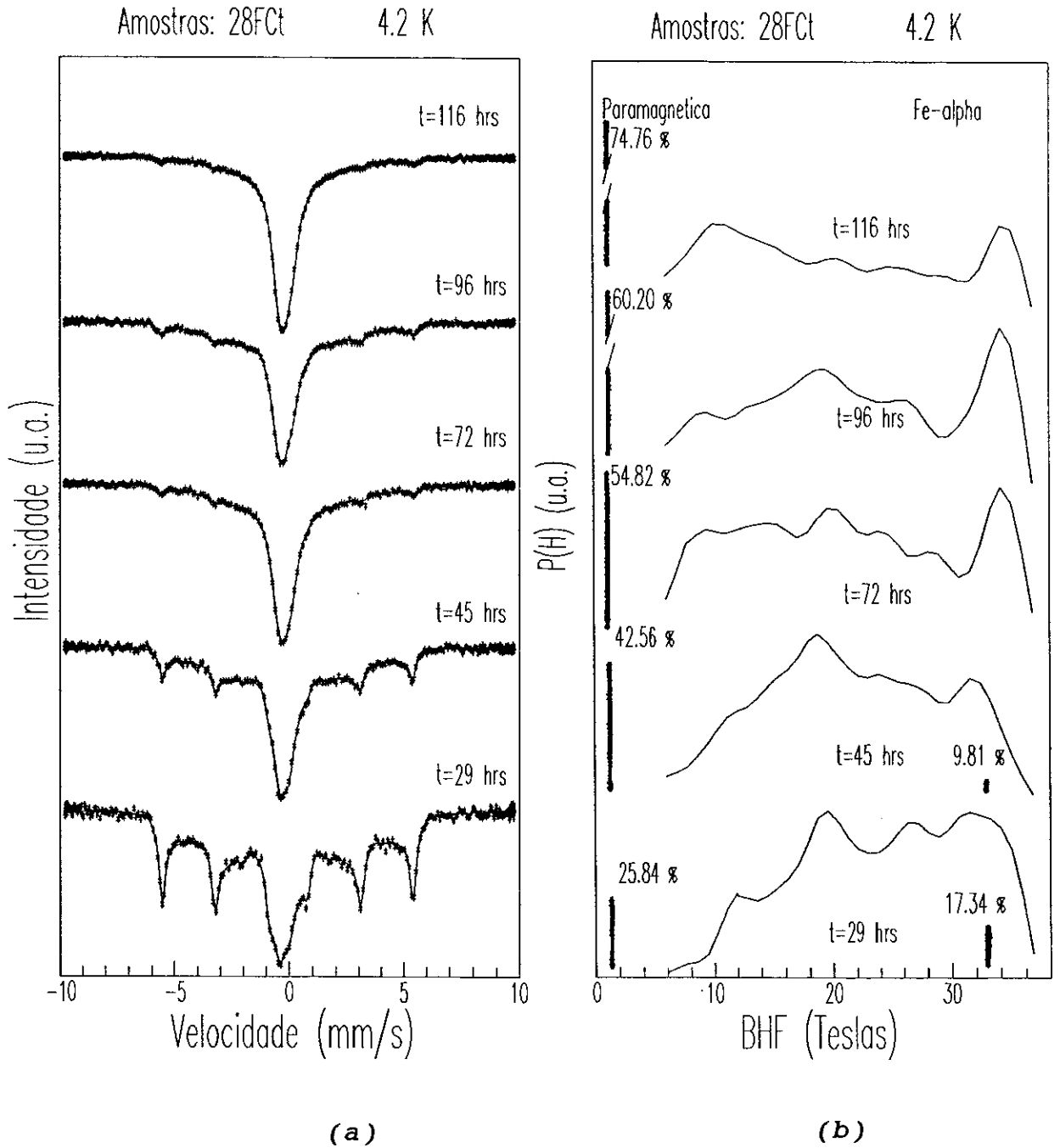


Fig. 7.14 (a) Espectros Mössbauer a 4.2 K da amostra II. (b) Distribuição de campos hiperfinos e componentes cristalinas.

## 7.4 Análise por espectroscopia Mössbauer das amostras G28Fct.

### 7.4.1 Interações hiperfinas à TA em função do tempo de moagem.

A Fig. 7.15 mostra os espectros Mössbauer a TA obtidos para as mostras G28Fct. Como não existe contribuições do sexteto de Fe- $\alpha$  foi possível, escolhendo um intervalo menor de velocidade, obter espectros com maior resolução.

