



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE
MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS**

FRANCISCO IRAN SOUSA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Fe-Mn-Si COM
EFEITO MEMÓRIA DE FORMA OBTIDAS POR MOAGEM
MECÂNICA DE ALTA ENERGIA**

FORTALEZA

2018

FRANCISCO IRAN SOUSA DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Fe-Mn-Si COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA OBTIDAS POR MOAGEM MECÂNICA DE
ALTA ENERGIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- D11s Silva, Francisco Iran Sousa da.
Síntese e Caracterização de ligas Fe-Mn-Si com Efeito Memória de forma obtidas por Moagem Mecânica de Alta Energia / Francisco Iran Sousa da Silva. – 2018.
87 f.: il. color.
- Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
1. Memória de forma. 2. Fe-Mn-Si. 3. moagem mecânica. I. Título.

CDD 620.11

FRANCISCO IRAN SOUSA DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE LIGAS Fe-Mn-Si COM EFEITO
MEMÓRIA DE FORMA OBTIDAS POR MOAGEM MECÂNICA DE
ALTA ENERGIA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em 26/09/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Cândido Jorge de Sousa Lobo
Universidade Federal do Ceará - Campus de Russas (UFC-Russas)

Prof. Dr. Manoel Ribeiro da Silva
Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)

A minha mãe, Margarida Sousa, pelo incentivo, apoio e carinho durante esses anos e por não medir esforços para que esta etapa se concretizasse.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Margarida pelo amor e dedicação dispensados a mim durante todos esses anos.

À minha esposa Vilani e aos meus filhos Sheila, Bruno e Ítalo pela compreensão e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Igor Vasconcelos, pelo modo como me orientou durante a pesquisa, pela confiança que depositou em mim, pela paciência e pelo apoio e dedicação na realização deste trabalho.

Aos Profs. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Marcelo José Gomes da Silva, Cândido Jorge de Sousa Lobo e Manuel Ribeiro da Silva pela disponibilidade e atenção dispensadas a este trabalho.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial aos professores Lindberg Lima Gonçalves, Vicente Walmick Almeida Vieira, José Marcos Sasaki, Hamilton Ferreira Gomes de Abreu e Marcelo José Gomes da Silva.

À Universidade Federal do Ceará e seu Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

Aos colegas de curso Luiz Paulo, Anderson Lima, Maurício Sousa, Jorge Luiz, Kleyton Camelo e, em especial, a Gilvane Sampaio, Thiago Ribeiro e Daniel Girão pela amizade, companheirismo e colaboração.

À FUNCAP e CAPES pelo financiamento deste trabalho através de bolsa de estudo e recursos financeiros advindos de projetos de pesquisa.

A todos os que colaboraram de maneira direta ou indireta para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Esta tese apresenta estudos feitos em ligas Fe-30Mn-6Si com efeito memória de forma produzidas por moagem mecânica de alta energia. Pós elementares de ferro, manganês e silício foram processados em moinho planetário com velocidade de rotação de 500 rpm com tempo de 1 h a 10 h de moagem. Os difratogramas de raios-X mostraram a evolução das várias fases cristalográficas presentes no material. A partir de 4 h de moagem só há a presença de uma única fase austenítica FeMnSi com tamanho de cristalito nanométrico. Esta fase se mantém estável até 10 h de moagem. Os espectros Mössbauer mostraram a existência de um sexteto ferromagnético e de um singleto paramagnético no início da moagem. Durante o curso da moagem o sexteto é substituído pelo singleto. A partir de 4 h de moagem o sexteto desaparece, permanecendo somente o singleto paramagnético associado à fase austenítica FeMnSi. Resultados de microscopia eletrônica de varredura e granulometria mostraram que as amostras não são homogêneas e que apresentam tamanhos de partícula na faixa dos micrômetros. A amostra em pó moída por 4 h foi compactada e sinterizada para produzir cilindros com altura de 11 mm e diâmetro de 8 mm. Os cilindros sinterizados foram submetidos a deformação por compressão e posterior tratamento térmico para recuperação de forma. Resultados de difração de raios-X mostraram a presença da fase austenita γ além de uma pequena fração da fase martensita ε com estrutura HCP no cilindro sinterizado. O difratograma da amostra deformada mostrou que grande parte do volume da fase austenita γ foi transformado em martensita ε . Após o tratamento térmico foi observado que parte da fase martensita ε foi transformada de volta em austenita γ . Os espectros Mössbauer dessas amostras mostraram que os átomos de Fe se encontram em mais de um ambiente paramagnético, o que é consistente com os resultados de difração de raios-X. Microscopia eletrônica de varredura revelou presença de poros provenientes do processo de fabricação de amostras em formato cilindro. Valores de dureza obtidos estão relacionados com a porosidade das amostras. Ensaio de corrosão mostraram que a amostra deformada apresentou o melhor desempenho à corrosão, o que é atribuído à maior presença de martensita ε nesta amostra. Ensaio de deformação e recuperação de forma levaram a uma recuperação elástica de 5,3% após retirada da carga compressiva e uma recuperação plástica de 0,9% após o tratamento térmico, perfazendo uma recuperação total de 6,2%. Estes resultados fornecem evidências de que o efeito de memória de forma ocorre tanto após o alívio mecânico, bem como após o tratamento térmico. O efeito de recuperação plástica está associado a transformação $\varepsilon - \gamma$ observada por difração de raios-X. A recuperação plástica em torno de 0,9% após o tratamento térmico obtido neste estudo é consistente com resultados reportados anteriormente para ligas FeMnSi com composição química similar.

Palavras-chave: Memória de forma, Fe-Mn-Si, moagem mecânica.

ABSTRACT

This thesis presents studies on Fe-30Mn-6Si shape memory alloys produced by high energy mechanical milling. Elemental powders of iron, manganese and silicon were processed in a planetary mill with a rotational speed of 500 rpm with milling times of 1 to 10 h. X-ray diffractograms showed the evolution of the various crystallographic phases present in the material. A single FeMnSi austenitic phase with nanometric crystalline size is found at 4 h of milling time. This phase is stable up to 10 h of milling. Mössbauer spectra showed the existence of a ferromagnetic sextet and a paramagnetic singlet at the beginning of the milling process. During the course of grinding the sextet is replaced by the singlet. Only the paramagnetic singlet associated to the FeMnSi austenitic phase is seen from 4 h to 10 h. Scanning electron microscopy and granulometry results showed that the samples are not homogeneous and have particle sizes in the micrometer range. The powder sample milling for 4 h was compacted and sintered to produce cylinders with a height of 11 mm and a diameter of 8 mm. The sintered cylinders were subjected to compression deformation and subsequent heat treatment for shape recovery. X-ray diffraction results showed the presence of γ austenite phase and of a small fraction of ε martensite with HCP structure in the sintered cylinder. The diffractogram of the deformed sample showed that a large fraction of austenite was transformed into martensite. After heat treatment it was observed that part of the martensite phase was transformed back into austenite. The Mössbauer spectra of these samples showed that the Fe atoms are found in more than one paramagnetic environment, which is consistent with the results of X-ray diffraction. Scanning electron microscopy revealed the presence of pores created by the cylinder manufacturing process. Values of hardness can be associated to the porosity of the samples. Corrosion tests showed that the deformed sample showed the best corrosion performance, which is attributed to the higher presence of martensite in this sample. Deformation and shape recovery tests led to an elastic recovery of 5.3% after removal of the compressive load and a plastic recovery of 0.9% after the heat treatment, resulting in a total recovery of 6.2%. These results provide evidence that the shape memory effect occurs both after mechanical relief as well as after heat treatment. The plastic recovery effect is associated with $\varepsilon - \gamma$ transformation observed by X-ray diffraction. The plastic recovery around 0.9% after the heat treatment obtained in this study is consistent with results previously reported for FeMnSi alloys with similar chemical composition.

Keywords: Shape memory , Fe-Mn-Si, mechanical milling.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Evolução da fração martensítica com a temperatura	19
2.2	Representação esquemática de ensaio de compressão	22
2.3	Representação esquemática do movimento das esferas em um moinho horizontal	23
2.4	Representação esquemática de um moinho atritador	24
2.5	Representação esquemática dos movimentos em um moinho vibratório	25
2.6	Moinho planetário	26
2.7	Defeitos pontuais em uma rede cristalina	27
2.8	Representação esquemática de uma discordância em cunha	29
2.9	Representação esquemática de uma discordância em hélice	29
2.10	Representação esquemática de contornos de grão	30
2.11	Representação esquemática de um material nanoestruturado	32
2.12	Esquema de decaimento radioativo do ^{57}Co	39
2.13	Linha única de absorção onde os átomos do absorvedor estão com a mesma vizinhança dos átomos da fonte	39
2.14	Espectro Mössbauer mostrando o deslocamento isomérico	41
2.15	Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento quadrupolar elétrico e o deslocamento isomérico	42
2.16	Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento magnético	43
2.17	Efeito da redução do tamanho de grão no pico de difração	49
4.1	Difratogramas de raios-X das amostras de FeMnSi em pó.	57
4.2	Espectros Mössbauer das amostras FeMnSi em pó.	59
4.3	Curvas de magnetização das amostras FeMnSi em pó.	60
4.4	Micrografias de MEV das amostras FeMnSi em pó.	61
4.5	Distribuição do tamanho de partícula das amostras FeMnSi em pó.	63
4.6	Granulometria das amostras FeMnSi em pó.	64
4.7	Diagrama de equilíbrio da liga FeMnSi.	66
4.8	Difratogramas de raios-X das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.	67
4.9	Espectros Mössbauer das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico a 400 °C, 600 °C e 800 °C.	68
4.10	Espectro Mössbauer da amostra FeMnSi em pó após tratamento térmico a 1000 °C.	69
4.11	Curvas de magnetização das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.	70
4.12	Micrografias de MEV das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.	71
4.13	Distribuição do tamanho de partícula das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.	72

4.14	Granulometria das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico. . . .	73
4.15	Difração de raios-X das amostras sinterizada, deformada e recuperada. . .	75
4.16	Espectros Mössbauer das amostras sinterizada, deformada e recuperada. . .	76
4.17	Micrografias de MEV das amostras sinterizada, deformada e recuperada. . .	78
4.18	Dureza Rockwell B das amostras sinterizada, deformada e recuperada. . . .	79
4.19	Potencial de circuito aberto das amostras sinterizada, deformada e recuperada.	80
4.20	Curva de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizada, deformada e recuperada.	81
4.21	Microscopia ótica das amostras sinterizada, deformada e recuperada antes e depois do ensaio de corrosão.	82
4.22	Curva tensão-deformação da amostra sinterizada.	83

LISTA DE TABELAS

- 4.1 Parâmetros magnéticos das amostras FeMnSi em pó. 60
- 4.2 Valores médios de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão. 81

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
1.1	Introdução	13
1.2	Objetivos	15
1.3	Organização da tese	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Ligas com memória de forma	17
2.1.1	<i>Transformação martensítica</i>	18
2.1.2	<i>Ligas Fe-Mn-Si com memória de forma</i>	19
2.2	Moagem mecânica de altas energias	22
2.3	Propriedades microestruturais dos pós	26
2.3.1	<i>Defeitos em cristais</i>	27
2.3.2	<i>Difusão</i>	30
2.3.3	<i>Materiais Nanoestruturados</i>	32
2.4	O processo de moagem	33
2.5	Parâmetros que influenciam o processo de moagem	34
2.6	Espectroscopia Mössbauer	36
2.6.1	<i>Absorção ressonante</i>	36
2.6.2	<i>Arranjo experimental</i>	38
2.6.3	<i>Interações Hiperfinas</i>	40
2.7	Difração de raios-x	44
2.7.1	<i>Método Rietveld</i>	45
2.7.2	<i>Fator de Estrutura</i>	46
2.7.3	<i>Função Perfil</i>	46
2.7.4	<i>Tamanho Médio de Grão</i>	48
2.8	Microscopia eletrônica de varredura	50
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	51
3.1	Síntese	51
3.2	Caracterização	52
3.2.1	<i>Difração de Raios-X</i>	52
3.2.2	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	53
3.2.3	<i>Medidas Magnéticas</i>	53
3.2.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	54
3.2.5	<i>Granulometria</i>	54
3.2.6	<i>Ensaio de Corrosão</i>	54

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1	Síntese e caracterização das ligas em forma de pó	56
4.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	56
4.1.2	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	58
4.1.3	<i>Magnetometria de amostra vibrante</i>	59
4.1.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	60
4.1.5	<i>Granulometria</i>	62
4.2	Tratamento térmico dos pós	65
4.2.1	<i>Diagrama de equilíbrio</i>	65
4.2.2	<i>Difração de raios-X após tratamento térmico</i>	66
4.2.3	<i>Espectroscopia Mössbauer após tratamento térmico</i>	67
4.3	Magnetometria de amostra vibrante após tratamento térmico .	69
4.3.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura após tratamento térmico</i> .	70
4.3.2	<i>Granulometria após tratamento térmico</i>	72
4.4	Caracterização das amostras compactadas	74
4.4.1	<i>Difração de raios-X</i>	74
4.4.2	<i>Espectroscopia Mössbauer</i>	76
4.4.3	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	77
4.4.4	<i>Dureza Rockwell B</i>	77
4.4.5	<i>Corrosão</i>	79
4.4.6	<i>Deformação e recuperação de forma</i>	83
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	85
	REFERÊNCIAS	87

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A propriedade de memória de forma é atribuída a um grupo de materiais que possui a capacidade de recuperar sua forma original após sofrer uma deformação além do seu limite elástico. Esta recuperação está associada a uma transformação martensítica reversível que ocorre em sua microestrutura devido a uma variação na temperatura do material, ou por deformação ocasionada por aplicação de um carregamento (tensão) mecânico [1].

Por volta de 1932, Arne Olander deu início aos primeiros estudos sobre ligas com efeito memória de forma (EFM) ao observar a reversibilidade da transformação martensítica em uma liga Au-Cd através de análise metalográfica e da variação da resistividade [1]. Tempos depois, em 1938, Greninger e Mooradian, diminuindo e aumentando a temperatura observaram em liga de Cu-Zn a formação e o desaparecimento de martensita [2].

No entanto, o grande avanço das pesquisas em ligas com efeito memória de forma se deu na década de 1960 com a descoberta do Nitinol (Nickel Titanium - Naval Ordnance Laboratory), uma liga de níquel-titânio com memória de forma descoberta por William J. Buehler. O desenvolvimento de ligas inoxidáveis com efeito de memória de forma aconteceu na década de 1990 baseado em pesquisas anteriores sobre Fe-Mn e Fe-Si [3, 4].

Os materiais metálicos que possuem EFM são utilizados nos mais diversos segmentos da indústria metalúrgica, que vão desde aplicações aeroespaciais, eletrônicas, em construção civil e robótica até a bioengenharia [5]. As ligas com EFM estão classificadas dentro do grupo de materiais metálicos como materiais projetados, pois são utilizadas tendo em vista o conhecimento científico utilizado a partir do seu desenvolvimento. Este tipo de material pode ser utilizado em conectores, sensores e dispositivos de segurança [5]

Entre as ligas de aços inoxidáveis, aqueles que apresentam propriedades de EMF podem ter grandes aplicações práticas, tais como: junção de tubulações, conexões elétricas,

atuadores elétricos e térmicos, bem como em amortecimento de vibrações [6–8].

Entre as ligas ferrosas, as propriedades das ligas ternárias do sistema Fe-Mn-Si que apresentam EMF são bem documentadas [3, 9]. Nestas ligas, a fase austenita cúbica de face centrada CFC é deformada, transformando-se numa fase martensita hexagonal compacta HCP. A transformação da austenita CFC na martensita HCP ocorre pela formação e sobreposição de falha de empilhamento [10–14]. Tal transformação pode ser invertida por meio de aquecimento, caracterizando o princípio do efeito memória de forma [15].

O trabalho pioneiro de Enami (1975) [15] mostrou que o EFM pode ocorrer em ligas binárias Fe-Mn. Sato et al. (1982) [3] posteriormente demonstrou uma maior recuperação de forma em uma liga Fe-Mn-1%Si. Outros autores [3, 9, 16] relatam em seu trabalho que concentrações mais altas de Si aumentam significativamente a recuperação de forma.

Estudos realizados por Maki et al. (1984) [17] e Tsuzaki et al. (1995) [18] mostraram uma melhor recuperação de forma nas ligas ternárias com composição Fe-30%Mn-6%Si (em mol). Com base em seus estudos, os autores observaram que uma melhor recuperação de forma ocorre com o aumento da concentração de Si. Porém, se a concentração for acima de 6% (em mol), as ligas se tornam mais frágeis. Um outro fator que contribui na recuperação de forma é a adição do elemento de liga Mn, com concentração variando entre 12% a 30%.

As ligas níquel-titânio (Ni-Ti) foram as primeiras ligas com memória de forma a serem produzidas. Além disso, as ligas Ni-Ti são as que apresentam maiores aplicações práticas devida à sua recuperação de forma que chega até 8%. No entanto, a utilização destas ligas, em larga escala, se torna pouco viável devido ao alto custo de fabricação.

Visando solucionar este problema pesquisadores vêm trabalhando no desenvolvimento de novas ligas metálicas à base de ferro, tais como Fe-Mn-Si, Fe-Mn-Si-Cr-Ni e Fe-Mn-Si-Cr-Ni-Co, com o intuito de substituir as tradicionais ligas Ni-Ti. Otubo et al. (2002) [6] e Kajiwara (1999) [19] apresentam uma ampla revisão da literatura sobre o surgimento e desenvolvimento das ligas com EFM à base de Fe. Embora apresentem uma pequena recuperação de forma (até 4%) as ligas Fe-Mn-Si vêm despertando grande interesse por causa do baixo custo de fabricação [20].

1.2 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo a síntese e a caracterização de ligas magnéticas Fe-30Mn-6Si (at.%) com efeito de memória de forma, obtidas por moagem mecânica de alta energia.

Mais especificamente, o presente estudo visa analisar as amostras tal como sintetizadas (em pós) e/ou recuperadas (após ensaios de compressão e tratadas termicamente), através das seguintes características e respectivas técnicas de caracterização:

- Determinar a estrutura cristalina, tamanho e microdeformação das partículas por difração de raios-X (DRX) – distribuição do tamanho médio de partícula, por granulometria;
- Determinar as propriedades magnéticas das fases por espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe e por magnetometria de amostra vibrante (VSM - do inglês vibrating sample magnetometry);
- Análise a microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS - X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) para análise química semi-quantitativa;
- Análise da resistência mecânica por ensaios de resistência à compressão conforme a norma técnica ASTM E9-89;
- Analisar o EMF das ligas recuperadas por obtenção da austenita revertida, mediante transformação austenita, em função da tensão de 400 MPa aplicada no ensaio de compressão para obtenção de martensita, seguida de um tratamento térmico 600 °C por 1 h;
- Analisar o comportamento da resistência à corrosão das amostras sinterizadas, deformadas e recuperadas utilizando as técnicas de potencial de circuito aberto (OCP) e curvas de polarização potenciodinâmica.

1.3 Organização da tese

O segundo capítulo desta tese apresenta uma revisão das ligas com memória de forma dando uma maior ênfase nas ligas com memória de forma Fe-Mn-Si. Serão descritas as características estruturais e como ocorre a transformação martensítica nas ligas com efeito de memória de forma Fe-Mn-Si, bem como suas aplicações na indústria. Será também realizada uma breve descrição dos métodos de síntese dos materiais e as técnicas de caracterização a serem utilizadas. Este capítulo foi escrito com objetivo de proporcionar ao leitor uma visão geral dos assuntos abordado neste trabalho, de forma a ajudá-lo em uma melhor compreensão dos resultados apresentados nos capítulos posteriores. O terceiro capítulo descreve o procedimento experimental de síntese e caracterização das amostras, enquanto no quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, conclusão e considerações finais sobre trabalhos futuros são apresentadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ligas com memória de forma

O termo *liga com memória de forma* é atribuído a um grupo de materiais que possuem a capacidade de retornar à sua forma original quando submetidos a um tratamento termomecânico apropriado. Uma liga com memória de forma também pode ser definida como um material em que há formação de martensita [21].

Os primeiros estudos sobre ligas com efeito memória de forma surgiram na década de 1950 com ligas Au-Cd e In-Ti. Na década de 1960 aconteceu um grande avanço com o surgimento da liga Ni-Ti e ligas à base de Cu. As ligas à base de Fe foram descobertas apenas na década de 1970. No Brasil os primeiros trabalhos surgiram apenas no começo dos anos 1980. Também vêm sendo desenvolvidos trabalhos nessa área com polímeros e cerâmicas [22].

Por volta de 1960, William J. Buehler no *Naval Ordnance Laboratory*, desenvolveu uma liga de Ni-Ti com efeito memória de forma [23]. Anos depois foi descoberto que essas ligas também possuíam a propriedade de superelasticidade, também chamada de pseudoelasticidade, que é a habilidade de se recuperar de grandes deformações durante ciclos de carregamento e descarregamento sucessivos com uma temperatura constante [13, 24].

Ligas com memória de forma possuem a capacidade de recuperação da forma original após deformação através de uma transformação martensítica com aquecimento acima da temperatura de fim da transformação da martensita em austenita [14, 25–28]. Neste caso, a liga passa por uma transformação martensítica que lhe possibilita a deformação por um mecanismo de maclação, abaixo da temperatura de transformação martensítica.

Esta deformação passa por um processo de reversão quando a estrutura maclada se transforma na fase austenítica de alta temperatura através de aquecimento [22]. Ligas

com memória de forma possuem duas fases cristalográficas distintas, a austenita (A) e a martensita (M), com temperaturas características de transformação da forma M_s (temperatura de início de transformação martensítica por resfriamento), M_f (temperatura final de transformação martensítica por resfriamento), A_s (temperatura de início da transformação reversa por aquecimento) e A_f (temperatura final da transformação reversa por aquecimento) [15, 19, 29].

Os fatores que contribuem para a recuperação da forma são composição química, estrutura inicial, treinamento, tamanho do grão e energia de empilhamento [30, 31].

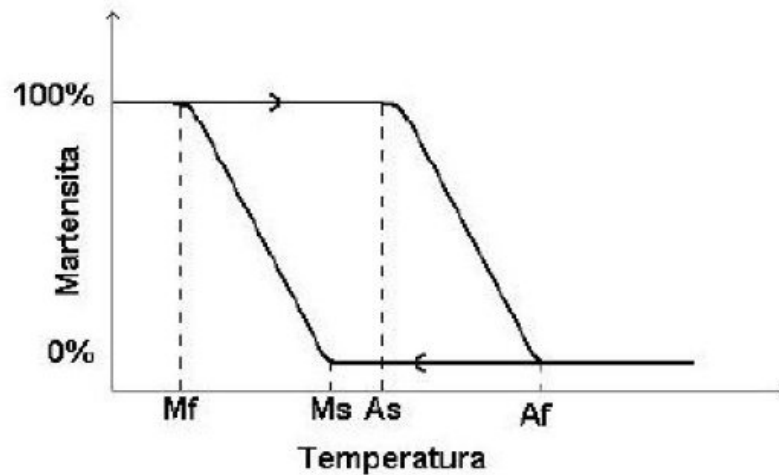
2.1.1 Transformação martensítica

Transformação martensítica é o nome dado a um determinado mecanismo de reação no estado sólido. O nome é dado em homenagem ao cientista alemão Adolf Von Martens (1850-1914). Originalmente, referia-se apenas à martensita resultante da transformação da austenita γ nos aços. Depois, observou-se que o mesmo mecanismo de reação ocorria em muitos outros sistemas, por exemplo, em cobalto e suas ligas onde a fase CFC se transforma martensiticamente em HCP. Já em algumas ligas Cu-Al e em várias ligas à base de titânio, a transformação é do tipo CCC em HCP. Dessa forma, o nome martensita é hoje aplicado não somente a aços, mas é utilizado para designar uma classe especial de reações no estado sólido [32].

A transformação martensítica é uma transformação de fase sem difusão que ocorre em um grande número de ligas metálicas. A formação ou nucleação de uma plaqueta de martensita ocorre em um tempo próximo a 10^{-7} s, não havendo, portanto, tempo hábil para o transporte atômico [33]. Durante o aquecimento, a transformação percorre a curva superior da figura 2.1. Quando a temperatura A_s é atingida, tem-se o início de formação da austenita. A transformação continua até atingir 100% de austenita em A_f . No resfriamento, a transformação percorre a parte inferior da curva. Em M_s começa a formação de martensita até atingir a temperatura M_f , em que o material é 100% martensita. A austenita é estável somente em temperaturas acima de A_s tendo uma única variante com uma estrutura de corpo-centrado. A martensita que é estável a temperaturas abaixo de

M_s é induzida pela tensão ou pela temperatura. Nessa fase a liga pode ser facilmente deformada [23].

Figura 2.1: Evolução da fração martensítica com a temperatura.



Fonte: Adaptado de Castilho (2008) [34].

As mudanças que ocorrem na estrutura cristalina das ligas com memória de forma estão relacionadas diretamente com a dissipação de energia devido aos choques de discordância e a criação de defeitos cristalinos. Como resultado tem-se um ciclo de histerese na temperatura, como representado esquematicamente na curva da figura 2.1. As temperaturas de transformação de fase são características de cada liga e variam em função da composição química e de tratamentos termomecânicos [26]. Essa reversão de sentido cria um ciclo de histerese e a sua largura varia em função da composição química da liga e do tratamento térmico.

2.1.2 Ligas Fe-Mn-Si com memória de forma

Desde a descoberta de Fe-Mn-Si com efeito memória de forma, centenas de artigos já foram publicados sobre a aplicação de ligas à base de Fe com efeito memória de forma [18, 35–37]. No campo industrial a aplicação dessas ligas vem gradualmente cres-

cendo. Existem dois tipos diferentes de liga à base de Fe com efeito memória de forma. No primeiro encontram-se as ligas Fe-Pt [38], Fe-Pd [39, 40] e Fe-Ni-Co-Ti [17, 39] que possuem como característica típica a transformação martensítica termoelástica com uma pequena histerese térmica. No segundo tipo está a liga Fe-Mn-Si que passa por transformação martensítica com uma grande histerese térmica [37].

Nas ligas com efeito memória de forma, dependendo da composição química e do tratamento termomecânico, a austenita γ com estrutura CFC pode se transformar em martensita ϵ com estrutura HCP, ou martensita α' com estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) ou cúbica de corpo centrado (CCC) [30, 41–43].

A concentração de Mn na liga Fe-Mn-Si influencia tanto na temperatura M_s , como na estrutura da fase martensítica. Quando a concentração de Mn é inferior a 10%, apenas a martensita α' ocorre. No entanto, a formação da martensita α' é indesejável, já que este tipo de martensita dificulta a reversão da martensita ϵ para austenita γ durante o aquecimento [44]. Para concentração entre 10% a 15% de Mn pode ocorrer tanto a formação da martensita α' como a formação da martensita ϵ . Entretanto, quando o teor de Mn é acima de 15% a martensita α' desaparece prevalecendo a martensita ϵ [16, 44].

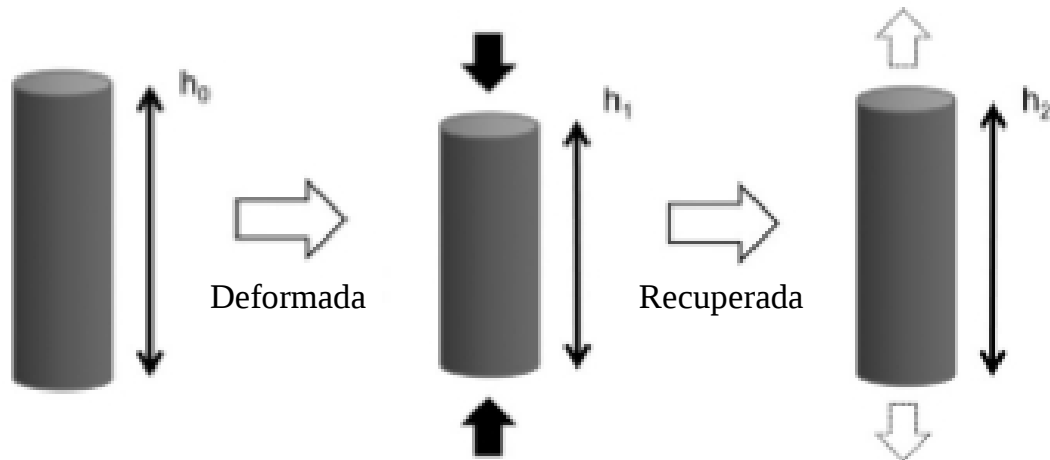
O efeito memória de forma da liga Fe-Mn-Si é explicado pela transformação cristalográfica reversa da martensita ϵ em austenita γ [3, 19, 24, 36]. A transformação da martensita ϵ nas ligas Fe-Mn-Si ocorre através do mecanismo de falha de empilhamento. O movimento das discordâncias parciais de Shockley causa uma falha de empilhamento intrínseca e com isso uma sequência de empilhamento dos planos compactos na estrutura CFC muda, tendo início a formação de uma camada de estrutura HCP. Isto ocorre devido ao escorregamento de uma discordância parcial de Shockley ao longo de um plano B ou C de uma liga CFC (empilhamento ABCABCABC), fazendo com que os cristais que estão abaixo do plano de escorregamento sejam deslocados de suas posições, ou seja, os átomos que se encontram na posição C sejam deslocados para posição A, os da posição A para B e os da posição B para posição C entre os contornos de grão. O contorno de grão atua como uma barreira impedindo o movimento das placas de martensita formada durante a deformação e com isso gerando uma concentração de tensão no contorno de

grão. Quando a liga possui tamanho de grão muito pequeno (na ordem de nanômetros) a distância entre os contornos é pequena, o que torna o percurso das discordâncias parciais de Shockley pequeno. Porém, se a liga possui tamanho de grão grande, a distância entre os contornos será maior, de forma que é energeticamente mais favorável a nucleação de uma outra variante de martensita para aliviar/acomodar a tensão. Quando novas variantes são nucleadas o movimento contrário das discordâncias parciais de Shockley pode se tornar mais difícil, levando a uma deformação permanente e com isso prejudicando o efeito memória de forma [9, 14, 18, 24, 30, 36, 45, 46].