Amostras: G28Fct      295 K

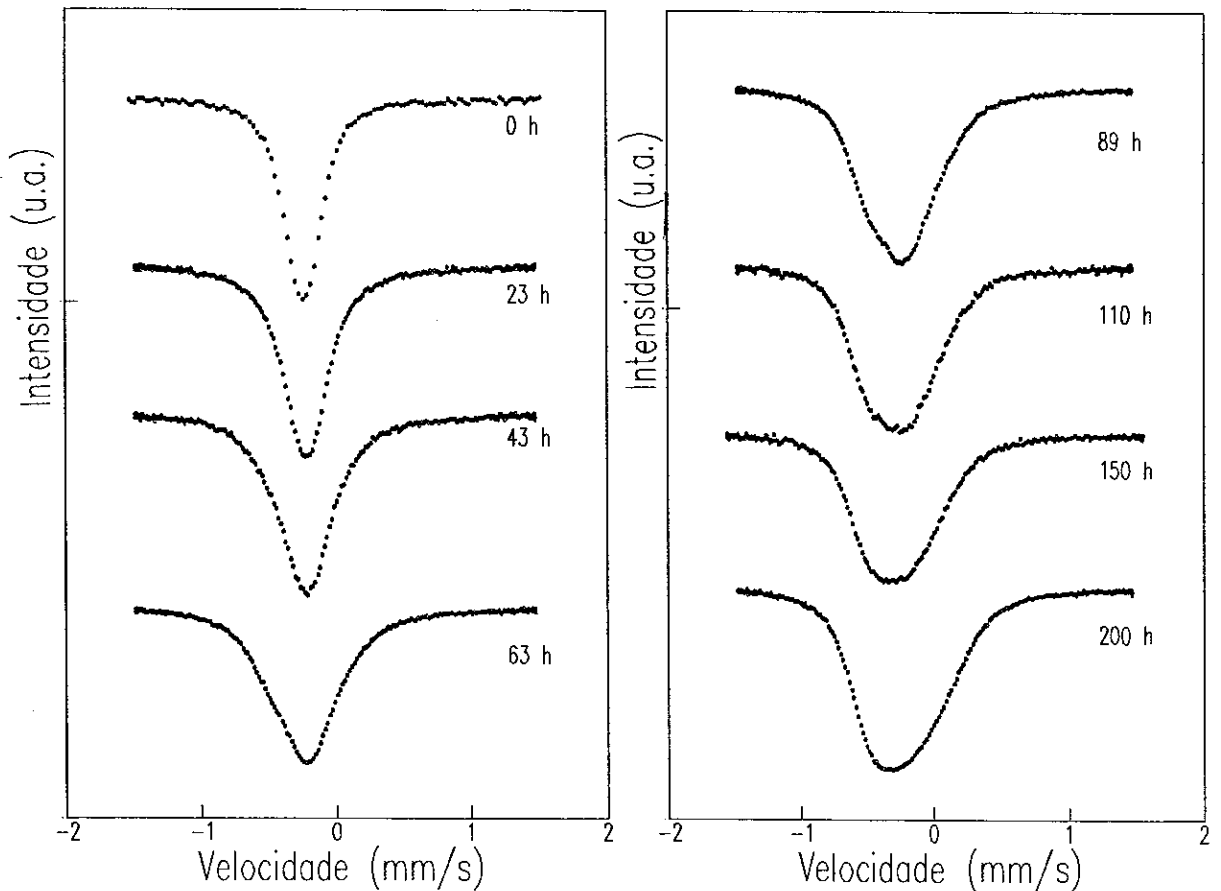


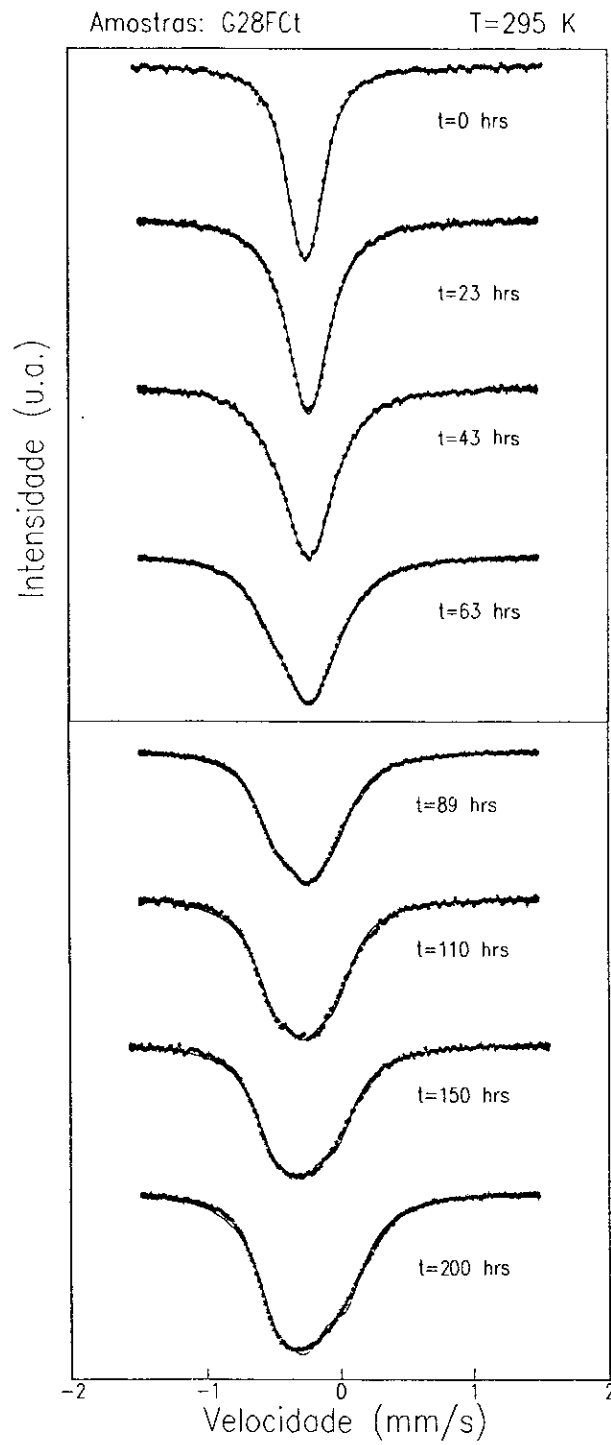
Fig. 7.15 Espectros Mössbauer a TA das amostras G28Fct.



No ajuste da amostra inicial G28FC0, formada pela liga  $\text{Fe}_{28}\text{Cr}_{72}$ , se usou um singlete paramagnético com deslocamento isomérico (ISX) igual a  $-0.105$  mm/s e largura de linha (WIX) de  $0.31$  mm/s. Este ajuste se fez com o programa NORMOS SITE. O resultado concorda com as referências citadas no capítulo 4 sob a liga cristalina Fe-Cr. Os ajustes dos espectros a TA das amostras G28FC23, G28FC43, G28FC63, G28FC89, G28FC110, G28FC150 e G28FC200 se fizeram considerando três possibilidades:

i) - Na primeira série de ajustes se usou dois singletes. Estes ajustes também se fizeram com programa NORMOS SITE. Os resultados mostram um singlete com deslocamento isomérico perto do valor da liga para tempos de moagem baixos até afastar-se a valores mais positivos, enquanto a largura da linha foi aumentando progressivamente até  $0.618$  mm/s. O segundo singlete apresentou um deslocamento isomérico da ordem de  $-0.35$  mm/s (relativo ao Fe metálico), o qual resulta ser muito diferente da liga inicial, apesar de não se esperar grandes mudanças no número da primeira coordenação inicial do Fe. Além do dito anteriormente o ajuste não foi bom. Portanto não se levou adiante este tipo de análise.

ii) - Na segunda série de ajustes se usou um singlete e um dublete, de modo que o dublete substituiu ao segundo singlete da série de ajustes anteriores. Os resultados dos ajustes obtidos com este procedimento são mais aceitáveis como pode ser visto na Fig. 7.16 . Os parâmetros hiperfinos, larguras de linha e áreas relativas são mostrados na Tabela 7.3 .



**Fig. 7.16** Espectros Mössbauer da série de amostras G28Fct ajustadas com um singleto e um dublete.

TABELA 7.3

PARÂMETROS HIPERFINOS DA SÉRIE DE AMOSTRAS G28Fct.

(Ajuste com singlete e dublete)

(IS em relação ao Fe- $\alpha$ )

	Singlete (1)			Dublete (2)			
t	ISX(1)	WIX(1)	AREA(1)	ISX(2)	WIX(2)	QUX(2)	AREA(2)
(hrs)	(mm/s)	(mm/s)	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
0	-0.105	0.31	100	---	---	---	---
23	-0.104	0.375	100	---	---	---	---
43	-0.108	0.396	79.97	-0.139	0.378	0.395	20.02
63	-0.119	0.373	49.37	-0.140	0.433	0.407	50.63
89	-0.137	0.349	38.90	-0.144	0.382	0.424	61.10
110	-0.159	0.402	44.69	-0.154	0.367	0.451	55.30
150	-0.173	0.402	46.34	-0.151	0.354	0.469	53.66
200	-0.149	0.488	56.09	-0.107	0.357	0.535	43.90

As Figs. 7.17 e 7.18 apresentam os comportamentos das áreas e dos deslocamentos isoméricos do singlete e do dublete em função do tempo de moagem.

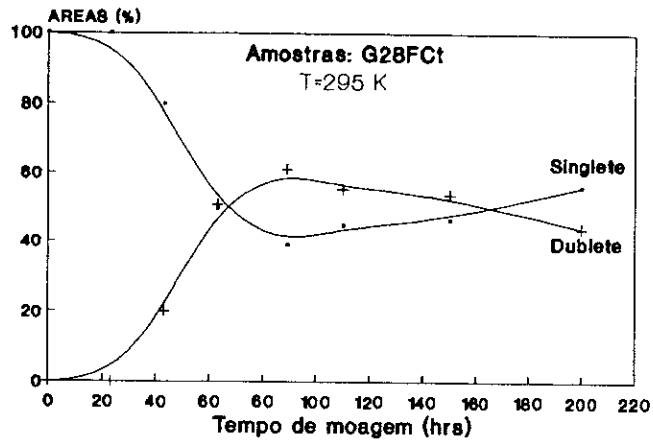


Fig. 7.17 Proporção das componentes das amostras G28Fct no ajuste com singlete e dublete.

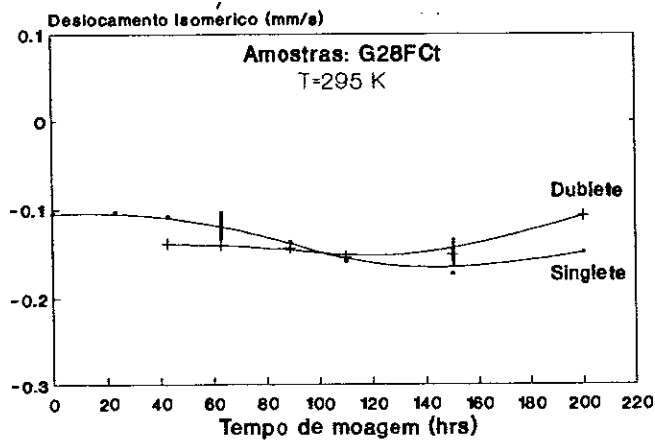


Fig. 7.18 Dependência do deslocamento isomérico médio das componentes das amostras G28Fct com o tempo de moagem no ajuste com singlete e dublete.

Pode-se notar que valor do deslocamento isomérico do singlete é um pouco menor com respeito ao valor inicial da liga, enquanto que para o dublete é da mesma ordem. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos para as amostras tFC28 e 28Fct mostrados na seção 7.3.2 (ver Figs. 7.10 (a) e (b) ).

Resumindo os valores do IS para o dublete, nas três séries de amostras estudadas, são próximos dos valores correspondentes ao singlete, isto é, da liga. O qual poderia significar que ambos tem números similares de Fe e Cr na primeira coordenação, mas o doublete estaria refletindo uma distorção local adicional que leva ao aparecimento de um gradiente (GCE).

Da tabela 7.3 se observa um  $\langle QUX \rangle = 0.446$  mm/s para as amostras G28Fct, o qual está perto dos valores 0.442 e 0.516 mm/s obtidos para as amostras tFC28 e 28Fct, respectivamente, obtidos das tabelas 7.1 e 7.2.

A presença do dublete nas três séries de amostras poderia ser uma indicação da formação de outra fase amorfa -não magnética- da liga Fe-Cr.

iii) - Um terceiro ajuste<sup>36</sup> se fez com o programa NORMOS DISTRIBUTION, usando-se 39 sub-espectros magnéticos e um singlete cristalino com  $ISX(1) = -0.105$  mm/s (relativo ao Fe- $\alpha$ ) e  $WIX(1) = 0.35$  mm/s. O uso destes valores para o singlete cristalino se fez assumindo que a contaminação de Fe dificilmente pode causar um aumento na composição interna dos cristalitos, de modo que a mudança no deslocamento isomérico poderia ser não significativa, por outro lado a ligeira distorção da rede causada pelo impacto das bolas poderia aumentar ligeiramente a largura das linhas.

A Fig. 7.19 mostra os espectros Mössbauer tomados a TA e os ajustes feitos segundo este modelo, além de suas correspondentes distribuições de campos hiperfinos (HFD). Se observa que a partir das 43 hrs de moagem aparece uma espécie de alargamento da parte superior da linha de absorção, que se mantém até às 110 hrs e depois desaparece. Os HFD mostram um pico centrado em torno de 0.9 T (B) para os tempos curtos de moagem. A medida que o tempo vai aumentando, um segundo pico centrado em 2.3 T (C) começa a se notar em coincidência com o alargamento da parte superior da linha comentado acima. A medida que o tempo de moagem aumenta, o pico B se alarga e vai proporcionando um deslocamento nos valores mais altos da HFD, até sobrepor-se a C. O pico após 89 hrs de moagem está em torno de 0.5 T e pode ser atribuído a uma configuração não-magnética.

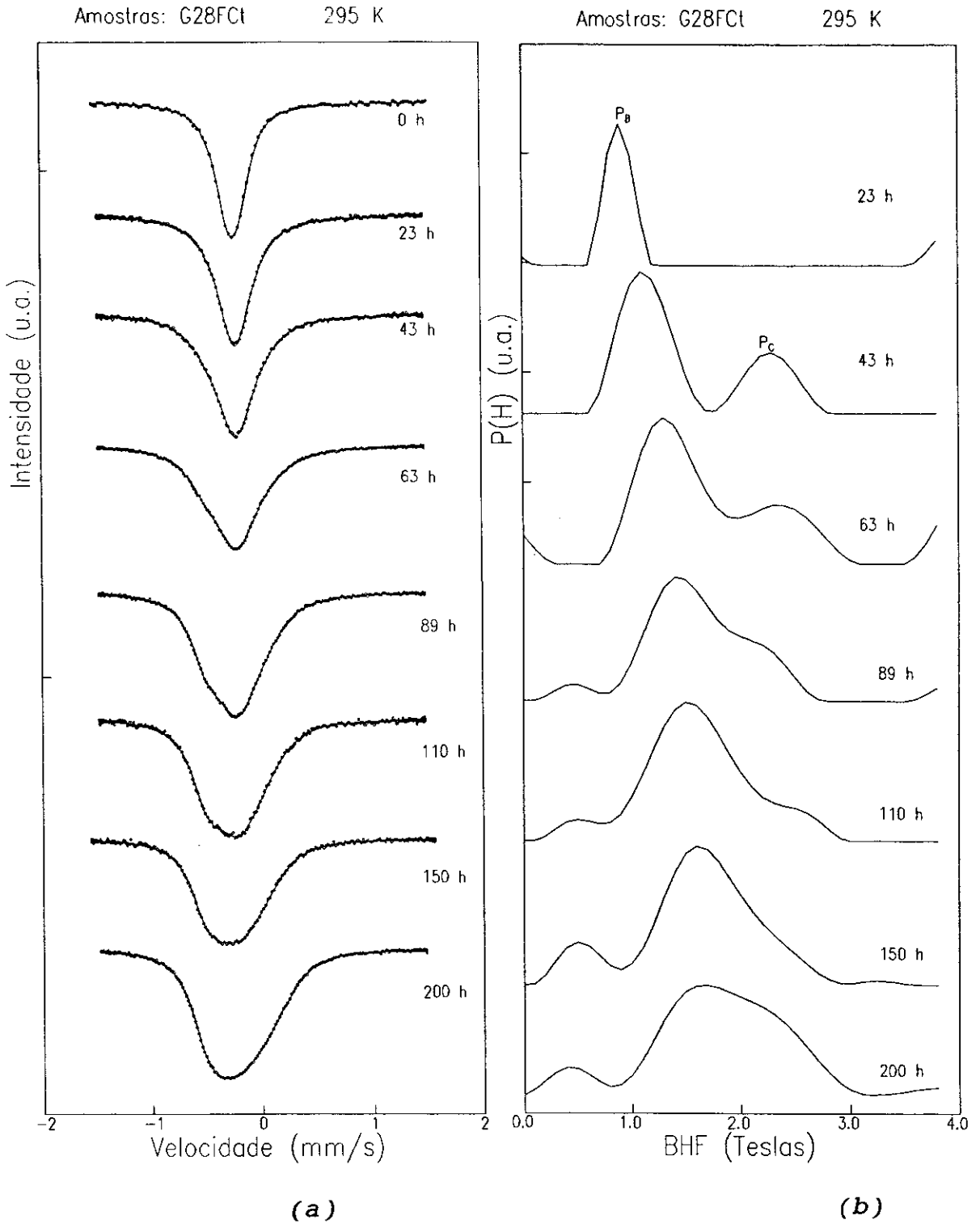


Fig. 7.19 (a) Espectros Mössbauer a TA das amostras G28Fct. (b) Distribuições de campo hiperfino magnético.

A Fig. 7.20 mostra que a área do singlete A a TA, correspondente à componente cristalina proveniente da liga Fe-Cr, diminui monotonicamente a medida que aumenta o tempo de moagem. Esta redução é consistente com os padrões de raios X. Esta figura mostra além disso, o comportamento das áreas das outras componentes B e C a TA que crescem as custas da diminuição da área do singlete.

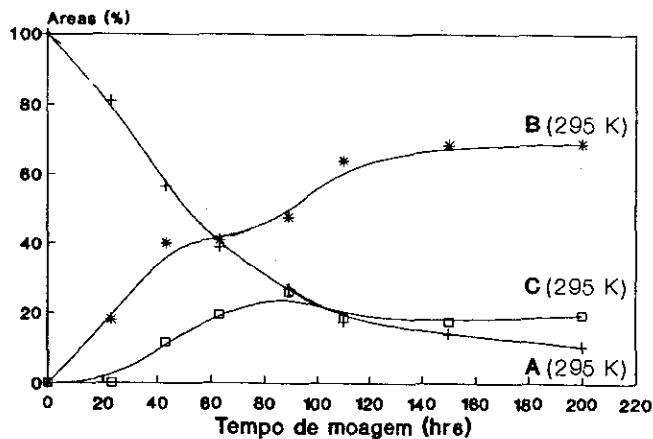


Fig.7.20 Proporção das componentes das amostras G28Fct: (a) componente cristalina A obtida dos espectros Mössbauer tomados 4.2 K, (b) componente cristalina A obtida dos espectros Mössbauer tomados a TA, (c) componente B e (d) componente C.

A Fig. 7.21 mostra a dependência do deslocamento isomérico (ISO) com o tempo de moagem de B e C obtido dos espectros Mössbauer a TA. Se observa que depois de 43 hrs. os valores de ISO para B e C são menores e ligeiramente maiores que o correspondente à liga cristalina.



Kuwano<sup>38</sup> et al. (1991) submeteram o sistema Fe-Cr a um processo de MA, partindo de uma composição inicial de 20% de Fe. Neste caso houve uma grande contaminação devido as ferramentas de moagem, aumentando para 48% a composição de Fe. Neste trabalho Kuwano propôs que o pó resultante estava composto de material cristalino mais material na superfície dos grãos. Para explicar as outras componentes B e C assumimos um modelo semelhante considerando, porém, na HFD uma contribuição devido à estrutura interna dos grãos e outra devido à superfície dos grãos, sendo ambas desordenadas.

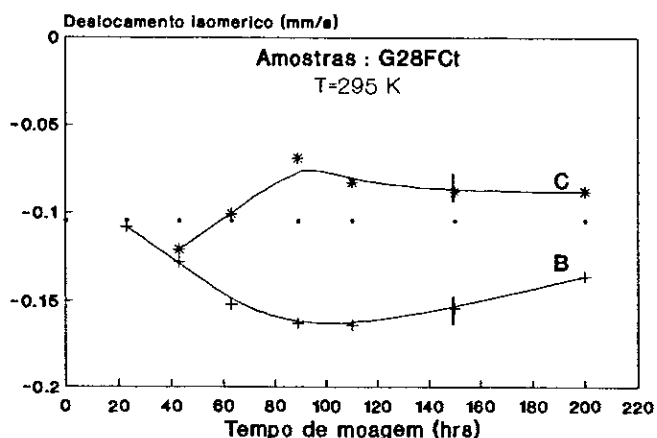


Fig. 7.21 Dependência do deslocamento isomérico médio das componentes A, B e C das amostras G28Fct com o tempo de moagem.

A Fig. 7.21, anteriormente apresentada nos mostra a dependência do IS de B e C obtidos a partir dos espectros Mössbauer a TA, podemos

estabelecer algumas hipóteses sobre o tipo de desordem em ambas componentes. Por exemplo, o fato que os valores de IS de B e C depois das 43 hrs. de moagem sejam menores e ligeiramente maiores respectivamente do que o correspondente a liga cristalina, pode ser explicado assumindo que a componente B está associada a uma estrutura desordenada mais densamente empacotada no interior dos grãos, na qual os íons de Fe, todavia podem conseguir mais elétrons s dos átomos de Cr . De modo que a componente C poderia resultar de um arranjo desordenado menos densamente empacotado na superfície dos grãos.

#### 7.4.2 Interações hiperfinas à 4.2 K em função do tempo de moagem.

A Fig. 7.22 (a) mostra os espectros Mössbauer medidos a 4.2 K das amostras G28Fct. Estes espectros também foram ajustados com o programa NORMOS DISTRIBUTION usando 39 sub-espectros, sem componente cristalina. As correspondentes HFD se apresentam na Fig. 7.22 (b). Se nota que a amostra cristalina inicial em pó apresenta um definido caráter magnético do espectro Mössbauer, que corresponde a um HFD alargado com um valor médio em torno de 16 T, tal como já observado para amostras cristalinas<sup>37</sup>. O valor médio destes campos hiperfinos altos não variam muito com respeito ao valor médio do campo hiperfino da amostra inicial.