A martensita ϵ pode ser induzida mecanicamente por ensaio de compressão, tração e dobramento [30]. A indução da martensita ϵ através de ensaio de compressão nas ligas com memória de forma obtidas por moagem mecânica ocorre da seguinte maneira: em princípio os pós são pesados em uma balança de precisão e em seguida misturados e processados em um moinho de altas energias para ser formada a liga. Após a moagem o pó é colocado em um pastilhador (que definirá o formato do corpo de prova) para ser compactado. O material após ser compactado é sinterizado em um forno com atmosfera controlada com gás argônio.

Depois da peça pronta (com sua forma memorizada) é realizado o ensaio de compressão, onde a peça é deformada e a fase martensítica é induzida em sua estrutura. A recuperação de forma se dá através da reversão da martensita (formada durante a deformação) na austenita por meio de tratamento térmico com atmosfera controlada com argônio e resfriada rapidamente em água. A figura 2.2 apresenta esquematicamente como ocorre a recuperação de forma após ensaio de compressão.

Figura 2.2: Representação esquemática de ensaio de compressão.



Fonte: Adaptado de Saito et al. (2014) [46].

2.2 Moagem mecânica de altas energias

A moagem mecânica, ou mecanossíntese, teve um grande desenvolvimento no final dos anos 1960 com a síntese de novos compostos originados dos resultados da quebra e da soldagem a frio de pequenos grãos. Entre os materiais formados pela mecanossíntese incluem-se: ligas de elementos imiscíveis, fases amorfas, soluções sólidas estendidas ou supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis e todo tipo de compósito [35].

A moagem mecânica é um processo utilizado para se obter compostos ultrafinos em forma de pó, em temperatura ambiente. Neste processo, parâmetros como: tipo de moinho, velocidade da moagem, recipiente da moagem, densidade do meio de moagem, quantidade de pó, razão massa das esfera/massa dos pós e atmosfera de moagem têm grande contribuição no resultado do composto.

O equipamento básico para a mecanossíntese é um moinho de esferas de alta energia, onde em sua jarra é colocada uma mistura de pós elementares ou de ligas junto com as esferas. As jarras e as esferas podem ser de diversos materiais, tais como: carbeto de tungstênio, aço, cerâmicas e outros. As diferenças de densidade e dureza influem no resultado do processo. A moagem ocorre por vibração ou rotação da jarra que promove um grande impacto entre as esferas, as paredes da jarra e o pó. Durante o impacto parte

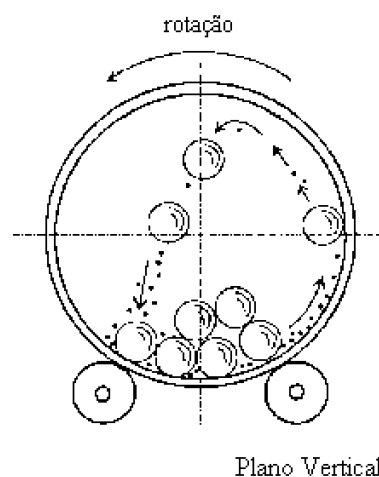
do material é prensado e, deste modo, levado repetidamente à solda, fratura e ressolda das grãos através da transferência de energia, possibilitando transformações estruturais de várias classes, como a nanoestruturação.

Entre os objetivos da moagem mecânica pode-se ressaltar:

- Refinar os tamanhos de grão à escala nanométrica;
- Sintetizar novas fases cristalinas e quase-cristalinas;
- Desenvolver as fases amorfas;
- Possibilitar a liga de elementos de difícil mistura.

Para a moagem dos pós podem ser usados diferentes tipos de moinhos, os quais são classificados de acordo com a forma de rotação ou vibração, gerando uma maior ou menor quantidade de energia transmitida ao material. Os moinhos mais comuns são os moinhos planetário, vibratório, horizontal e atritador [47].

Figura 2.3: Representação esquemática do movimento das esferas em um moinho horizontal.

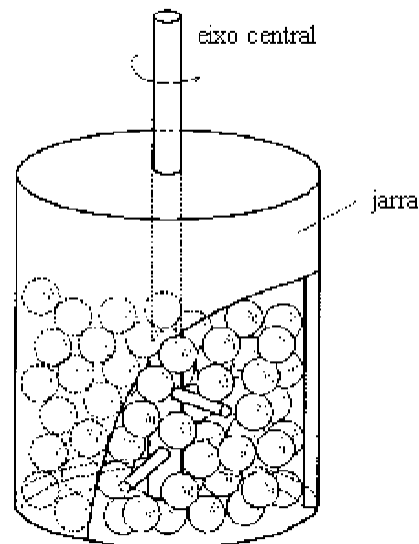


Fonte: Adaptado de Lu e Lai (1998) [48].

O moinho horizontal é constituído por um recipiente que gira em torno de um eixo horizontal. Nesse tipo de moinho as esferas giram com uma velocidade abaixo da velocidade crítica que as mantém coladas na parede até uma certa altura quando elas se descolam e caem, transferindo dessa forma energia potencial para o material que se encontra na parte inferior da jarra [5, 49]. A figura 2.3 mostra uma representação esquemática do moinho horizontal.

O moinho atritador é um equipamento que possui um eixo central acoplado a barras de aço que giram, permanecendo fixa a jarra durante a moagem. Dentro da jarra são colocadas as esferas juntamente com o material a ser processado. O giro das barras provoca colisões responsáveis pelos processos de mudanças de fase nos materiais. Devido ao atrito das esferas com as barras, a jarra e os pós, pode ocorrer contaminação indesejável nos materiais [49]. A figura 2.4 mostra uma representação esquemática do moinho atritador.

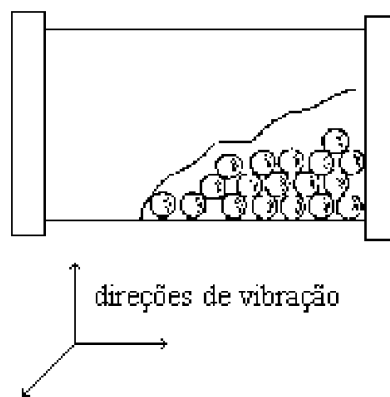
Figura 2.4: Representação esquemática de um moinho atritador.



Fonte: Adaptado de Lu e Lai (1998) [48].

O moinho vibratório tem como princípio de funcionamento o movimento oscilatório ao qual está submetido o recipiente contendo as esferas e o material. O movimento vibratório é tridimensional e forma ciclos complexos [49]. A figura 2.5 mostra uma representação esquemática do moinho vibratório.

Figura 2.5: Representação esquemática dos movimentos em um moinho vibratório.



Fonte: Adaptado de Lu e Lai (1998) [48].

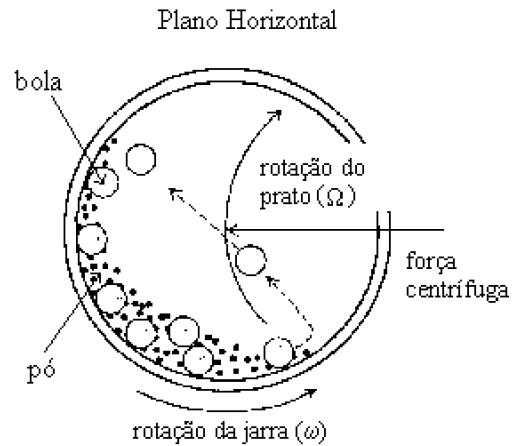
O moinho planetário tem um movimento semelhante ao dos planetas. A jarra gira em torno do seu próprio eixo e é montada em um disco que gira em sentido contrário ao da jarra. As esferas e o material sofrem a ação da "força centrífuga" que provoca os choques encarregados pelas transferências de energia ao material [49]. A figura 2.6 mostra uma representação esquemática do moinho planetário.

Figura 2.6: Moinho planetário.

a) Moinho planetário Fritsch Pulverisette 6



b) Representação esquemática do movimento das esferas e do pó



Fonte: Adaptado de Lu e Lai (1998) [48].

2.3 Propriedades microestruturais dos pós

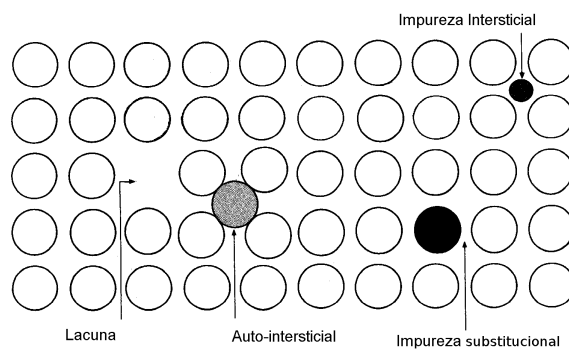
A estrutura cristalina de um sólido é caracterizada por um conjunto de propriedades que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que os constituem. Um sólido cristalino possui uma característica na qual os átomos estão posicionados em um arranjo que se repete no espaço ao longo de uma distância significativa, face à dimensão atômica ou molecular. Esta unidade que se repete na rede espacial é denominada de célula unitária. Materiais como os metais, algumas cerâmicas e certos polímeros são ditos cristalinos, pois sob condições normais de solidificação formam uma estrutura cristalina, isto é, exibem uma ordem atômica de longo alcance. Materiais não-cristalinos ou amorfos são aqueles cuja ordem atômica de longo alcance não está presente. Para os metais, as estruturas cristalinas mais comuns são representadas pelas células unitária cúbica de corpo centrado, cúbica de face centrada e hexagonal compacta [50].

2.3.1 Defeitos em cristais

Defeito é uma irregularidade no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal. Os cristais reais não são perfeitos e possuem diversos tipos de imperfeições e defeitos que influenciam nas suas propriedades físicas e mecânicas. A presença dos defeitos, mesmo que em concentrações muito pequenas, tem grande importância, pois pode causar uma mudança significativa nas propriedades de um material [51]. Os defeitos também podem ser classificados como intrínsecos, que são decorrentes das leis físicas; e extrínsecos, que são oriundos do meio ambiente e/ ou das condições de processamento. Os defeitos estão relacionados com o material, com o ambiente e com as circunstâncias sob as quais o cristal é processado. Os defeitos podem ser pontuais, lineares, planares ou volumétricos.

O defeito pontual mais simples é a lacuna, ou sítio vago da rede cristalina. Esse defeito ocorre quando falta um átomo em uma posição atômica. As lacunas podem surgir durante a solidificação, devido a perturbações locais que ocorrem no período de crescimento do cristal. Podem ainda ser causadas pelo rearranjo dos átomos de um cristal devido, por exemplo, à agitação térmica. A existência de lacunas nos materiais é explicada pelo princípio da termodinâmica, já que as lacunas aumentam a entropia, isto é, a aleatoriedade do cristal. A figura 2.7 mostra uma representação esquemática de um defeito pontual por lacuna.

Figura 2.7: Defeitos pontuais em uma rede cristalina.



Fonte: Adaptado de Callister (2002) [50].

O número médio de lacunas em uma fração de material é função da temperatura e é dado por:

$$N_l = N \exp\left(-\frac{Q_l}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

onde N é o número de átomos, T a temperatura absoluta em Kelvin, k_B a constante de Boltzmann e Q a energia necessária para a formação de uma lacuna.

Um outro tipo de defeito pontual é denominado de auto-intersticial. Esse tipo de defeito ocorre quando um átomo do cristal está posicionado em um sítio intersticial que, em situação normal, estaria vago. Esta ocupação causa distorções na estrutura devido ao desajuste causado pelo átomo que é substancialmente maior que a posição intersticial na qual ele está posicionado [50]. A figura 2.7 mostra uma representação esquemática de um defeito auto-intersticial.

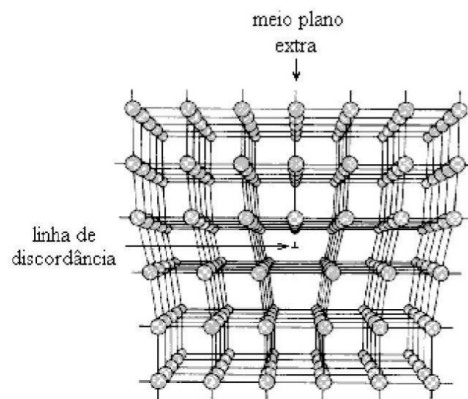
O defeito substitucional ocorre quando um átomo possui raio próximo ao raio dos átomos que constituem a rede cristalina. Esses átomos tendem a substituir alguns destes átomos em posição normal da rede originando os defeitos substitucionais [51]. A figura 2.7 mostra uma representação esquemática de um defeito substitucional.

Uma discordância pode ser entendida como defeito linear, ou unidimensional, que origina uma distorção da rede centrada em torno de uma linha. As discordâncias podem ser classificadas como em aresta ou cunha, em hélice ou mista.

As discordâncias em cunha apresentam um plano extra de átomos inserido na rede cristalina. O deslocamento dos átomos em volta das discordâncias é representado pelo vetor de Burgers que é perpendicular à linha da discordância em cunha. A figura 2.8 mostra uma representação esquemática de uma discordância em cunha.

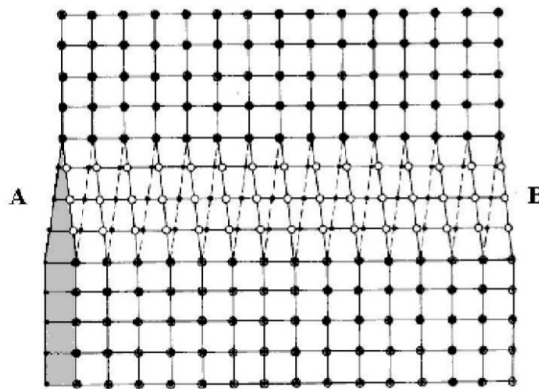
As discordâncias em hélice podem ser originadas num cristal perfeito através da aplicação de uma tensão de corte, para cima e para baixo, em regiões do cristal perfeito que foram separadas por um plano de corte. A figura 2.9 mostra uma representação esquemática de uma discordância em hélice.

Figura 2.8: Representação esquemática de uma discordância em cunha.



Fonte: Adaptado de Callister (2002) [50].

Figura 2.9: Representação esquemática de uma discordância em hélice.