Também se nota o surgimento de um pico na parte central do espectro de absorção conforme o tempo de moagem vai aumentando, este pico corresponde a um campo baixo de 2 T na HFD. A

intensidade deste pico aumenta com o tempo de moagem, enquanto ocorre uma redução dos campos altos da HFD, os quais depois das 150 hrs. praticamente desaparecem e não são detectáveis pela espectroscopia Mössbauer.

Tendo em vista a baixa resolução destes espectros não foi possível repetir a análise da linha central em termos da distribuição de campos como foi feito perto à temperatura ambiente. Seria necessário medir as amostras utilizando um intervalo menor de velocidades.

O resultado mais importante da análise das medidas a 4.2 K está relacionado com a linha central dos espectros. Somente parte da área correspondente ao singlete se distribui no espectro devido a um ordenamento magnético. Este comportamento foi também encontrado nas amostras I e II indicando que o efeito da moagem na liga cristalina é semelhante ao observado nas ligas resultantes da reação de estado sólido.

A ausência de uma ordem magnética com campo hiperfino análogo ao da liga cristalina pode ser atribuído ao efeito de superparamagnetismo, devido ao pequeno tamanho das partículas, ou a fases desordenadas com um diagrama de fases magnético diferente da liga cristalina. O conjunto de resultados aqui apresentados complementados pela referência 36 sugerem que a segunda explicação é mais provável. Porém, somente após realizar medidas a 4.2 K em presença de um campo magnético externo poderemos eliminar a presença de superparamagnetismo.

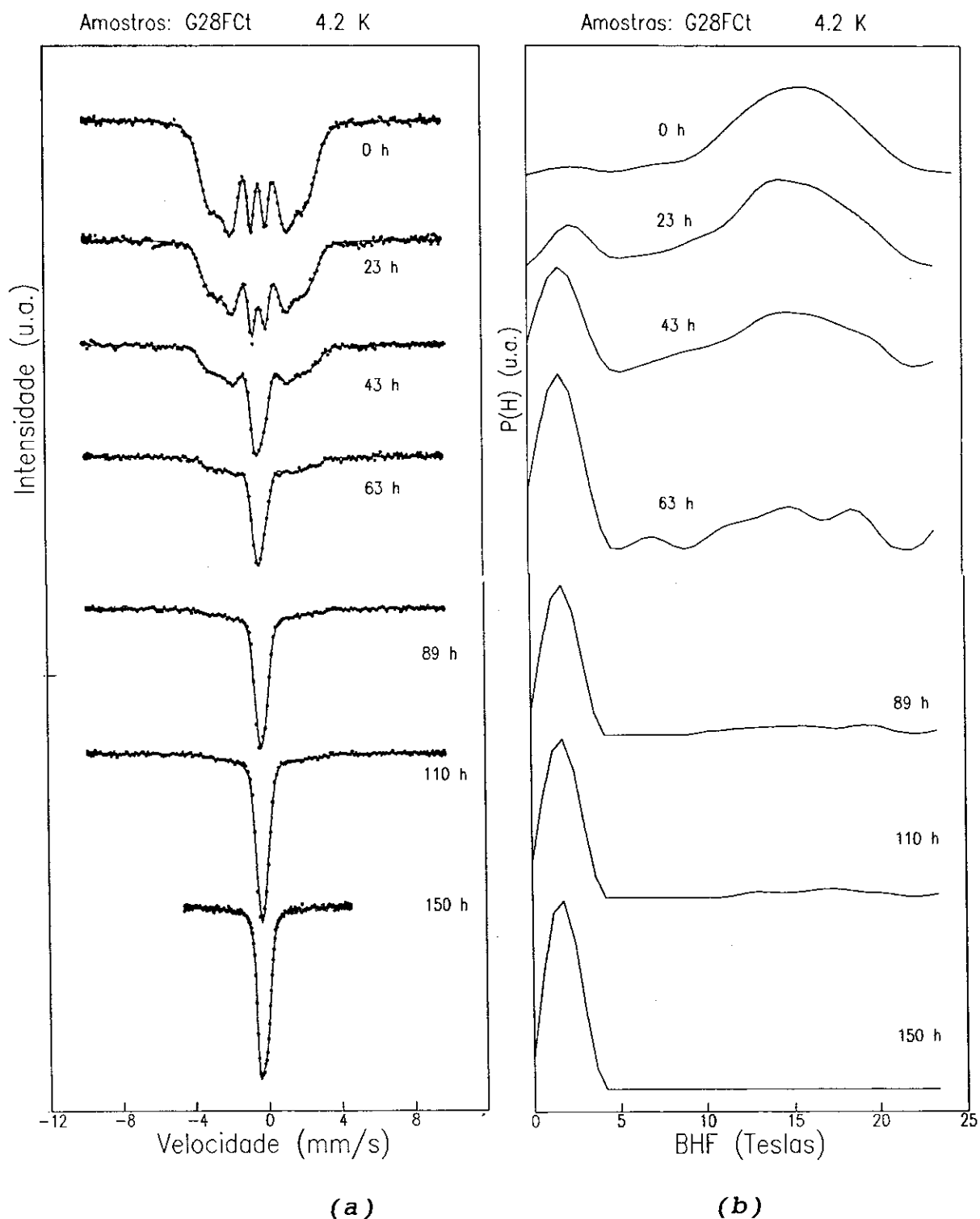


Fig. 7.22 (a) Espectros Mössbauer das amostras GFC28t a 4.2 K.  
(b) Distribuições de campo hiperfino.

## CAPITULO 8.

### CONCLUSÕES.

#### 8.1 Eficiência das ferramentas de moagem na RES.

##### 8.1.1 Tamanho dos grãos.

O dispositivo de moer constituído por 11 esferas de aço é mais eficiente para reduzir as partículas e chegar ao nível de saturação em forma mais rápida se o compararmos com o outro dispositivo constituído por cilindros, devido a que com este dispositivo se consegue obter uma transferência de energia por impacto maior que com a outra ferramenta.

##### 8.1.2 REAÇÃO DE ESTADO SÓLIDO (RES).

Se compararmos os diferentes tipos de reação descritos no capítulo 3 com os padrões de difração de raios X das amostras I (tFC28) e as amostras II (28FCt) podemos estabelecer que ocorre um tipo de reação similar ao tipo ii), onde se tem uma redução contínua das intensidades até chegar a linha correspondente ao plano principal acompanhado de um ligeiro alargamento da mesma.

Nota-se que apesar do vial que contém as bolas como ferramentas de moagem ser mais eficiente para diminuir o tamanho das partículas, é menos eficiente para produzir a RES.

## 8.2 Formação da liga Fe-Cr nas amostras I e II.

Os valores do desdobramento isomérico IS para o singlete, perto do valor correspondente à fase cristalina da liga Fe-Cr, indicam a formação de uma liga amorfa Fe-Cr. A semelhança dos valores do IS correspondentes ao dublete e ao singlete sugere que ambos tem números similares de Fe e Cr na primeira coordenação, mas o dublete reflete uma distorção local adicional, que induz o aparecimento de um gradiente de campo elétrico (GCE) no sítio do Fe que poderia ser uma indicação da formação de outra fase amorfa da liga Fe-Cr.

## 8.3 Amorfização da liga Fe-Cr nas amostras G28Fct.

As análises por espectroscopia Mössbauer indicam duas possibilidades:

A primeira, segundo a qual se tem à TA dois sítios não equivalentes para os átomos de Fe, em posições não magnéticas, os quais a 4.2 K se desdobram magneticamente. Uma delas corresponde a uma contribuição cristalina dos átomos de Fe, que provém da liga cristalina Fe-Cr, a qual apresenta-se a TA como um singlete. A outra contribuição provém do surgimento de um GCE, devido a uma

deformação na rede ao redor de alguns sítios de Fe, que estaria de acordo com outra possível fase não magnética da liga Fe-Cr. Os valores do ISX perto ao valor da liga cristalina,  $-0.105$  mm/s, e do QUX próximos aos obtidos nas amostras I e II sugerem que trata-se da mesmas fases.

A segunda possibilidade seria considerar três componentes. A componente A corresponde a uma contribuição de uma disposição cristalina dos átomos de Fe, a qual se manifesta como um singlete a temperatura ambiente e que a 4.2 K se desdobra em um campo hiperfino semelhante ao campo hiperfino da liga inicial. As componentes B e C são atribuídas a duas estruturas desordenadas com distintos graus de desordem, as quais se apresentam na estrutura interna dos grãos, inicialmente cristalina, e das superfícies do grão<sup>38</sup>, respectivamente. Assumimos que B corresponde a uma estrutura desordenada densamente empacotada no interior dos grãos e que a componente C poderia resultar de um arranjo desordenado menos densamente empacotada sobre as superfícies dos grãos.

Finalmente podemos concluir que a moagem dos pós elementares de Fe e Cr leva a formação de uma liga por uma RES, porém como mostrou a moagem da liga cristalina, temos a formação de pelo menos dois tipos de estruturas desordenadas. A estrutura eletrônica local dos átomos de Fe e também o comportamento magnético foram estudados pelas interações hiperfinas através da espectroscopia Mössbauer.

## APÊNDICE A

### PROGRAMAS NORMOS

Brand et al<sup>39</sup> aplica o Princípio de Máxima Entropia derivado da Teoria de Informação<sup>40</sup> ao problema de determinar distribuições hiperfinas elétricas e magnéticas nos espectros Mössbauer . Segundo Jaynes<sup>40</sup>, a distribuição de máxima entropia descreve nosso estado de conhecimento de um sistema de maneira que o grau de desconfiabilidade máxima reflete a informação perdida. Deste ponto de vista, a entropia seria uma medida de ignorância ou falta de conhecimento de um sistema.

Consideremos uma variável real  $X$  a qual pode tomar valores  $x_i$ , para  $i=1,2,\dots,s$ , com a distribuição de probabilidades  $p_i$ . A partir dela a entropia do sistema descrito pela variável  $X$  é definida como:

$$H = \sum_i p_i \log(1/p)_i \quad (\text{A.1}).$$

$X$  poderia ser, de acordo com o tipo de amostra por analisar, algum parâmetro hiperfino, tal como o deslocamento isomérico  $\delta$ , a



separação quadrupolar  $\Delta E_0$  ou o campo magnético hiperfino BHF.

Sejam  $y(k)$  e  $y^{th}(k)$  os espectros experimental e teórico normalizados a unidade, respectivamente, onde  $k$  está associado ao índice do canal para o qual a velocidade é  $v_k$ . Sendo assim teremos que o espectro experimental normalizado é:

$$y(k) = (Y_\infty - Y^{ex})/Y_\infty \quad (A.2),$$

onde:  $Y_\infty$  corresponde ao "background" e  $Y^{ex}$  é o espectro experimental não-normalizado. Por outro lado o espectro teórico se escreve em termos de função peso  $w_i$  como:

$$y^{th}(k) = \sum_i w_i F_i(k) \quad (A.3),$$

onde:  $F_i(k)$  é o  $i$ -ésimo subespectro correspondente ao valor  $x_i$  do parâmetro hiperfino  $X$ . A forma das funções ponderadas depende da distribuição estatística que se estima conveniente usar, poderia ser um histograma, uma distribuição gaussiana, ou um binomial. No método do histograma, as funções  $F_i(k)$  são funções do parâmetro hiperfino  $x_i$ , de modo que  $x_i$  é tomado igualmente espaçado a partir de certo parâmetro base  $x_0$  e a intervalos  $\Delta x$ , assim:

$$x_i = x_0 + (i - 1)\Delta x,$$

sendo  $w_i$  constante dentro do intervalo compreendido entre  $x_i$  e  $x_{i+1}$

+  $\Delta x$ , como se ilustra na Fig. A.1.

A escala é tomada tal que  $F_i(k)$  são normalizadas a unidade, de modo que:

$$\sum_i w_i = w,$$

onde  $w$  corresponde a área ressonante do espectro dado em mm/s.

Isto permite definir uma função  $p(x)$  para a distribuição do campo hiperfino  $X$ , tal que:

$$p_i = w_i/w = p(x_i)\Delta x.$$

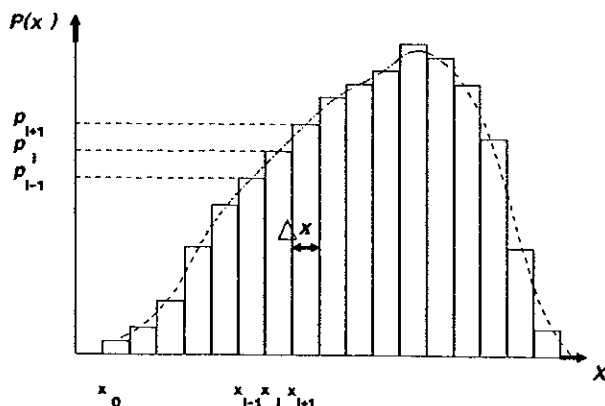


Fig. A.1 Distribuição de campo hiperfino  $X$  para o método do histograma.

Dependendo dos resultados experimentais, a informação pode ser introduzida de duas maneiras diferentes, em termos de vínculos sobre a solução, isto é, como vínculos fortes e vínculos fracos. Os vínculos fortes implicam que a curva teórica está forçada a passar exatamente através de um certo número de pontos experimentais. Caso contrário se considera que os resultados experimentais são aproximadamente conhecidos, então se usa o método de vínculos fracos. No programa Normos, Brand faz uso deste último método.

Reescrevendo A.1 em termos de  $w_1$  se tem:

$$H = \sum_1 (w_1/w) \log(w/w_1) \quad (\text{A.4}).$$

O problema se converte em encontrar a função  $p(x)$  que faz com que a entropia alcance seu máximo valor com vínculos necessário que faça o resultado consistente com o espectro experimental.

No caso de vínculos fracos se precisa do desvio quadrático médio entre o espectro teórico e o espectro experimental, definiremos  $\chi^2$  como:

$$\chi^2 = \frac{1}{N_f} \sum_k \frac{(y(k) - y^{th}(k))^2}{\sigma_k^2} \quad (\text{A.5}),$$

onde:  $\sigma_k$  é desvio standard de  $y(k)$  e é aproximadamente igual a

$(1/Y_{\omega})^{1/2}$ ,  $N_f$  é o número de graus de liberdade, isto é:

$$N_f = N_p - N_s - 1,$$

sendo,  $N_p$  o número de canais,  $N_s$  o número de subespectros utilizados.

Se conhece a partir de argumentos estatísticos que  $\chi^2$  é igual à unidade na situação de probabilidade máxima.

Este vínculo define um critério de modo que o ajuste teórico encontre-se o mais próximo possível do dados experimentais. Embora, no processo de maximização a presença do termo  $\sigma_k^2$  no denominador de (A.5) dificulta a derivação do mesmo. Por essa razão se usa um critério mais simples definindo Q como:

$$Q = \frac{1}{N_f \sigma^2} \sum (Y(k) - Y^{th}(k))^2 \quad (A.6),$$

onde:  $\sigma^2$  é um desvio standard "típico" que substitui a  $\sigma_k^2$ .

Finalmente a nova função que será maximizada é:

$$J = H - \lambda_{ME} Q \quad (A.7),$$

onde:  $\lambda_{ME}$  é o multiplicador de Lagrange que introduz o vínculo e J a nova função a maximizar. Adicionalmente  $w_i$  deve ser maior ou igual a zero.

A solução se obtém maximizando  $J$  e avaliando os gradientes de  $H$  e  $Q$ , a partir de (A.4), (A.6) e (A.3), respectivamente.

A característica mais importante do método de máxima entropia é que proporciona uma solução única para um valor determinado de  $\lambda_{ME}$ . Comparado com outros métodos que se baseiam somente na minimização de  $Q$ , onde as soluções obtidas são adversamente afetadas pelo ruído, de modo que podem ser indeterminadas a causa dele e sobre determinadas devido a que o número de pontos  $N_p$  é maior que o número de condições  $N_s$ . Nestos casos com a finalidade de estabilizar ou de suavizar as soluções se introduzem certas condições limites, aceitáveis fisicamente, como que  $w_i$  seja maior ou igual a zero ou que a curvatura seja limitada. Em troca, o método de máxima entropia oferece uma alternativa de suavizar as soluções de uma forma global mais que local.

Na continuação se descreverá a operatividade do programa Normos<sup>41</sup>. Como comentamos anteriormente existem duas versões, Normos/Site e Normos/Distribution, estruturadas em forma similar, embora nos prenderemos na segunda versão, que foi a que se utilizou com maior frequência para a análises dos dados. Ambas versões requerem:

i) Um arquivo de dados experimentais do espectro dispostos em 10 colunas de sete dígitos, mais uma coluna adicional de quatro dígitos onde geralmente se coloca a data em que se gravaram os dados. O nome do arquivo corresponde a um código do usuário, dispondo de oito espaços, adicionalmente se agrega a extensão "sin", se o sinal do driver é, como em nosso caso, senoidal. Por exemplo: o file 20fc28r2.sin para nós significa os dados

Mössbauer, tomados à temperatura ambiente, correspondentes a amostra de 28%Fe/Cr moída com os cilindros dentro do vial durante 20 horas.

ii) Um arquivo para a entrada dos valores iniciais das variáveis. Este file é disposto, como o arquivo do espectro, de oito espaços para a definição do nome mais adequado com a diferença que a extensão deve ser "dat". Por exemplo, para o caso anterior se editou o file 20fc28rt.dat como de entrada de valores iniciais. Este arquivo dispõe de duas partes para duas entradas:

1) DATA namelist, onde se dão os valores as variáveis que se relacionam com os dados e que refletem o espectro experimental. A estrutura desta parte do arquivo é a mesma tanto para o Normos/Site como para o Normos/Distribution.

2) PARAM namelist, nesta parte se inclui os valores iniciais dos parâmetros hiperfinos que ficaram fixos e daqueles que se deixaram livres para o ajuste.

De modo que o file de entrada de valores das variáveis tem a estrutura seguinte:

```
&DATA
..
..
VARIÁVEIS RELACIONADAS AOS DADOS.
..
..
&END
```

(2 linhas livres para anotação de algum texto).