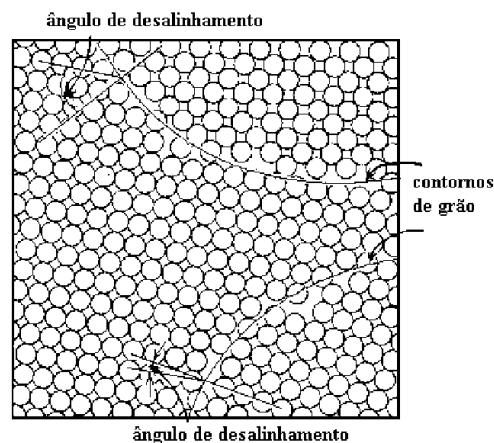


Fonte: Adaptado de Callister (2002) [50].

O contorno de grão é um tipo de defeito interfacial que pode ser definido como a região que separa dois cristais com orientações cristalográficas diferentes. Um contorno de grão é criado durante a solidificação do material ou durante o processo de deformação e recristalização. É uma região de alta energia por conta da alta densidade de defeitos

crystalinos e é um obstáculo ao deslizamento de discordâncias responsável pela deformação plástica e a propagação de trinca. Entre grãos adjacentes existe possibilidade de ocorrer vários desalinhamentos cristalográficos. Quando esse desencontro de orientação é pequeno, da ordem de uns poucos graus, o contorno de grão recebe a denominação de contorno de baixo-ângulo e a região que está separada sub-grão. Quando a desorientação é grande, tem-se o contorno de grão propriamente dito. A figura 2.10 mostra uma representação esquemática de um contorno de grão.

Figura 2.10: Representação esquemática de contornos de grão.



Fonte: Adaptado de Callister (2002) [50].

2.3.2 Difusão

Assim como a corrente elétrica está relacionada com o movimento de carga elétrica através de um fio condutor quando este está submetido a uma diferença de potencial, a difusão está associada ao transporte de material que ocorre em um meio de maior concentração para um menos concentrado. No estado sólido, a difusão ocorre tanto por mecanismo intersticial como pelo substitucional. Nos sólidos, os átomos estão em constante movimento, mudando rapidamente suas posições. Para que isso aconteça, duas

condições são necessárias [50, 51]: a primeira é a existência de um sítio adjacente vazio e a segunda é haver energia suficiente para quebrar ligações químicas entre átomos vizinhos.

- Difusão intersticial

Esse tipo de difusão se dá através da movimentação de átomos de um interstício vizinho sem que ocorra deslocamento permanente dos átomos da rede cristalina da matriz. Para que a difusão intersticial aconteça é preciso que átomos que se difundam sejam relativamente pequenos, quando comparados com os átomos da matriz.

- Difusão cacunal

Ocorre quando um átomo sai de sua posição normal dentro da rede cristalina para ocupar um sítio vago do retículo. Nesse tipo de difusão o átomo se desloca em uma direção e a lacuna se desloca em sentido oposto.

- Difusão em estado estacionário

Quando ocorre difusão no interior de um elemento para outro, fatores como tempo, velocidade e taxa de transferência de massa estão interligados. A taxa de transferência é expressa como fluxo de difusão J , que é definida como a taxa de massa M que atravessa uma área A por unidade de tempo:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (2.2)$$

Esse tipo de difusão é dito estacionário, pois o fluxo não varia ao longo do tempo.

- Difusão em estado não-estacionário

Nesse caso, o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto particular variam ao longo do tempo. Esse tipo de difusão é dito não-estacionária e é representada pela 2ª Lei de Fick. A equação que descreve o estado não-estacionário é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.3)$$

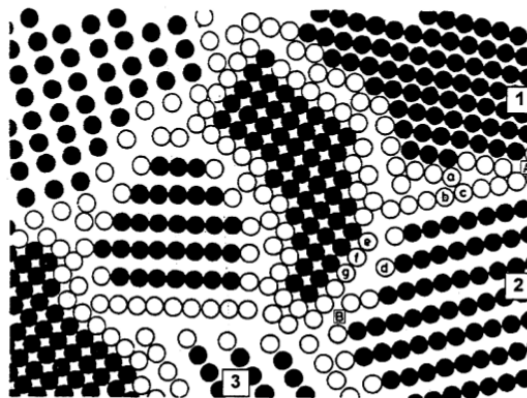
onde $\frac{\partial C}{\partial t}$ é a variação da concentração em relação ao tempo, D o coeficiente de difusão e $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ a variação da concentração em relação à distância.

2.3.3 Materiais Nanoestruturados

Um material nanoestruturado caracteriza-se por apresentar uma estrutura com tamanho em dimensões nanométricas, podendo ser obtido por solidificação rápida, processamento químico, moagem de alta energia, entre outros. A produção de materiais nanoestruturados por moagem acontece devido à atuação das forças de impacto e cisalhamento e com isso reduzindo o tamanho de grão.

Por terem dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados possuem uma grande fração volumétrica de contorno de grãos ou interfaces, as quais podem modificar uma variedade de propriedades físicas e químicas comparado aos materiais cristalinos convencionais. Quando comparados aos materiais cristalinos convencionais e aos sólidos amorfos, os materiais nanoestruturados apresentam vantagens nas propriedades, pois podem exibir aumento de resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e melhores propriedades magnéticas. A figura 2.11 mostra uma representação esquemática de uma estrutura nanoestruturada.

Figura 2.11: Representação esquemática de um material nanoestruturado.



Fonte: Adaptado de Padilha e Rios (2007) [32].

2.4 O processo de moagem

Durante o processo de moagem, os grãos sofrem deformações como o aparecimento de lacunas e de discordâncias, além de fraturas na estrutura cristalina com consequente aumento da superfície dos contornos de grão. A difusividade dos elementos de soluto na matriz ocorre devido a presença dos defeitos estruturais que diminuem as distâncias percorridas pelos elementos de difusão, bem como a elevação na temperatura durante a moagem [49].

Na primeira etapa acontece a quebra do grão, formando um conjunto de grão de diversos tamanhos e estruturas, formadas pela combinação dos pós iniciais. Estima-se que mil grãos podem ser aglutinadas em cada colisão, correspondendo aproximadamente a uma massa de 0,2 mg [49].

Na segunda etapa ocorre a quebra do material por fadiga, isto é, a repetição do processo de fratura-solda-fratura devido às colisões faz com que os grãos passem por um trabalho de endurecimento, ou seja, aumento do número de contornos do grão e a quebra do material.

Os materiais empregados no processo de moagem podem ser classificados como dúcteis e frágeis, possibilitando a combinação de três materiais: dúctil-dúctil, dúctil-frágil e frágil-frágil. Material dúctil pode ser compreendido por se deformar plasticamente com facilidade, enquanto que material frágil se parte antes de sofrer deformação.

Na combinação dúctil-dúctil, os materiais apresentam uma maior tendência para solda que para fratura, formando no início uma estrutura laminar que aos poucos desaparece, resultando num material bastante homogêneo. De um modo geral, nas primeiras etapas de moagem, os grãos adquirem uma forma achatada aumentando seu tamanho. A solda a frio ocorre de maneira intensa fazendo com que os microgrãos assumam uma microestrutura lamelar. Devido ao tempo de moagem, os grãos começam a apresentar um certo endurecimento e com isso aumenta a fragilidade, proporcionando uma fratura dos pós e ocasionando diversos tamanhos de grãos que deixam a forma achatada e assumem formas mais equiaxiais.

Na combinação dúctil-frágil, inicialmente os grãos dúcteis assumem a forma achatada e as frágeis são pulverizadas. Com o tempo de moagem, o material pulverizado pode ser envolvido ou pode ficar preso no espaço interlamelar dos grãos dúcteis que foram achatadas devido a um processo de difusão rápida, que é beneficiada pelo aquecimento inerente da técnica. Prosseguindo com o processo de moagem, o material dúctil passa pelo processo de endurecimento, deixando tendência de laminação para ser também quebrado e pulverizado, refinando-se assim a estrutura lamelar, levando a uma dispersão uniforme deste material na matriz metálica.

Na combinação frágil-frágil, em princípio não seria possível a ocorrência de ligação nesse tipo de arranjo de grão, mas esta foi observada experimentalmente. No caso, por exemplo, de um sistema Si-Ge, os grãos de Si mais duros são envolvidas pela matriz menos dura. A explicação para este fato é que, no primeiro estágio de moagem, os grãos de pó se fragmentam, sendo reduzidas continuamente, mas até um certo limite, em que os grãos pulverizados se tornam muito finos, passando a se comportar como se fossem grãos dúcteis. Neste momento, onde o grão mais duro é inserida no componente menos duro, o sistema se comporta exatamente como uma combinação dúctil-frágil.

2.5 Parâmetros que influenciam o processo de moagem

- Razão massa das esferas / massa dos pós

Este parâmetro tem grande influência no tempo de moagem. Para uma carga de esferas baixa, há um número pequeno de choques e a transferência de energia é lenta, ocasionando um maior tempo de moagem. Por outro lado, se essa carga for muito alta, a transferência de energia será muito rápida, podendo provocar um aquecimento excessivo, e com isso alterar a constituição das fases formadas em razão da alta temperatura [49, 52].

- Carga da jarra utilizada na moagem

Para se obter um bom resultado com a moagem recomenda-se que a quantidade de pó utilizado não ultrapasse 50% da capacidade total da jarra, pois se o volume for muito alto, o pequeno espaço dificulta o movimento das esferas e, conseqüentemente, a transferência

de energia. Para uma situação em que o volume é muito pequeno em relação a jarra, a produção do material será muito baixa, aumentando a probabilidade de contaminação com o material da jarra.

- Velocidade de rotação

A velocidade de rotação usada na moagem está relacionada diretamente com a energia, pois este parâmetro determina a velocidade das esferas no interior da jarra, bem como a intensidade do impacto e a energia recebida pelo pó. A velocidade de rotação está relacionada com o tipo de moinho usado. O tamanho médio de grão tende a ser maior quando a moagem é mais energética devido a uma recristalização mais dinâmica, enquanto que a formação de fases diferentes está interligada com a velocidade de moagem [52].

- Tempo de moagem

O tempo de moagem normalmente é escolhido de modo que o estado estacionário entre fratura e a soldagem a frio seja atingido e que os grãos processados não manifestem nenhuma transformação mensurável. Como foi dito, um parâmetro de grande influência no tempo de moagem é a relação massa da esfera/massa pó, uma vez que a contaminação do pó aumenta com o tempo de moagem.

- Atmosfera de moagem

Para a formação de certos compostos o controle da atmosfera interna da jarra é muito importante, pois a presença de ar atmosférico pode ocasionar a oxidação da amostra. Gases inertes como o argônio e o hélio são bastante usados no controle da atmosfera dentro da jarra durante a moagem.

- Temperatura de moagem

A grande importância desse parâmetro consiste no fato de que a temperatura do sistema sob moagem pode modificar a constituição das fases formadas, alterando o resultado final. O aumento da temperatura pode ser bastante proveitoso no processo de homogeneização do pó, uma vez que a temperatura facilita a difusão. Por outro lado, esse

aumento na temperatura pode provocar um super aquecimento no pó e com isso prejudicar a amostra. Uma forma de controlar a temperatura em moinho que não tem sistema de refrigeração é utilizar o sistema de pausa em tempo definido. Geralmente utiliza-se pausa de 10 min a cada 30 min, ou 30 min a cada 2 h de moagem. Nos moinhos que possuem controle de temperatura o tempo de moagem pode ser menor do que dos moinhos que não possuem controle [49, 52].

2.6 Espectroscopia Mössbauer

Rudolf Ludwig Mössbauer, em 1961, ganhou o prêmio nobel pela descoberta do efeito da absorção nuclear ressonante, conhecido como efeito Mössbauer, nome dado em sua homenagem. Em um dos experimentos realizados para sua tese, Mössbauer fez medições relativas à absorção ressonante e ao espalhamento da radiação emitida na transição do estado excitado de 129keV do ^{191}Ir .

Ao realizar esse experimento em baixa temperatura, Mössbauer acreditava que a diminuição da agitação térmica causaria uma diminuição na largura de linha e, com isso, uma menor superposição entre as linhas de absorção e emissão, o que levaria a uma menor absorção de fótons. No entanto, o que Mössbauer observou foi justamente o contrário, ou seja, em baixa temperatura ocorreu um aumento na absorção ressonante. Para explicar o fenômeno observado, Mössbauer utilizou o conceito de fator f , número que descreve a fração nuclear sem recuo nas transições nucleares e que constituem a essência do efeito Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer é um tópico amplo e complexo. Neste texto será feita uma descrição sucinta de alguns aspectos importantes para a compreensão dos resultados apresentados. Para o leitor interessado em se aprofundar no assunto recomenda-se a leitura de um ou mais dos livros publicados a esse respeito [53–58].

2.6.1 *Absorção ressonante*

A descoberta do efeito Mössbauer levou ao desenvolvimento de uma técnica espectroscópica de altíssima resolução. A ideia básica do efeito Mössbauer é que um núcleo,

ao fazer a transição de um nível excitado para o fundamental, pode emitir um raio- γ sem sofrer recuo. Analogamente, um núcleo idêntico pode absorver o mesmo raio- γ sem recuar. Nesse caso, a energia do raio- γ corresponde exatamente à diferença entre os níveis de cada um dos núcleos e ele pode ser absorvido de maneira ressonante.

O núcleo é um sistema que pode conter diversos estados quânticos com valores de energia bem definidos. Naturalmente, um átomo se encontra no chamado estado fundamental, que é o de menor energia. No entanto, quando um núcleo resulta de uma desintegração radiativa, ele possivelmente se encontra em um estado excitado com energia maior que a do estado fundamental. Para melhor entender o que foi dito acima, imagine um núcleo rigidamente preso na estrutura da rede cristalina em um estado excitado de energia E_e . Ao retornar para o estado fundamental, de energia E_f , esse núcleo emite um raio- γ de energia $E_\gamma = E_e - E_f$.

O estado excitado caracteriza-se por ser instável (já que o núcleo, após um intervalo muito curto, retorna a seu estado fundamental) e ter um tempo de vida média τ finita, o que causa uma incerteza no seu valor de energia. A incerteza na energia E_e está relacionada à largura natural de linha do estado excitado, Γ_0 , de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg:

$$\tau\Gamma_0 \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.4)$$

A linha de emissão (ou absorção) de energia E_γ pelo núcleo possui uma forma Lorentziana e segue uma distribuição de Breit-Wigner. Quando o núcleo absorve um raio- γ , depois de um certo tempo, ele retorna para o estado fundamental através da emissão de um novo raio- γ (fluorescência de ressonância nuclear), ou por meio de conversão interna que é a transferência de energia $E_e - E_f$ para as camadas eletrônicas que circulam o núcleo, seguindo-se a emissão de um elétron.

O fator f , também conhecido como fração Mössbauer, é a probabilidade de ocorrer uma absorção ou emissão de radiação gama pelo núcleo sem que ocorra recuo. Esta probabilidade é descrita pela equação

$$f = \exp \left[\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (2.5)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio- γ , e $\langle x^2 \rangle$ é a média quadrada da amplitude de vibração do núcleo absorvedor ou emissor.