&PARAM

..

..

VARIÁVEIS RELACIONADAS AOS PARÂMETROS HIPERFINOS.

..

..

&END

As variáveis relacionadas aos dados experimentais(DATA namelist) podem ser de três tipos:

- as de controle do espectro experimental, num total 18 variáveis, das quais necessitamos controlar 3, VORMAT para especificar o formato do arquivo de dados, VMAX para indicar a velocidade usada e PFP para fornecer um valor aproximado do ponto de dobra. As outras quinze variáveis não necessitam ser editadas, são suficientes seus valores "default", por exemplo a variável FOLD, usada para a dobra, tem o valor "default" TRUE ou a variável TRIANG, usada para conferir a forma do sinal, tem o valor "default" FALSE. Algumas vezes necessitamos usar a variável NMIL para indicar o número de milhões de contagens.

- as de controle da avaliação teórica, no total de 7 variáveis, das quais só se usou a variável FIT=.TRUE. para indicar o ajuste e descartar outras possibilidades como simulação(SIMULT) ou de um espectro teórico de teste(ZROFIT).

- as de controle da informação na saída, num total 9 variáveis, das quais normalmente se usam 2, LSTDAT para pedir a listagem dos valores dos espectros teórico e experimental normalizados. Também se fez ITER=0 para que todas as iterações sejam obtidas por "printer".

Como exemplo mostraremos a parte referente a DATA namelist correspondente ao file 20fc28rt.dat:

```
&DATA
VORMAT='(4X,10F7.0)',
PFP=260.,
VMAX=7.210,
FIT=.TRUE.,
LSTDAT=.TRUE.,
ITER=0,
&END
```

É necessário notar que esta primeira parte, correspondente a edição do DATA namelist, que tem a mesma estrutura para as duas versões do programa Normos: Site e Distribution.

A diferença está basicamente na estruturação da parte correspondente a entrada PARAM namelist. Como mencionamos anteriormente nos referiremos agora de uma maneira mais detalhada a versão Normos/Distribution. Nesta versão se dispõe de sete métodos, cinco correspondentes a distribuições de campos magnéticos hiperfinos e dois a distribuições quadrupolares. Estes



métodos são:

O método 1, o qual se refere a uma simples distribuição de campos hiperfinos magnéticos, isto é, uma distribuição de sextetos magnéticos com uma correlação linear no deslocamento isomérico. Adicionalmente, se for necessário, se pode também considerar simples assimetrias provenientes de um GCE aleatório através da variável QUA.

O método 2 se refere a uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos fazendo uso de parâmetros de correlação assimétricos e está baseado numa conta de teoria de perturbações em primeira ordem(FOPT) realizado por Brand<sup>42,43</sup>. Isto é para  $R \ll 1$ , onde  $R$  é um parâmetro de perturbação definido como:

$$R = \Delta E_Q / b,$$

sendo  $\Delta E_Q = e^2 Qq/2$  a ordem da separação quadrupolar elétrica e  $b$  é o campo hiperfino magnético reduzido ao estado  $I=3/2$ , isto é:

$$b = g' \mu_N H.$$

O método 3 também corresponde a uma distribuição de campos hiperfinos magnéticos com efeitos de assimetria a partir das contas de Billard & Chamberod<sup>44</sup> que introduziu o factor de estrutura e o campo efetivo para as contribuições dos primeiros vizinhos ao BHF e ao EFG.

O método 4 se refere a distribuições hiperfinas magnéticas usando

uma fonte polarizada.

Os métodos 5 e 6 se referem as distribuições hiperfinas magnéticas e quadrupolares elétrica com campo externo aplicado usando subespectros simulados.

O método 6 corresponde a um ajuste por distribuição de quadrupólos elétricos.

Adicionalmente se podem considerar as contribuições de sítios de Fe não equivalentes, conhecidos como sítios cristalinos.

Cada um dos métodos anteriormente mencionados supõe a escolha do tipo de distribuição estatística que se vai usar para o parâmetro hiperfino da distribuição de campo. Estes podem ser quatro:

- distri 1 que corresponde ao uso de histogramas,
- distri 2 para distribuições gaussianas,
- distri 3 para distribuições binomiais,
- distri 4 correspondente a duas distribuições estatísticas<sup>43</sup> criadas só para os métodos 6 e 7 que trabalham com distribuições de campos hiperfinos elétricas, que são a distribuição Czjek para o método 6 e a distribuição de Le Caer para o método 7.

Na versão Normos/Distribution se realiza um ajuste do espectro experimental através de um máximo de quarenta subespectros, distribuídos em um ou dois blocos de distribuições de campos hiperfinos.

A entrada PARAM namelist, na versão Normos/Distribution, inclui parâmetros que podem estar sujeitos a um ajuste(fitting) ou não, dependendo do critério do usuário, assim como constantes e coeficientes relacionados aos blocos de distribuições que se vão

usar. Nesta parte também se podem incluir as constantes e parâmetros referidas aos subespectros cristalinos.

Na continuação nós nos referimos só aos parâmetros e constantes usados no método 1 da versão Normos/Distribution:

-parâmetro ajustável relacionado ao espectro:

BKG, background, o qual sempre é um parâmetro ajustável.

-parâmetros relacionados aos blocos de distribuições:

ISO, deslocamento isomérico do primeiro subespectro da distribuição.

DTI, troca no deslocamento isomérico entre dois subespectros vizinhos.

D23, área relativa das linhas 2 e 3.

QUA, desdobramento quadrupolar para a distribuição de octetos.

AVG, campo médio da distribuição gaussiana(dist. 2).

STG, desvio padrão da distribuição gaussiana(dist.2).

-constantes relacionadas aos blocos de distribuições:

NSUB, número de subespectros por distribuição incluindo os subespectros cristalinos (no caso que se use só um bloco).

NSB(i), número de subespectros no bloco i.

WID, largura de linha de cada subespectro.

D13, área relativa das linhas 1 e 3.

BHF, campo magnético hiperfino do primeiro subespectro da distribuição.

DTB, diferença entre os campos hiperfinos de dois subespectros vizinhos.

CONC, concentração de Fe na amostra.

-Coeficientes relacionados aos blocos de distribuição, para o caso só da distr. 1:

LAMDA, parâmetro de suavização quando se usa um bloco somente.

No caso de usar dois blocos se introduz BETA1 e BETA2.

-Constantes relacionadas aos subespectros cristalinos:

NXLS, número de subespectros cristalinos.

NXLL(i), número de linhas do i-ésimo subespectrum cristalino.

-Variáveis relacionadas aos subespectros cristalinos:

DEX, área do subespectro cristalino em mm/s.

ISX, deslocamento isomérico do subespectro cristalino.

WIX, largura de linha.

D2X, área relativa das linhas 2 e 1 no caso de um quadrupólo ou área relativa das linhas 2 e 3 no caso de um sexteto.

QUX, desdobramento quadrupolar.

D1X, área relativa das linhas 1 e 3 no caso de um sexteto.

BHX, campo magnético hiperfino no sítio cristalino.

Existem valores chamados "default" que automaticamente são assumidos quando estes não são especificados pelo usuário<sup>41</sup>.

Outro fator a considerar são os números máximos permitidos:

-número máximo de subespectros (incluindo os cristalinos): 40.

-número máximo de parâmetros:16.

-número máximo de variáveis permitidas para a distribuição: 10.

-número máximo de parâmetros cristalinos: 6.

-número máximo de blocos para as distribuições: 2.

-número máximo de canais:560.

Continuando com o mesmo exemplo do file: 20fc28rt.dat apresentamos a estrutura da entrada PARAM namelist:

```
20FC28R2.SIN T=295K
```

```
(MET=1, DISTRI=1)
```

```
&PARAM
```

```
METHOD=1,
```

```
DISTRI=1,
```

```
NSUB=37,
```

```
BHF=5.0,
```

```
DTB=0.85,
```

```
WID=0.3000,
```

```
LAMDA=1.000,
```

```
CONC=28.0,
```

```
D23=1.8,D23FIT=.FALSE.,
```

```
ISO=-0.21,ISOFIT=.TRUE.,
```

```
DTI=0.0055,DTIFIT=.TRUE.,
```

```
NXLS=3,
```

```
NXLL(1)=1,
```

```
ISX(1)=-0.175572,ISXFIT(1)=.TRUE.,
```

```
WIX(1)=0.48,WIXFIT(1)=.TRUE.,
```

```
DEXFIT(1)=.TRUE.,
```

```
NXLL(2)=6,
```

```
ISX(2)=-0.071555,ISXFIT(2)=.FALSE.,
```

```
WIX(2)=0.3,  
D1X(2)=3.0,  
D2X(2)=2.0,  
BHX(2)=33.0,BHXFIT(2)=.TRUE.,  
DEXFIT(2)=.TRUE.,  
NXLL(3)=2,  
ISX(3)=-0.197918,ISXFIT(3)=.FALSE.,  
WIX(3)=0.4478,WIXFIT(3)=.TRUE.,  
QUX(3)=0.314606,QUXFIT(3)=.FALSE.,  
D2X(3)=1, DEXFIT(3)=.TRUE.,  
&END
```

## APÉNDICE B.

### AJUSTE DO ESPECTRO MÖSSBAUER A TA E 4.2 K DA AMOSTRA 20FC28.

Como ilustração na Fig. B.1 se apresenta o espectro Mössbauer da amostra 20FC28RT, correspondente ao espectro tomado a temperatura ambiente da amostra I, a qual foi moída com um vial similar ao mostrado na Fig. 4.1 durante 20 hrs. Neste espectro se pode notar: o sexteto do Fe- $\alpha$ , um singlete, um doublete e a distribuição de campo magnético. Os valores dos parâmetros hiperfinos das principais componentes do espectro Mössbauer da amostra 20Fc28 são mostrados na tabela B.1. O índice (i), dos deslocamentos isoméricos, desdobramentos quadrupolares e largura da linha, refere-se ao tipo de componente cristalina, usando-se (1) para o singlete, (2) para o sexteto e (3) para o dublete. Para a distribuição se dão em termos dos valores médios.

TABELA B.1

PARÂMETROS HIPERFINOS DA AMOSTRA 20FC28 A TA.

	Singlete	Sexteto	Dublete	Distribuição
	(1)	(2)	(3)	
ISX(i) mm/seg*	-0.122	-0.018	-0.144	----
WIX(i) mm/seg	0.6	0.3	0.45	0.3
BHX(i) T	----	33.06	----	----
QUX(i) mm/seg	----	----	0.31	----
<ISO>mm/seg	----	----	----	-0.008
<BHF>mm/seg	----	----	----	21.5
AREA%	26.8	17.0	8.7	47.5

\*Nesta tabela ISX é relativo à Fe- $\alpha$ .

A Fig. B.2 mostra a distribuição de campo hiperfino magnético do espectro Mössbauer da amostra 20FC28 tomada a temperatura ambiente com a indicação de sua área, assim como de outras componentes cristalinas.



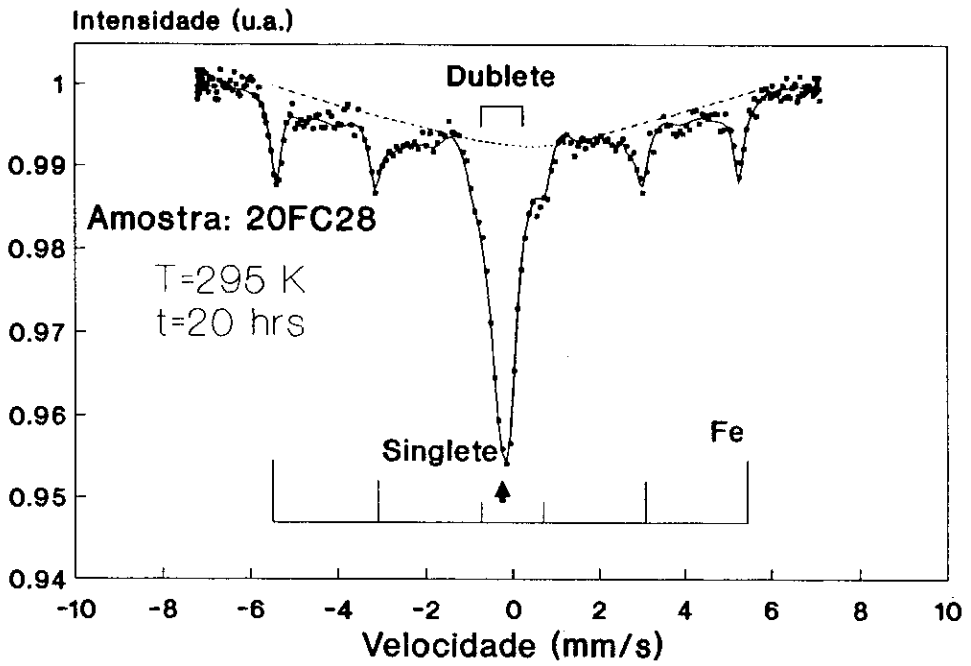


Fig. B.1 Espectro Mössbauer a TA da amostra 20FC28.

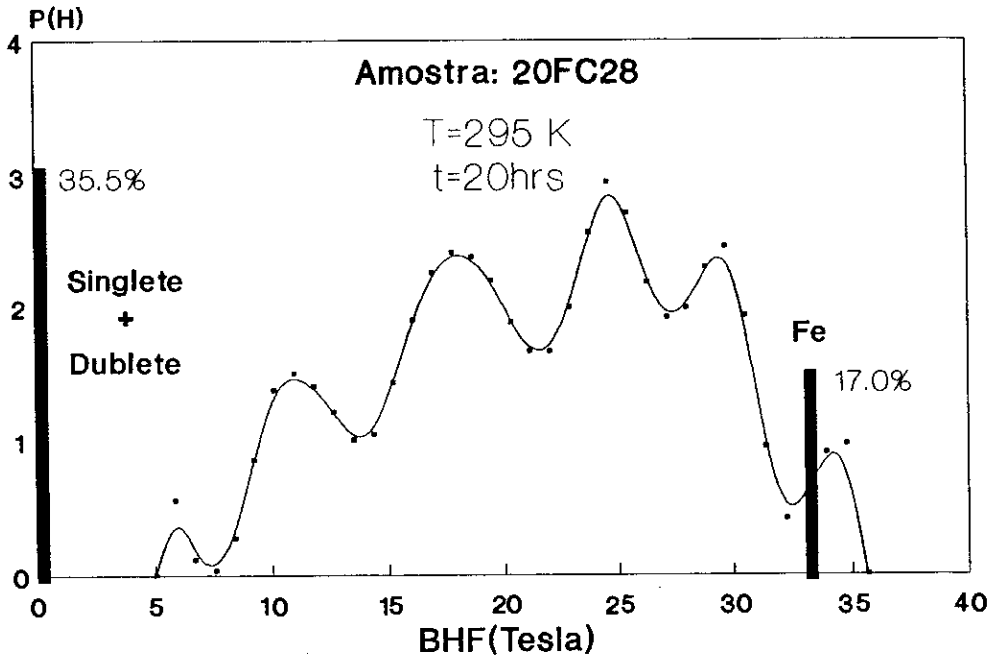


Fig. B.2 Distribuição dos campos magnéticos hiperfinos a TA da amostra 20FC28.

Os espectros Mössbauer à temperaturas de Helio líquido permitem resolver as componentes paramagnéticas ou superparamagnéticas dos espectros a temperatura ambiente. As Figs. B.3 e B.4 mostram o espectro Mössbauer e a correspondente distribuição de campo à 4.2 K da 20FC28. Os valores de seus parâmetros hiperfinos são dados na tabela B.2.

TABELA B.2

PARÂMETROS HIPERFINOS DA AMOSTRA 20FC28 A 4.2 K.

	Singlete	Sexteto	Dublete	Distribuição
	(1)	(2)	(3)	
ISX(i)mm/seg*	-0.156	-0.016	-0.146	----
WIX(i)mm/seg	0.69	0.3	0.41	0.3
BHX(i)T	----	33.57	----	----
QUX(i)mm/seg	----	----	0.57	----
<ISO>mm/seg	----	----	----	-0.036
<BHF>mm/seg	----	----	----	22.9
AREA%	18.3	13.2	5.3	63.2

\*Nesta tabela ISX é relativo Fe- $\alpha$ .

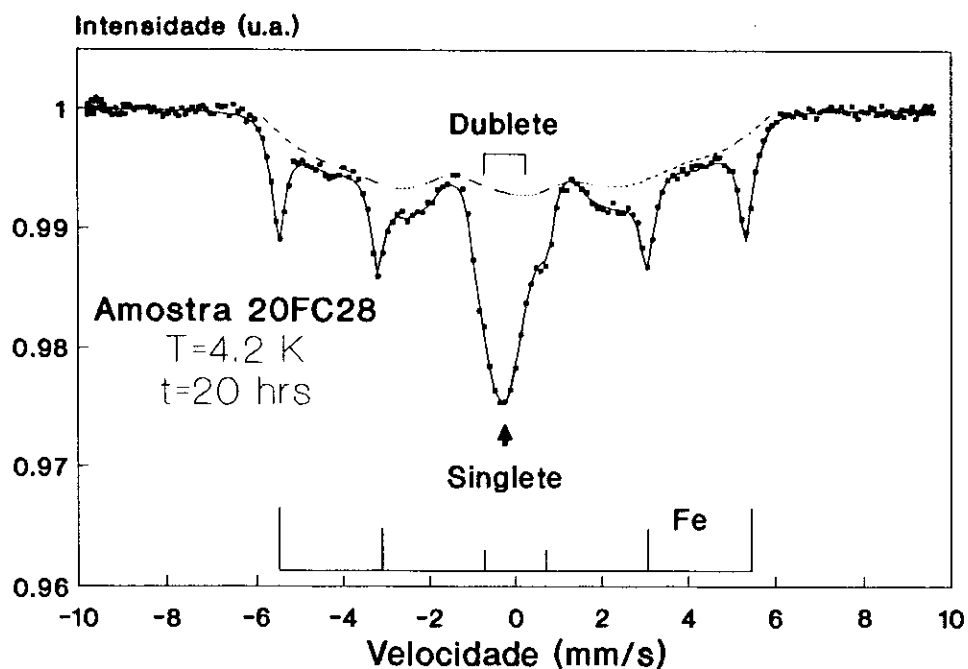


Fig. B.3 Espectro Mössbauer a 4.2 K da amostra 20FC28.