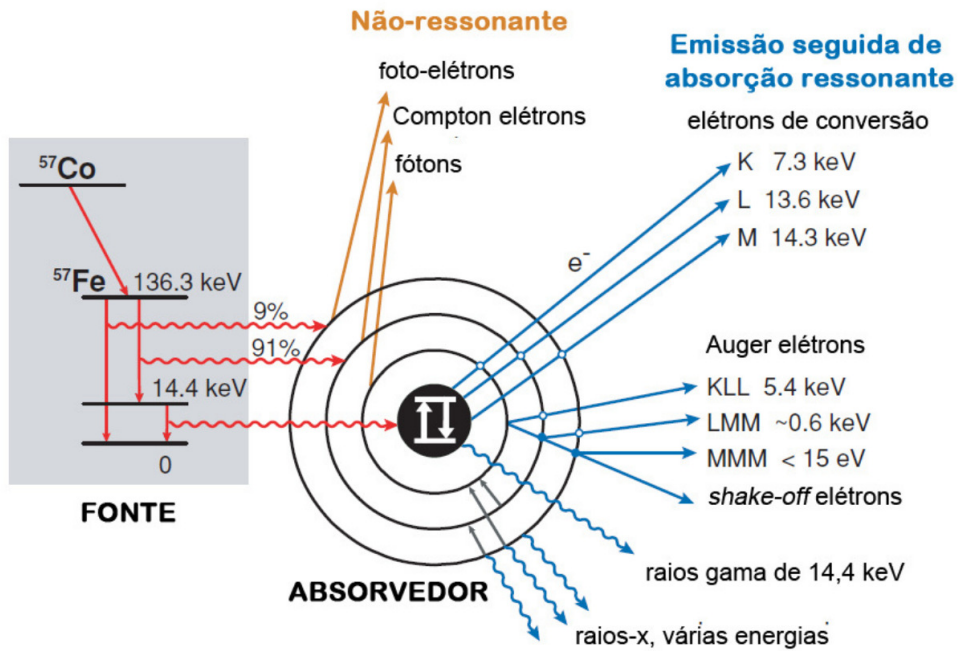
A equação 2.5 implica que quanto maior o comprimento de onda λ da radiação emitida (ou menor a sua energia) maior o valor de f . Outro parâmetro que está relacionado com o fator f é a temperatura, pois o aumento desta implica no aumento da amplitude de vibração $\langle x^2 \rangle$, desta forma diminuindo f .

2.6.2 Arranjo experimental

A espectroscopia Mössbauer requer, basicamente, uma fonte de radiação, um absorvedor (amostra) e um detector. A espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe é a mais usada. O ^{57}Fe excitado provém do ^{57}Co radioativo da seguinte forma: um núcleo de ^{57}Co captura um elétron das suas camadas mais internas para formar o ^{57}Fe através de uma reação nuclear. O ^{57}Fe formado está em um estado nuclear excitado de spin $\frac{5}{2}$. Na transição para o estado fundamental ocorre emissão de raios γ com energias de 14,4 keV, 122,6 keV e 137 keV, de acordo com a transição efetuada (figura 2.12). Somente o fóton γ de 14,4 keV é usado para a ressonância, pois quando a energia é muito alta o fator f diminui, reduzindo também a probabilidade de acontecer a ressonância nuclear. A meia-vida ($t_{1/2}$) do ^{57}Co , ou seja, o tempo necessário para que metade dos átomos sofram uma transição, é de 270 dias.

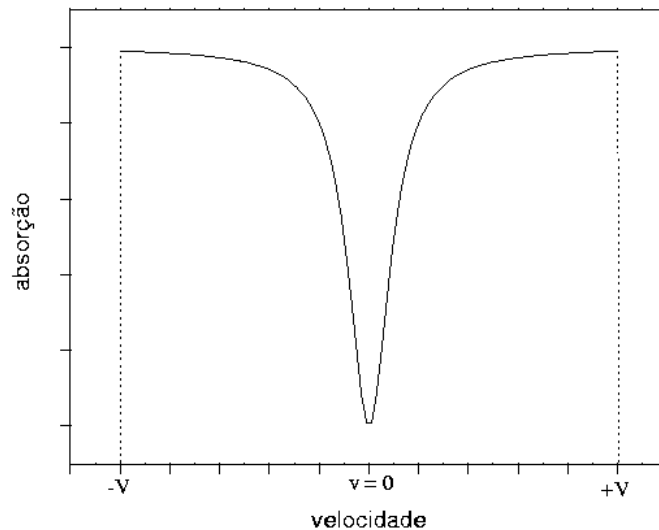
A fonte é fixada a um transdutor que oscila com velocidade variando entre $-v$ e $+v$ relativa à amostra. Dessa forma, a energia dos fótons *gamma* emitidos na direção de v varia, em razão do efeito Doppler, entre os valores $E_0 \left(1 - \frac{v}{c}\right)$ e $E_0 \left(1 + \frac{v}{c}\right)$ onde v é a velocidade instantânea da fonte e c a velocidade da luz no vácuo. Este artifício permite que uma faixa de valores de energia seja coberta, de tal forma que se os espaçamentos entre os níveis de energia nuclear do absorvedor e emissor forem diferentes, ainda assim será possível ocorrer a ressonância. A figura 2.13 ilustra um espectro Mössbauer (absorção \times velocidade) simples com uma única linha de absorção (uma transição nuclear possível), quando as energias nos núcleos emissor e absorvedor são exatamente iguais.

Figura 2.12: Esquema de decaimento radioativo do isótopo ^{57}Co .



Fonte: Adaptado de Dickson et al. (1986) [57].

Figura 2.13: Linha única de absorção onde os átomos do absorvedor estão com a mesma vizinhança dos átomos da fonte.



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2010) [59].

2.6.3 Interações Hiperfinas

Os núcleos geralmente estão localizados em campos elétricos e magnéticos que podem ser gerados por elétrons do próprio e cargas nas vizinhanças próximas. Os núcleos possuem momento magnético e são positivamente carregados. A interação desse momento com os campos elétricos e magnéticos na região nuclear causa perturbações nos níveis de energia nuclear chamadas de interações hiperfinas nucleares. Essas interações modificam o espectro Mössbauer da figura 2.13.

As interações hiperfinas se traduzem em três parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético. Todas as considerações sobre as interações hiperfinas feitas abaixo são com relação ao ^{57}Fe .

- Interação monopolar elétrica

A interação monopolar elétrica é uma interação de natureza coulombiana entre a carga nuclear e a carga eletrônica presente no núcleo atômico, resultando no deslocamento dos níveis de energia do núcleo. Este deslocamento recebe o nome de deslocamento isomérico δ . Os núcleos quando estão em estado de energia diferente possuem raios diferentes, fazendo com que a interação desses núcleos com a nuvem eletrônica cause uma diferença na sua energia nos estados excitado e fundamental.

Supondo um núcleo esférico de raio R com uma carga Ze distribuída uniformemente numa nuvem de elétrons de densidade $|\psi(0)|^2$, o deslocamento isomérico δ é dado por:

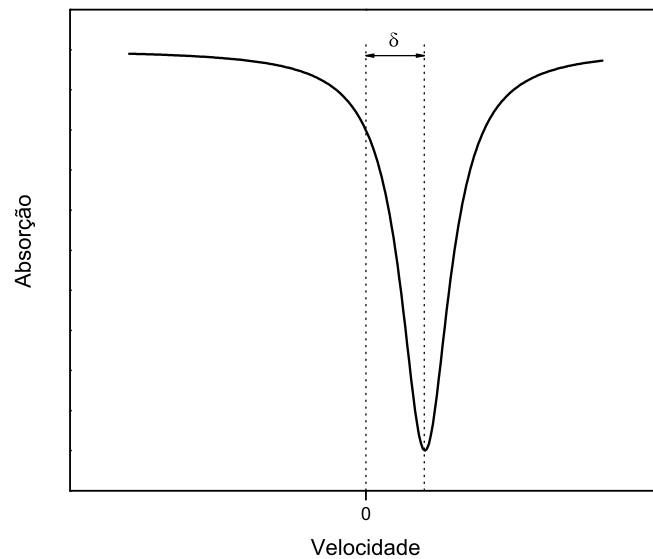
$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 (\langle R_e^2 \rangle - \langle R_s^2 \rangle) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_f(0)|^2) \quad (2.6)$$

onde Ze a carga nuclear, R_e e R_s os raios atômicos nos estados excitado e fundamental e $|\Psi_a(0)|^2$ e $|\Psi_f(0)|^2$ às densidades eletrônicas em $R = 0$ dentro do núcleo absorvedor e da fonte, respectivamente.

O espectro Mössbauer gerado por este tipo de interação é chamado de singleto, com uma única linha de ressonância correspondendo à energia de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. A medida do deslocamento isomérico δ é dada

pelo afastamento do centro do espectro em relação à velocidade zero, como mostra a figura 2.14. O estudo do deslocamento isomérico permite determinar a densidade eletrônica na região dos núcleos absorvedores da amostra.

Figura 2.14: Espectro Mössbauer mostrando o deslocamento isomérico



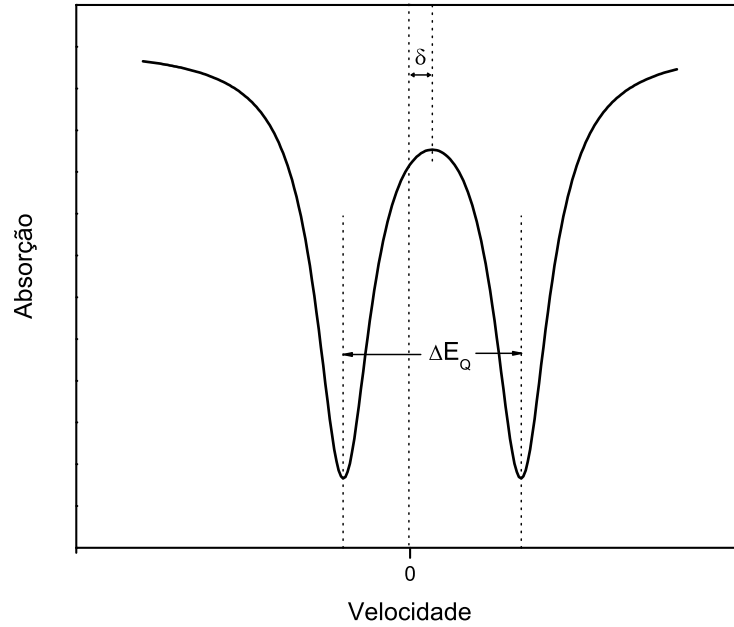
Fonte: Adaptado de Ribeiro (2010) [59].

- Interação quadrupolar elétrica

Em certos estados nucleares a distribuição da carga nuclear não é esférica, gerando um momento de quadrupolo elétrico. A interação entre este momento de quadrupolo elétrico nuclear e um gradiente de campo elétrico que esteja presente na região do núcleo absorvedor dará origem a um desdobramento do nível de energia do estado excitado. Para o ^{57}Fe , o estado excitado é desdobrado em dois níveis produzindo assim duas linhas de ressonância, conforme mostra a figura 2.15.

A medida da distância entre essas duas linhas é denominada de desdobramento quadrupolar elétrico Δ (ou ΔE_Q na figura) e representa a diferença de energia entre os estados

Figura 2.15: Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento quadrupolar elétrico e o deslocamento isomérico.



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2010) [59].

$I = \frac{3}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$, sendo dado por:

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

onde o parâmetro de assimetria η é dado em termos de componentes do tensor gradiente de campo elétrico por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.8)$$

- Interação dipolar magnética

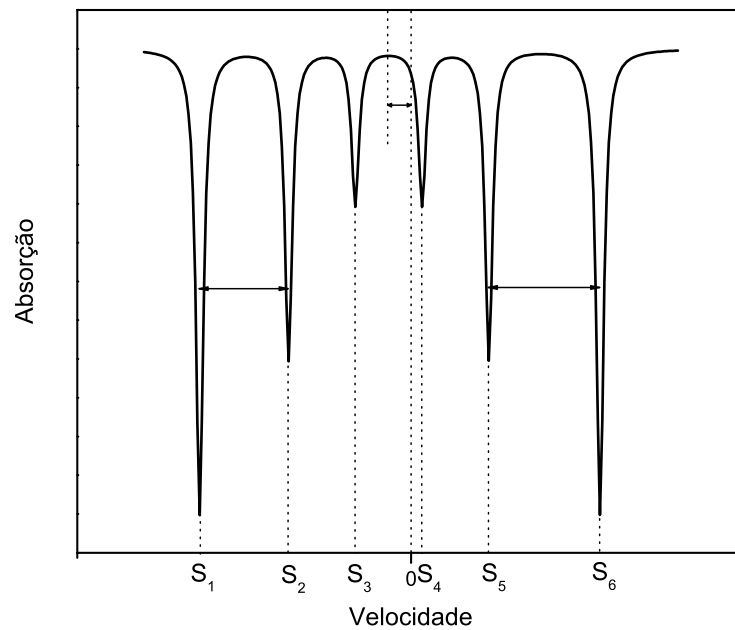
A interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear consiste na interação entre o momento de dipolo magnético do núcleo absorvedor com um campo magnético presente no núcleo, gerado pela sua vizinhança ou por um campo magnético aplicado externamente. Esta interação é descrita pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (2.9)$$

onde g é o fator de Landé do estado nuclear, μ_N é o magneton de Bohr e \vec{I} é o spin nuclear.

Para ^{57}Fe , a interação dipolar magnética desdobra o estado fundamental em dois e o estado excitado em quatro subníveis proporcionando um total de oito transições teoricamente possíveis. Porém, por regras de seleção da mecânica quântica, somente seis transições são permitidas, dando origem a um espectro Mössbauer com seis linhas de ressonância chamado sexteto, como mostra a Figura 2.16. O valor do campo magnético hiperfino B_{hf} é obtido da distância entre as duas linhas mais externas do sexteto.

Figura 2.16: Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento magnético.



Fonte: Adaptado de Ribeiro (2010) [59].

2.7 Difração de raios-x

A seguir será feita uma descrição sucinta de alguns aspectos importantes a respeito da difração de raios-X que ajudarão a compreender os resultados apresentados. Para o leitor interessado em se aprofundar no assunto recomenda-se a leitura de um ou mais dos livros publicados a esse respeito [60, 61].

Os raios-X foram descobertos por volta de 1895 pelo físico alemão Wilhelm C. Röntgen, quando realizava experimentos com raios catódicos. Em 1901, Röntgen foi laureado com o primeiro prêmio Nobel de física. Röntgen, ao estudar os raios-X, descobriu algumas propriedades importantes, tais como a propagação em linha reta e o alto poder de penetração da radiação.