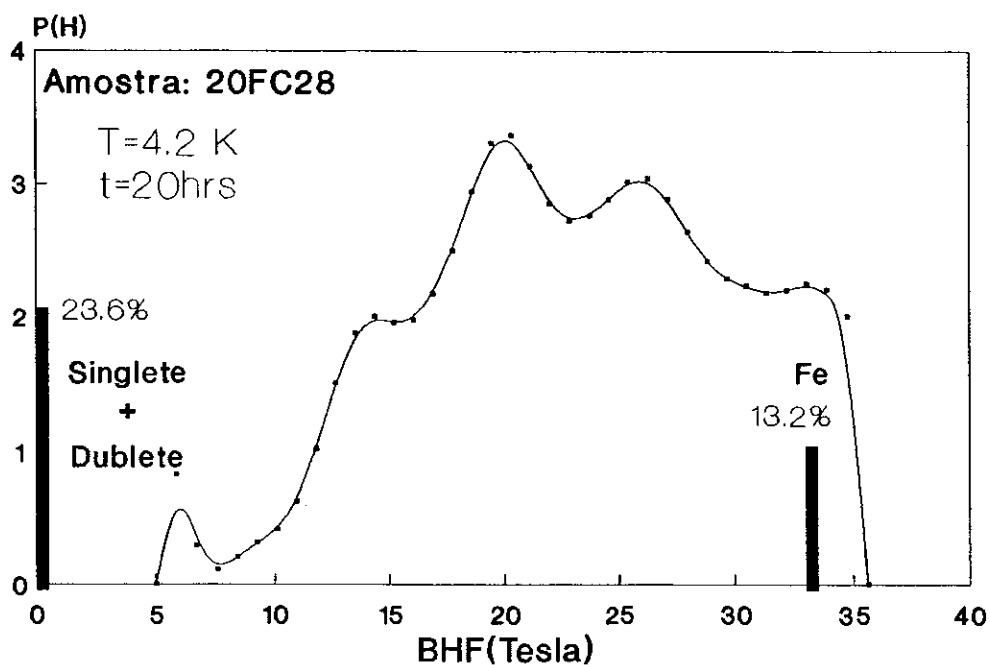


Fig. B.4 Distribuição dos campos magnéticos hiperfinos a 4.2 K da amostra 20FC28.

Daqui se deduz que aproximadamente 35% da soma das áreas do singlete e do doublete a TA se reduz passando a aumentar a área de distribuição de campo hiperfino magnético, indicando que esta fração do material se ordena gerando campos hiperfinos estáticos no núcleo de Fe. De modo que os 18.3% e 13.2% finais para as áreas do singlete e do doublete representariam as áreas das partes não-magnéticas do espectro Mössbauer a 4.2 K.

REFERÊNCIAS.

- 1- R.B. Schwarz and W.L. Johnson, Phys. Rev. Lett. 51, (1983), 415.
- 2- A.W. Weeber, H. Bakker, H.J.M. Heijligers and G.F. Bastin, Europhys. Lett. 3, (1987), 1261.
- 3- E. Helistern and L. Schultz, Appl. Phys. Lett. 49(18), (1986), 1163.
- 4- G. Wang, D. Zhang, H. Chen, B. Lin, W. Wang and Y. Dong, Physics Letters A, 155, no. 1, (1991), 57.
- 5- B. Fultz, G. Le Caër and P. Matteazzi, J. Mater. Res., 4, no. 6, (1989), 1450.
- 6- R.B. Schwarz and C.C. Koch, Appl. Phys. Lett., 49, (1986), 146.
- 7- A.W. Weeber and H. Bakker. Amorphization by milling. A review. Physica B, accepted for publication.
- 8- A.W. Weeber, H. Bakker and F.R. de Boer. The preparation of amorphous Ni-Zr powder by grinding the crystalline alloy. Europhysics Letters 2, (1986), 445.
- 9- C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKaney and J.O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. 43, (1983), 1017.
- 10- C. Politis, Physica 135B, (1985), 286.
- 11- A.W. Weeber, K. van der Meer. H. Bakker, J. Phys. F 16,

- (1986), 1897.
- 12- A.W. Weeber, A.J.H. Wester, W.J. Haag and H. Bakker, *Physica* 145B, (1987), 349.
  - 13- G. Martin and E. Gaffet, *Colloque de Physique, Colloque C4, supplément au n 14, tome 51, 15 juillet 1990.*
  - 14- A.K. Niessen, F.R. de Boer, P.F. de Chatel, W.C.M. Mattens and A.R. Miedema, *CALPHAD* 7, (1983), 51.
  - 15- A.R. Miedema, P.F. de Chatel and F.R. de Boer, *Physica* 100B, (1980), 1.
  - 16- A.W. Weeber, *J.Phys. F:Met. Phys.* 17, (1987), 809.
  - 17- P.I. Loeff and A.W. Weeber, *Journal of Less-Common Metals*, 140, (1988), 299.
  - 18- A.K. Niessen and A.R. Miedema, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 87, (1983), 717.
  - 19- K.H.J. Buschow, N.M. Beekmans, *Solid State Comm.* 35, (1980), 233.
  - 20- A.R. Miedema, *Z. Metallk.* 70, (1979), 345.
  - 21- R.B. Schwarz and R.R. Petrich, *J. Less Common Met.* 140, (1988), 171.
  - 22- J.M.D. Coey. Amorphous magnetic order. *J. Appl. Phys.* 49(3), march 1978.
  - 23- T. Kaneyoshi. *Statistical Description of the Structure. Amorphous Magnetism.* CRC Press, Inc.1984.
  - 24- Yu.A. Dorofeev, A.Z. Men'shikov, and G. A. Takzei, *Fiz. Met. Metalloved.* 55, (1983), 948.
  - 25- S.K. Burke, R. Cywinski, J.R. Davis, and B. D. Rainford, J.

- Phys. F 13, (1983), 451.
- 26- S.K. Burke and B. D. Rainford, J. Phys. F 13, (1983), 441.
- 27- S. Tsuge, Y. Nakai and N. Kunitomi, Solid State Communications, Vol. 52, No.9, (1984), 821.
- 28- S. Kirkpatrick & D. Sherrington, Phys. Rev. B17, (1978), 4384.
- 29- N. Kunitomi, Y. Nakai, S. Tsuge, N. Yamamoto and K. Fujita. Hyperfine Interactions 28, (1986), 515.
- 30- C. Bansal, S.J. Campbell and G.L. Whittle. Hyperfine Interactions 41, (1988), 551.
- 31- N.N. Greenwood and T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Ed.: Chapman and Hall, (1971).
- 32- V. I. Goldanskii e R. H. Herber. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed.: Acad. Press, New York (1979), Capítulo I.
- 33- G. K. Wertheim. Mössbauer Effect: Principles and Applications. Ed.: Acad. Press, New York (1964), Capítulo VII.
- 34- R. A. Brand. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B34, (1988), 272.
- 35- E. T. Jaynes. The Maximum Entropy Formalism. Eds.:R. D. Levine and M. Tribus (MIT Press, Cambridge MA, 1978), 15-118.
- 36- Xia S. K., Saitovich B. E., Rizzo F. C. and Rodríguez V. A., to be published. Formation of disordered structures in Cr-Fe alloy by mechanical alloying, (1991).
- 37- Kuwano H. and Ono K.. Journal Physics Society of Japan, 42, (1977), 72.

- 38- Kuwano H., Ouyang H. and Fultz B. a ser publicado en "Proc. Inter. Symposium on Mechanical Alloying" realizado en mayo de 1991.
- 39- R. A. Brand. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B34 (1988) 272-284.
- 40- E. T Jaynes. The Maximum Entropy Formalism. Eds.:R.D. Levine and M. Tribus (MIT Press, Cambridge Ma, 1978) 15-118.
- 41- R. A. Brand. Normos Programs, Angewandte Physik, Univ. Duisburg. Ecole des Mines, Nancy France.
- 42- R. A. Brand et al. J. Physics F 1983, Vol. 13, 765.
- 43- R. A. Brand. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B28 (1987) 398-416.
- 44- L. Billard and A. Chamberod. Solid State Communications. Vol 17 113-118 (1975).





"ESTUDO DE LIGAS AMORFAS DO SISTEMA  $Fe_{28}Cr_{72}$  PRODUZIDAS  
PELA TÉCNICA DE MOAGEM (MECHANICAL ALLOYING)"


VICTOR ANTONIO PEÑA RODRIGUEZ

Tese de Mestrado apresentada ao Cen-  
tro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
do Conselho Nacional de Desenvolvi-  
mento Científico e Tecnológico, fa-  
zendo parte da banca examinadora os  
seguintes professores:

  
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente

  
Mucio Amado Continentino

  
Rosa Bernstein Scorzelli

  
Alberto Passos Guimarães Filho - Suplente

Rio de Janeiro, 24 de julho de 1992