A produção desses ocorre por meio da colisão de elétrons (gerados no catodo do tubo catódico por uma diferença de potencial) com um alvo metálico (anodo). Quando esses elétrons atingem o alvo, eles fazem com que elétrons das camadas internas do átomo do material sejam liberados na forma de fotoelétrons, fazendo surgir vacâncias nos orbitais de origem, permitindo que elétrons de uma camada mais externa venham ocupar os orbitais vazios deixados pelos elétrons recém-ejetados e com isso liberando energia na forma de fótons de raios-X. Esta energia corresponde à diferença entre os dois níveis de energia e é característica de cada elemento químico.

Outra forma de produzir raios-X é em um laboratório de luz síncrotron. Nesse processo, os elétrons são acelerados e mantidos em uma trajetória circular por meio de uma rede de eletroímãs. A trajetória dos elétrons é curvada por meio da força magnética dos eletroímãs que age na direção perpendicular à da trajetória. Ao serem acelerados pela força magnética, os elétrons emitem uma radiação eletromagnética em uma faixa de energia que envolve a dos raios-X. Utilizando monocromadores, é possível selecionar a energia desejada para uso em experimento de difração de raios-X.

A técnica da difração de raios-X é de fundamental importância para o estudo de materiais cristalinos. Através desta técnica torna-se possível a análise da estrutura cristalina a longa distância, permitindo a determinação de parâmetros de rede, tamanho de grão, além de uma análise quantitativa de fases e avaliação do grau de cristalinidade.

Em 1912, Max Von Laue percebeu que era possível realizar a difração de raios-X usando uma estrutura cristalina como rede de difração. Nessa mesma época, os pesquisadores William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg demonstraram uma relação entre comprimento de onda da radiação e as distâncias interatômicas. Os átomos em uma rede cristalina se organizam de forma periódica de tal forma que é possível identificar famílias de planos paralelos entre si e com uma distância interplanar d constante. Considerando-se dois ou mais planos, a condição para a interferência construtiva dos raios-X espalhados pelos planos paralelos é que a diferença de caminho percorrido por cada raio deve ser um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente. Esta condição é descrita pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.10)$$

onde n é a ordem da difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos espalhadores.

2.7.1 Método Rietveld

O método de refinamento Rietveld [62] é uma técnica desenvolvida pelo cristalógrafo holandês Hugo Rietveld para uso em caracterização de materiais cristalinos. Esta técnica tem como objetivo ajustar o difratograma a um padrão difratométrico tornando possível obter informações da estrutura cristalina dos materiais. Entende-se como padrão difratométrico de um material cristalino um conjunto de picos individuais onde altura, posição, largura, forma e área são características dos picos e que dependem do tipo de átomo e de sua posição na estrutura cristalino do material.

Parâmetros importantes no método de Rietveld são: parâmetros da estrutura cristalina, parâmetros do perfil das reflexões, parâmetros globais e parâmetros de intensidade. Os parâmetros da estrutura cristalina são as coordenadas (X , Y e Z) da posição dos átomos na célula unitária, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (a , b , c) da célula unitária e os ângulos (α , β , γ) entre os eixos cristalográficos. Também são importantes as tensões e deformações, textura, tamanhos de cristalitos, discordâncias e defeitos planares. A largura e a forma do pico constituem os parâmetros de perfil das

reflexões. Já os parâmetros globais envolvem a função da radiação de fundo e parâmetros de correção que incluem o zero da escala 2θ , o deslocamento da amostra e absorção de radiação pela amostra.

2.7.2 Fator de Estrutura

O seu módulo equivale à razão da amplitude espalhada pelo plano (hkl) de uma célula unitária pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. É definido pela equação:

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{m=1}^n N_m f_m \exp [2i\pi(hx_m + ky_m + lz_m)], \quad (2.11)$$

onde N_m é o fator de ocupação para o n -ésimo sítio atômico, f_m é o fator de espalhamento atômico e $(x_m, y_m$ e $z_m)$ são as coordenadas fracionárias do n -ésimo átomo com relação a origem da célula unitária.

O fator de espalhamento pode ser calculado pela equação:

$$f_m = f_{m0} \exp \left(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right), \quad (2.12)$$

onde f_{m0} é o fator de espalhamento para o átomo em repouso, B é um parâmetro térmico refinável (isotrópico ou anisotrópico) que compõe o fator de Debye-Waller e λ é o comprimento de onda da radiação.

2.7.3 Função Perfil

O método Rietveld se baseia em uma função para ajustar a forma do pico de difração. A intensidade do pico é distribuída sob essa função, que deve ser normalizada para que a intensidade integrada dos picos não seja alterada por fatores não intrínsecos às características do material.

Existem várias funções de perfil e a escolha da função depende das características do equipamento e da fonte de radiação. Neste trabalho foi utilizada a função pseudo-Voigt (pV), que é uma soma de uma Lorentziana (L) e uma Gaussiana (G). Essa função não

tem qualquer relação com o tamanho de cristalito, apenas permite identificar uma larga distribuição (ou distribuição bimodal) de tamanho de cristalito. Outra função bastante utilizada e que permite a determinação de tamanho de cristalito e de microdeformações é a pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, para maiores detalhes sobre essa função pesquisar em [62].

A função pseudo-Voigt é definida como:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x), \quad (2.13)$$

onde η é um parâmetro que define o valor percentual da contribuição de cada função, L e G são as funções de Lorentz e de Gauss, respectivamente. O parâmetro η pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\eta = N_A + 2\theta N_B, \quad (2.14)$$

onde N_A e N_B são parâmetros refináveis.

A largura do pico a meia altura (FWHM ou H_k) é definida por:

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (2.15)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis que são obtidos a partir do refinamento de uma amostra padrão de LaB_6 . O FWHM varia de acordo com 2θ devido tanto a condições experimentais quanto às características físicas das amostras, tais como tamanho de cristalito, microdeformação da rede e falhas de empilhamento. Pela equação de Scherrer é possível observar que o FWHM é inversamente proporcional ao tamanho de cristalito, ou seja, quanto maior o tamanho de cristalito menor a largura do pico. Além dessa dependência com o tamanho de cristalito há uma dependência com microdeformações na estrutura cristalina e com a divergência do feixe devido a parâmetros do equipamento em que foi feita a medida. No caso de uma amostra padrão de LaB_6 , que possui tamanho de cristalito grande, a largura do pico de difração é suficientemente pequena quando com-

parado com a largura associada a divergência do feixe incidente, assim pode-se obter a largura associada ao equipamento e proceder com a correção no FWHM.

Através desses parâmetros é possível calcular, por meio de um algoritmo, um padrão de difração adequado à fase que se pretende estudar. Este padrão teórico é comparado com o difratograma observado. Variando os parâmetros no modelo estabelecido, é possível minimizar a diferença entre o calculado e o observado, baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esse procedimento é denominado de refinamento estrutural [62]. Este método é descrito pela equação:

$$S_y = \sum_i w_i [Y_{obs} - Y_{calc}]^2 \quad (2.16)$$

onde S_y é a função que analisa a diferença entre os perfis, Y_{calc} é o perfil calculado, Y_{obs} é o perfil observado e w_i é o peso estatístico do ponto i .

2.7.4 *Tamanho Médio de Grão*

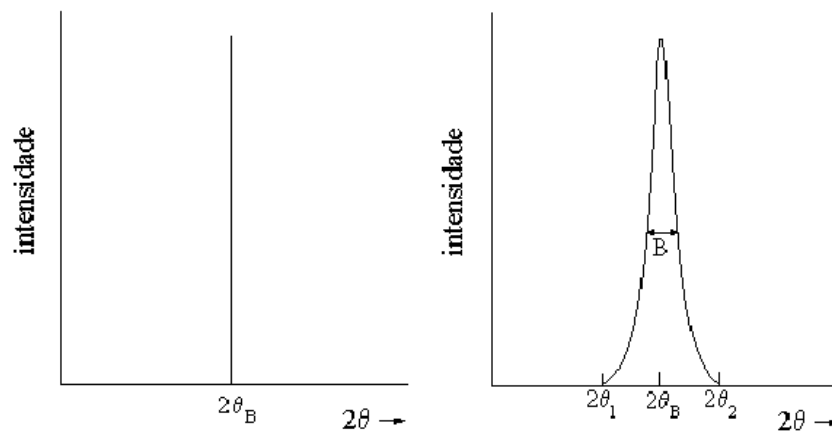
A dedução da lei de Bragg considera um cristal perfeito com um número infinito de planos paralelos que difratam o feixe de raios-X em ângulo θ_B bem definido. Na realidade, como o cristal é finito, se θ_B é um ângulo de Bragg, existe uma faixa de ângulos entre θ_1 e θ_2 , centrada em θ_B , onde haverá difração, formando uma linha cuja largura, a meia altura β , é proporcional ao tamanho do cristal, D , de acordo com a fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.17)$$

A figura 2.17 mostra o caso hipotético de difração ocorrendo apenas no valor exato do ângulo de Bragg e o caso real do alargamento da linha de difração em razão da diminuição do tamanho de grão.

A equação de Scherrer não considera a contribuição da microdeformação residual para o alargamento dos picos de difração. Em geral, o alargamento da linha de difração, em razão da microdeformação residual, ϵ , tem uma dependência angular da forma:

$$\beta = 4\epsilon \tan \theta_B \quad (2.18)$$

Figura 2.17: Efeito da redução do tamanho de grão no pico de difração

Fonte: Adaptado de Cullity (1978) [60]

O método de Williamson-Hall combina as contribuições das equações 2.17 e 2.18 de forma que o tamanho médio de cristalito D e a microdeformação ϵ do material podem ser determinados através da equação:

$$\frac{\beta \cos \theta_B}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta_B \quad (2.19)$$

Quando se tem uma distribuição homogênea de tamanho de grão, o gráfico de $(\beta/\lambda) \cos \theta_B$ em função de $\sin \theta_B$ é uma reta com coeficiente angular dado por $4\epsilon/\lambda$ e coeficiente linear $1/D$.

O método de Williamson-Hall é portanto apropriado para separar as contribuições do tamanho médio de grão e da microdeformação residual para a largura dos picos de difração para materiais com distribuição homogênea de tamanho e forma de grãos. Como já foi discutido, a técnica de moagem mecânica é uma técnica de estado sólido que induz reações químicas através da introdução de energia no sistema por meio de choques mecânicos. Esses choques introduzem uma grande densidade de defeitos cristalinos no material e tende a formar uma distribuição altamente não-homogênea de tamanhos e formas de grãos cristalinos, o que pode impor dificuldades na análise de Williamson-Hall.

2.8 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de grande importância no uso do desenvolvimento da ciência e da tecnologia. O uso da microscopia em análise de amostras possibilita que cientistas e usuário obtenha informações tais como, a morfologia da amostra, textura, topografia, superfície e tamanho de partícula com grande riqueza de detalhes, devido ao aumento de até 300000 vezes. A formação da imagem através de um microscópio eletrônico de varredura ocorre pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condições de vácuo. O feixe de elétrons após incidir na amostra promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados e absorvido, bem como de raios-X característicos [63].

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese

Para produzir as amostras foram utilizados uma balança de precisão, um moinho mecânico do tipo planetário de altas energias da marca Fritsch modelo pulverisette 6, um pastilhador, uma prensa hidráulica, uma máquina de ensaio universal EMIC e um forno tubular FT-HI/40 da marca EDG com montagem adaptada para um tubo de quartzo e controle da atmosfera. Foram utilizados ferro, mangânes e silício metálicos na forma de pó da marca Dinâmica com pureza de no mínimo 99%.

Inicialmente os reagentes foram pesados individualmente em uma balança de precisão conforme os cálculos estequiométricos estabelecidos e em seguida foram misturados manualmente. Foram utilizadas jarras e esferas (5 mm de diâmetro) de aço inox. Um total de 1 g de material foi colocado dentro da jarra juntamente com quarenta e seis esferas (20 g) e em seguida submetido ao processo de moagem mecânica. Durante o processo de moagem a cada trinta minutos houve um intervalo de dez minutos para evitar super aquecimento no composto final. A velocidade de rotação utilizada foi 500 rpm para uma série temporal (1 h a 10 h) de moagem. As mostras em forma de pó foram caracterizadas por espectroscopia Mossbauer, difração de raios-X, granulometria, microscopia eletrônica de varredura e EDS.

A amostra em pó moída por 4 horas foi colocada em um pastilhador e em seguida compactada numa prensa hidráulica com uma carga de 5 toneladas com objetivo de formar amostras na forma de cilindro com altura de 11 mm e diâmetro de 8 mm. Após a compactação, as amostras na forma de cilindro foram sinterizados em um forno túnel sob atmosfera controlada de argônio com intuito de eliminar os defeitos, minimizar os poros e conformar a amostra na forma de cilindro. Após esse processo as amostras na forma de cilindro foram submetidas a ensaios de compressão, em seguida medidas com um

paquímetro para determinar o quanto deformou cada amostra. Foram feitos cinco ensaios de compressão em cinco amostras preservando a mesma altura e diâmetro, bem como as condições inicial do ensaio para analisar se as amostras preservavam o mesmo valor de deformação. Depois desta etapa as amostras deformadas foram tratados termicamente por 1 h à temperatura de 600 °C, sob atmosfera inerte de argônio e ao término do tratamento foram resfriados bruscamente em água e em seguida foram novamente medidas com objetivos de analisar a recuperação de forma de cada amostra. Os ensaios de compressão foram feitos seguindo a norma ASTM E9-89.

As amostras sem deformação (sinterizada), deformada e recuperada foram submetidas a ensaio de dureza RockwellB e de corrosão. Após estes ensaios as amostras foram analisadas por medidas de MEV, EDS, difração de raio-X e espectroscopia Mössbauer. Para as análises de MEV, EDS e ensaio de corrosão as amostras foram lixadas com lixas de (220, 400, 600 e 1200) mash e polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm . As amostras produzidas na forma de pó e na forma de cilindro possuem mesma composição molar: 64% de Fe, 30% de Mn e 6% de Si.

3.2 Caracterização

3.2.1 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X das amostras na forma de pó e das amostras compactadas foram realizadas no Laboratório de Raios-X e no laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Ceará. As medidas das amostras na forma de pó foram realizadas no difratômetro de marca Rigaku equipado com tubo de cobre ($K\alpha\text{Cu} = 1,5479 \text{ \AA}$), com ângulo θ variando de 35° a 90°, à temperatura ambiente. Para as amostras compactadas as medidas foram realizadas no difratômetro de marca Panalytical X Pert PRO- modelo MPD, utilizando uma fonte de radiação monocromática de cobalto ($K\alpha\text{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$), com ângulo θ variando de 35° a 90°, à temperatura ambiente. Para o processo de identificação das fases utilizou-se o programa Highscore Plus. Os difratogramas foram ajustados pelo método Rietveld utilizando o programa GSAS. As medidas do tamanho de partícula foram calculadas pela equação de Scherrer.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente, realizadas no laboratório de Materiais Avançados, da Universidade Federal do Ceará. As amostras na forma de pó e compactadas foram colocadas em um suporte de acrílico de 1,45 cm de diâmetro, fixada a um disco de chumbo para colimar o feixe de radiação. As amostras na forma de cilindro com altura de 11 mm e diâmetro de 8 mm foram lixadas com lixas d'água seguindo uma granulometria crescente (220, 320, 400 e 600 mesh) até uma altura de 160 μm , para posteriores medidas. A fonte radioativa utilizada foi a fonte de ^{57}Co incorporado em uma matriz de ródio, que permite o estudo de materiais a base de ferro. Essa fonte de cobalto decai para um núcleo excitado de ^{57}Fe que é utilizada como fonte emissora de radiação. A fonte de cobalto foi montada em um controlador de velocidade que funciona de forma senoidal com uma variação na velocidade de -8 mm/s a $+8 \text{ mm/s}$ e -3 mm/s a $+3 \text{ mm/s}$ tendo como objetivo excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do ^{57}Fe . A calibração do espectrômetro é feita com a utilização do ferro metálico e os deslocamentos isoméricos observados são medidos em relação ao próprio ferro metálico. Os espectros foram armazenados em um analisador multicanal com 1024 canais e seus ajustes feito por um algoritmo de mínimos quadrado e curvas lorentzianas, utilizando o programa NORMOS-90. As amostras utilizadas neste trabalho foram ajustadas por distribuição e sítio.

3.2.3 Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas das amostras na forma de pó foram realizada no Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) O equipamento utilizado foi o Magnetômetro de Amostra Vibrante modelo 7404 da Lakeshore, sensibilidade de 0,4 μemu à temperatura ambiente com campo máximo podendo chegar valores de até 2,17 T.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises morfológica e de quantificação da composição das amostras na forma de pó foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Fei modelo Quanta 3D acoplado a um sistema de micro análise química por energia dispersiva de raios-X (do inglês EDS) pelo detector EDAX. Este equipamento pertence a Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. As análises morfológica e EDS das amostras compactadas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Vega modelo XMU TESCAN, pertencente ao Instituto de Pesquisa e Inovação (IPDI).

3.2.5 Granulometria

As medidas de granulometria das amostras foram realizadas no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Para cada medida foi utilizado 0,0625 g de amostra na forma de pó e 1,0 ml de água deionizada. As medidas foram feitas no equipamento de marca Zeta Sizer Nano Seris.

3.2.6 Ensaio de Corrosão

Amostras sem deformação, deformadas e recuperadas foram utilizadas para confecção dos eletrodos de trabalho para os ensaios eletroquímicos de corrosão. A área exposta foi de 5 cm². Foram embutidas em resina epóxi na presença de catalisador em um período de 24 horas utilizando o método de embutimento a frio. Fios de cobre foram utilizados para promover o contato elétrico. Após o período de cura da resina, os eletrodos foram lixados com lixas d'água seguindo uma granulometria crescente (100, 220, 400 e 600 mesh), para posteriores ensaios.

Para determinação do potencial de corrosão e consequente obtenção das curvas de polarização, utilizou-se as técnicas de potencial de circuito aberto e polarização potenciodinâmica. Para os ensaios, montou-se uma célula eletroquímica constituída por um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl⁻ (KCl3M) e um contra-eletrodo de platina (Pt). Todos os ensaios foram realizados em potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT30 (Autolab, Metrohm-Eco Chemie), com obtenção de dados feita através

do software Nova v.1.11.2, todos em triplicata. O potencial de circuito aberto das amostras foi monitorado por 1800 s na solução de trabalho de NaCl 0,1 M em temperatura ambiente de 25 °C. As curvas de polarização foram obtidas a uma velocidade de 1,0 mV/s, com a varredura de potencial num intervalo de -200 mVAg/AgCl a 400 mVAg/AgCl em relação ao potencial de circuito aberto (OCP), com interrupção automática do ensaio quando a densidade de corrente ultrapassava o valor de $1,0$ mA/cm². Ao final dos ensaios de polarização foram obtidas imagens da superfície das amostras por microscópio óptico Leica modelo DMI 3000M, de modo a observar o aspecto superficial das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese e caracterização das ligas em forma de pó

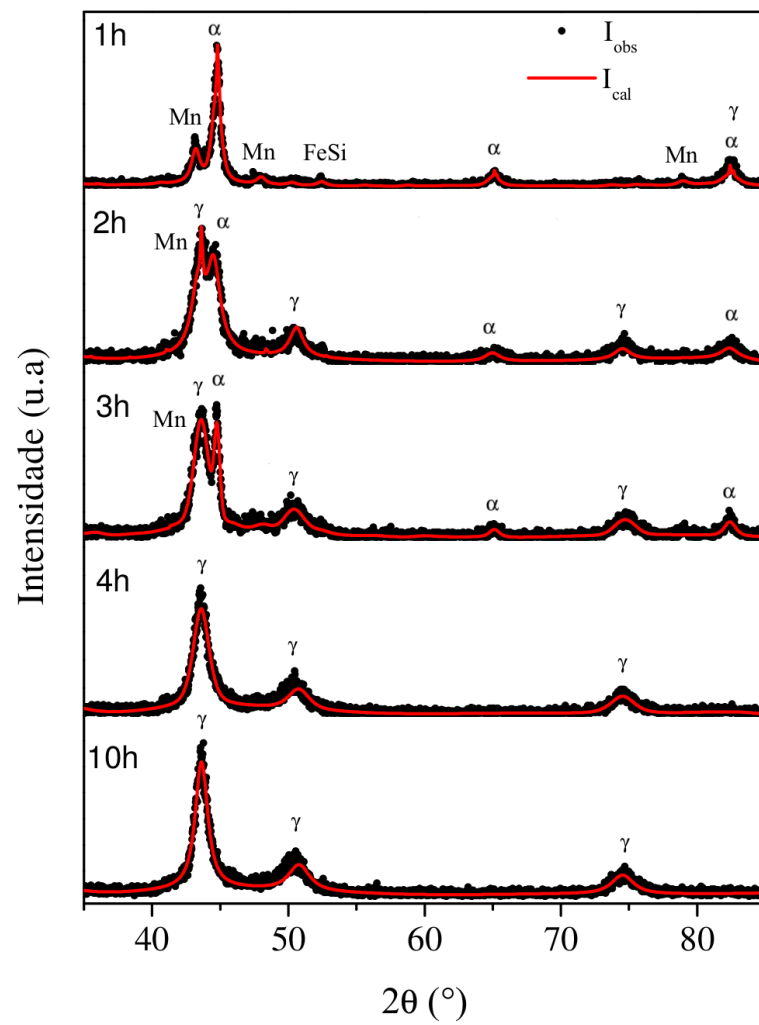
4.1.1 Difração de raios-X

Pós elementares de Fe com estrutura CCC, Mn com estrutura CFC e Si com estrutura diamante foram submetidos a processo de moagem mecânica com objetivo de se obter uma liga austenítica Fe-30Mn-6Si com estrutura CFC. A figura 4.1 mostra os difratogramas de raios-X das amostras na forma de pó Fe-30Mn-6Si (ou simplesmente FeMnSi) após 1h, 2h, 3h, 4h e 10h de moagem mecânica. Os pontos são as curvas experimentais enquanto as linhas vermelhas são os ajustes pelo método Rietveld.

Os difratogramas mostram a presença da fase α de Fe com estrutura CCC durante as três primeiras horas de moagem. Entretanto, após 4h horas de moagem percebe-se o desaparecimento da fase α e a presença única da fase γ Fe-30Mn-6Si com estrutura CFC. Este resultado sugere que a partir de 4h de moagem ocorre uma transformação de fase difusional tendo como produto final a formação da liga austenítica Fe-30Mn-6Si. É possível observar que não há modificação relevante para as amostras produzidas a partir de 4h de moagem, indicando que entre 4h e 10h de moagem formou-se uma liga austenítica Fe-30Mn-6Si com estrutura CFC estável.

O tamanho médio de cristalito da fase γ calculado pela equação de Scherrer mostra uma flutuação, com valores variando entre 6 nm e 8 nm para as amostras com 4 h e 10 h de moagem, respectivamente. O parâmetro de rede da fase γ após 4 h de moagem oscila entre 3,60 Å e 3,61 Å, o que é coerente com o parâmetro encontrada na base de dados International Crystal Structure Database para o padrão ICSD-103518, com valor de 3,66 Å.

Figura 4.1: Difratoformas de raios-X das amostras de FeMnSi em pó.



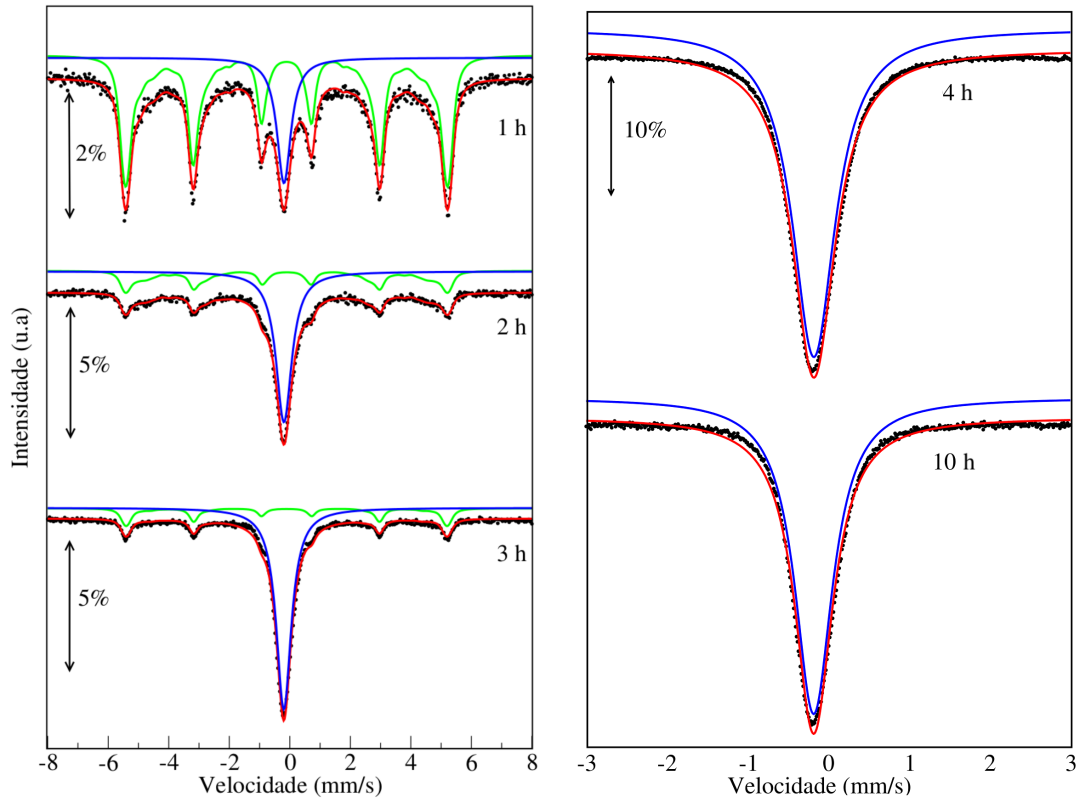
Fonte: Autor.

4.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Como foi observado através dos resultado de difração de raios-X, com o processo de moagem, a partir de 4h ocorre a formação da liga Fe-30Mn-6Si. Isso pode ser observado nos espectros Mössbauer pela análise de seus componentes espectrais. O ferro metálico (α -Fe) é ferromagnético e seu espectro Mössbauer é um sexteto com parâmetros hiperfinos bem definidos ($B_{hf} = 33$ T, $\delta = 0$ mm/s e $\Delta = 0$ mm/s). Como o manganês e o silício metálico não possuem momento magnético, sua presença na vizinhança de um átomo de Fe tende a reduzir o valor do campo magnético hiperfino no núcleo do ferro, alterando o espectro Mössbauer [64].

Os espectros Mössbauer das amostras na forma de pó são mostrados na figura 4.2. Os espectros indicam a existência de sexteto ferromagnético correspondente à fase α (linha verde) e de singleto paramagnético correspondente à fase austenítica γ (linha azul) no início da moagem e que durante o curso da moagem o sexteto é substituído pelo singleto. Os espectros mostram que a partir de 4 h de moagem o sexteto desaparece, permanecendo somente o singleto paramagnético (linha azul) associado a fase austenítica FeMnSi, ou seja, a moagem mecânica introduziu a transformação de fase desejada, confirmando os resultados observados na difração de raio-X. A fase autentica é estável até pelo menos 10 h de moagem. As amostras com 4 h e 10 h de moagem possuem deslocamento isomérico 0 mm/s e largura de linha de 0,64 mm/s e 0,57 mm/s, respectivamente.

Figura 4.2: Espectros Mössbauer das amostras FeMnSi em pó.

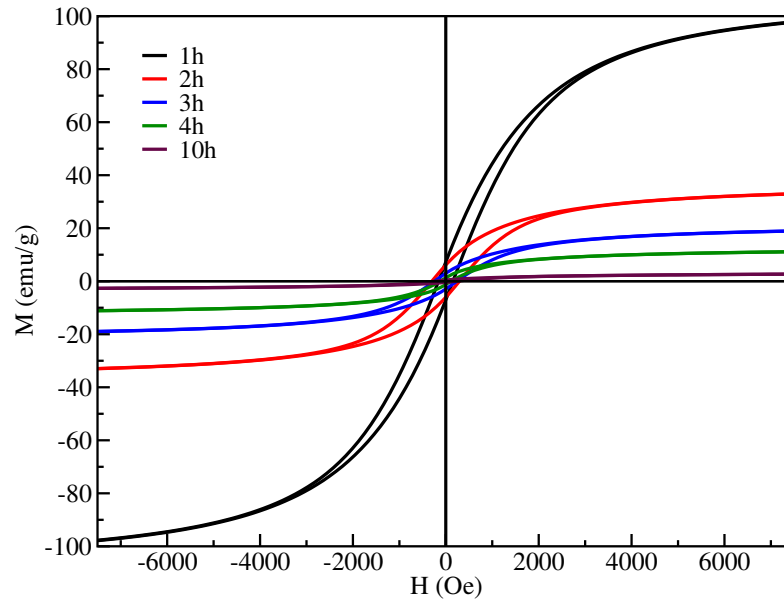


Fonte: Autor.

4.1.3 Magnetometria de amostra vibrante

A figura 4.3 apresenta as curvas de magnetização das amostras com 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 10 h de moagem mecânica obtidas à temperatura ambiente. É possível observar que o aumento do tempo de moagem causa uma redução na magnetização de saturação. Além disso, percebe-se que o material atinge a saturação magnética com valores cada vez menores de campo magnético. Esse resultado é consistente com a transição entre as fases α (ferromagnética) e γ (paramagnética) observado por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

A tabela 4.1 apresenta os valores de magnetização remanescente (M_R), de saturação (M_S) e campo coercivo (H_C) para essas amostras. Observa-se que com o aumento no tempo de moagem ocorre um crescimento nos valores de H_C e uma diminuição nos valores de M_R e M_S , exceto para amostra com 4 h de moagem que apresenta menor valor de H_S .

Figura 4.3: Curvas de magnetização das amostras FeMnSi em pó.

Fonte: Autor.

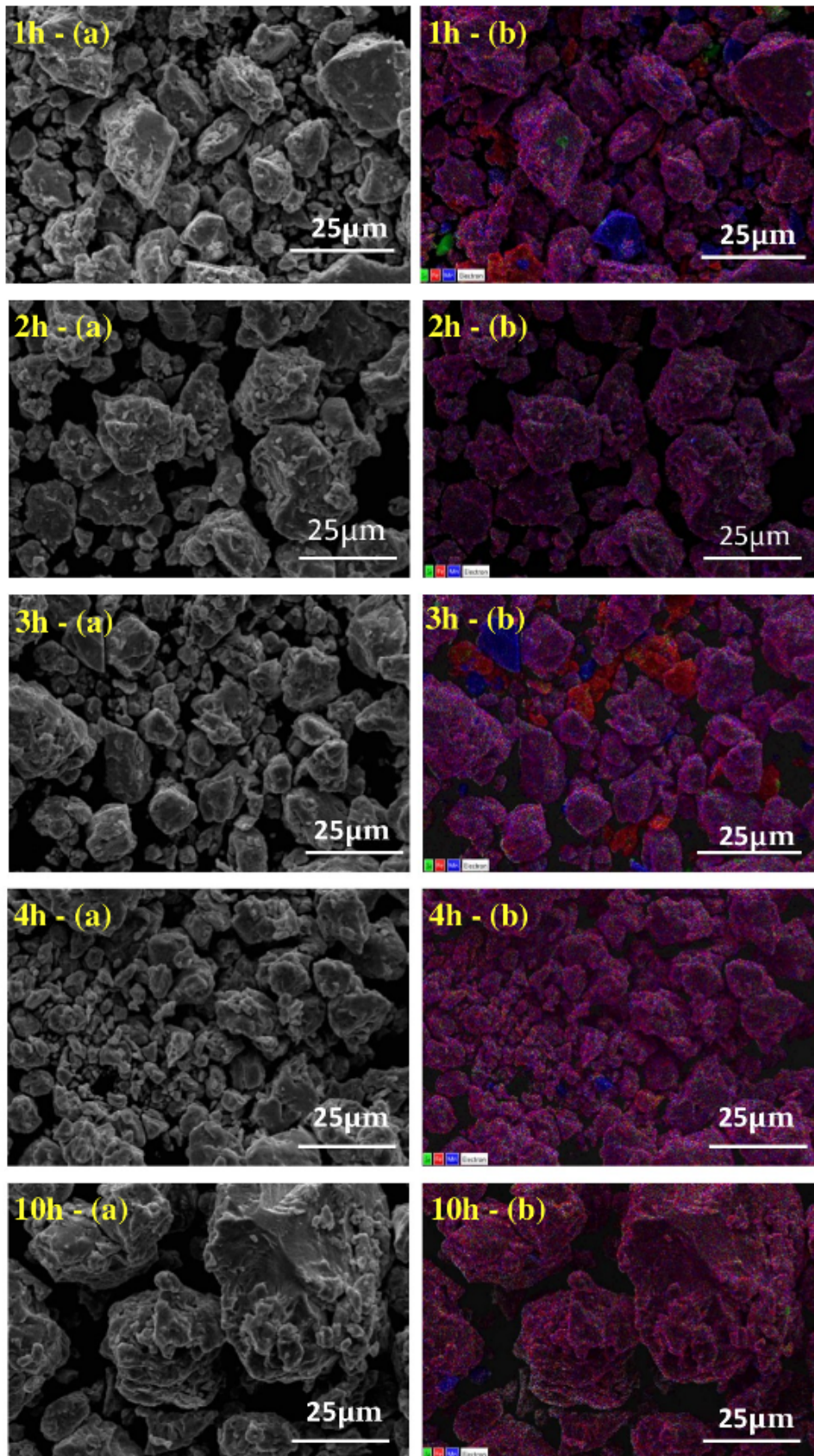
Tabela 4.1: Parâmetros magnéticos das amostras FeMnSi em pó.

Amostra	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	M_s (emu/g)
1 h	150	7.5	90
2 h	285	5.8	28
3 h	235	3.2	15
4 h	104	1.3	10
10 h	220	0.1	2.0

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A figura 4.4 apresenta micrografias das amostras obtidas por MEV com os respectivos mapas de cores obtidos com auxílio do EDS, enquanto a figura 4.5 apresenta as distribuições de tamanho de partícula obtidas com o auxílio do software de tratamento de imagem ImageJ. Os mapas de cores da figura 4.4 sugerem que durante a moagem os átomos se difundem formando uma única fase confirmando os resultados observados pela difração de raio-X e espectroscopia Mössbauer.

Figura 4.4: Micrografias de MEV das amostras FeMnSi em pó.



Fonte: Autor.

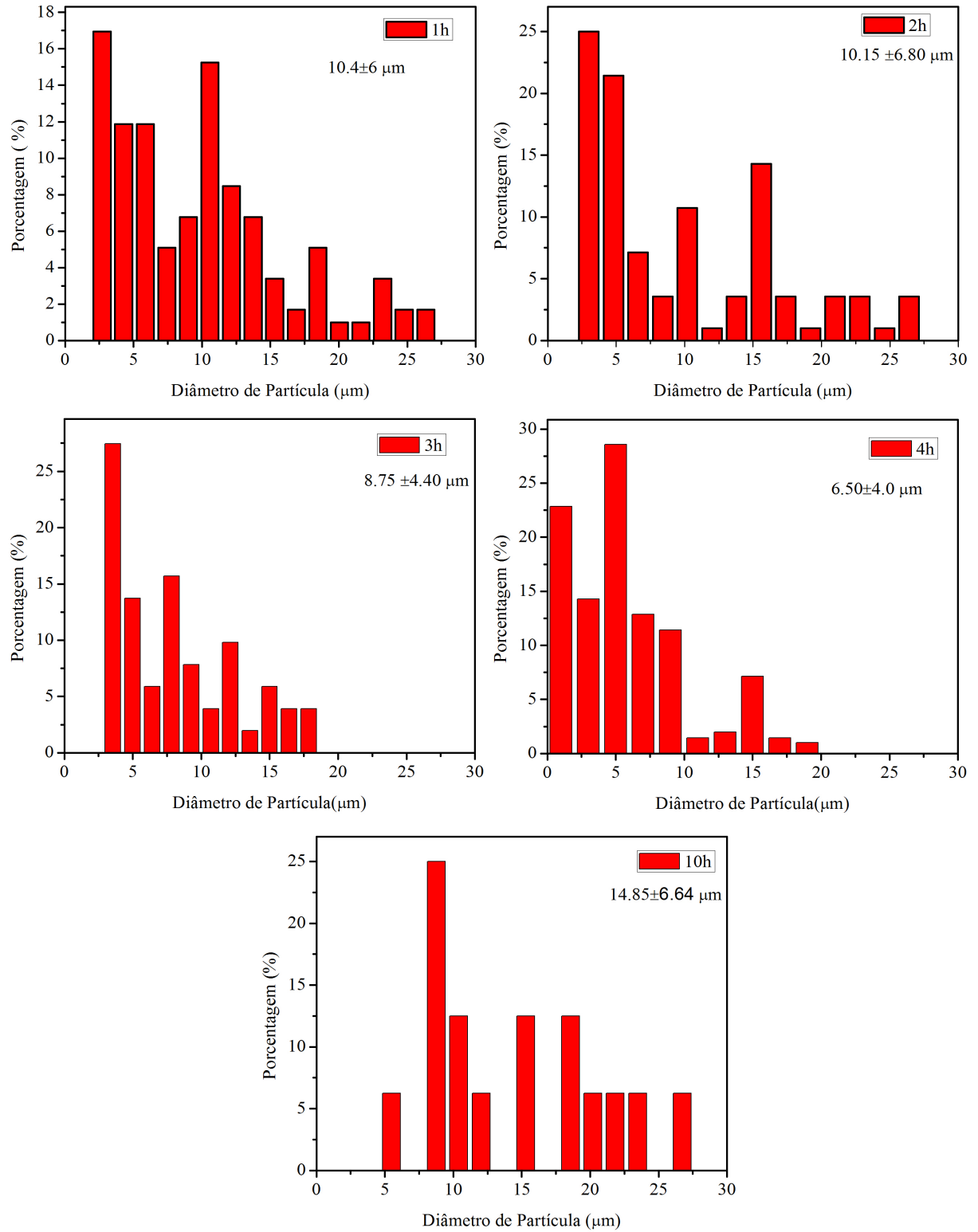
Os resultados de MEV mostram que as amostras são não homogêneas com tamanho de partícula variando entre $3 \mu\text{m}$ e $27 \mu\text{m}$. Em função do tempo de moagem, é possível observar um decréscimo no tamanho médio da partícula de $10,4 \pm 6,0 \mu\text{m}$ para $6,5 \pm 4,0 \mu\text{m}$ entre 1 h e 4 h de moagem, seguido de um aumento para $14,9 \pm 6,6 \mu\text{m}$ para a amostra com 10h de moagem. Zhang et al. (2013) [11] estudaram o efeito do tempo de moagem mecânica na distribuição de tamanho de partícula para a liga Fe-Mn-Si com diferentes composições químicas. Eles observaram uma diminuição no tamanho de partícula durante os estágios iniciais de moagem. Contudo, partículas de tamanhos maiores foram observadas após longos períodos de moagem em relação aquelas obtidas inicialmente. Segundo os autores do trabalho esse aumento do tamanho médio das partículas é o resultado da aglomeração de pequenas partículas durante o processo de moagem.

4.1.5 *Granulometria*

A distribuição granulométrica obtida a partir do espalhamento dinâmico de luz para as amostras produzidas a 500 rpm como função do tempo de moagem é apresentada na figura 4.6. Para cada amostra foram feitas três medidas representadas pelas curvas em vermelho, azul e preto. Cada curva representa a distribuição do diâmetro das partículas analisadas. É possível observar distribuições multimodais de tamanho de partícula em todos os tempos de moagem, exceto para a amostra moída por 10 h, para a qual uma distribuição unimodal foi observada. As distribuições multimodais sugerem uma inhomogeneidade no tamanho das partículas. Por exemplo, na amostra moída por 1 h há partículas cujos diâmetros variam de $0,3 \mu\text{m}$ a $1,0 \mu\text{m}$. Comportamento similar foi observado para os demais tempos de moagem, com a exceção da amostra moída durante o tempo 10 h.

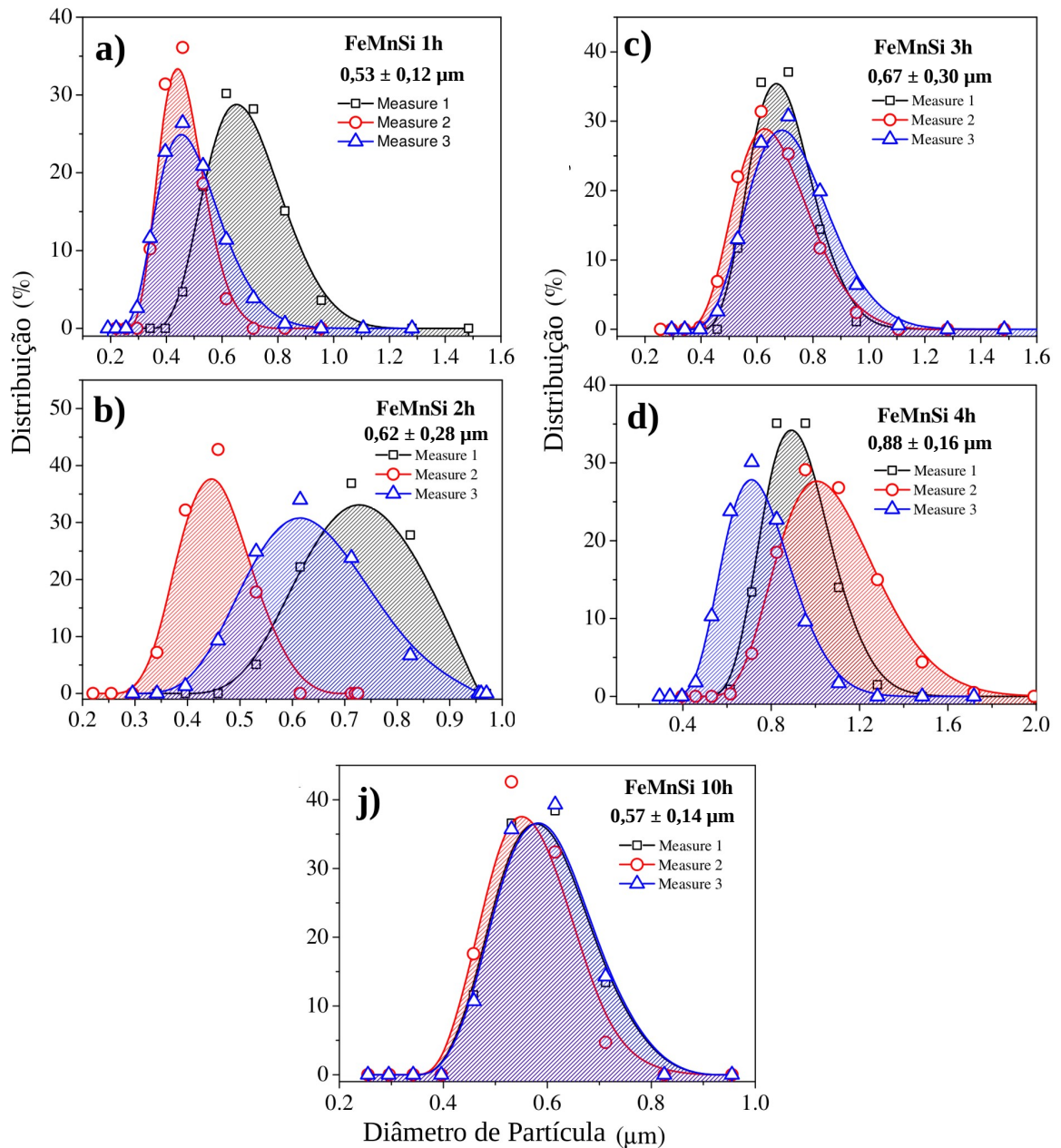
O tamanho médio de partícula foi calculado para cada amostra e está mostrado na figura. Pode-se observar um aumento monotônico no tamanho médio de partícula da amostra com 1 h de moagem de $0,53 \pm 0,12 \mu\text{m}$ para $0,88 \pm 0,16 \mu\text{m}$ após 4h de moagem, seguido de um decréscimo (também monotônico) para $0,57 \pm 0,14 \mu\text{m}$ após a moagem de 10 h. Esse resultado confirma uma inhomogeneidade no tamanho das partículas, conforme observado nos resultados obtidos através do MEV.

Figura 4.5: Distribuição do tamanho de partícula das amostras FeMnSi em pó.



Fonte: Autor.

Figura 4.6: Granulometria das amostras FeMnSi em pó.



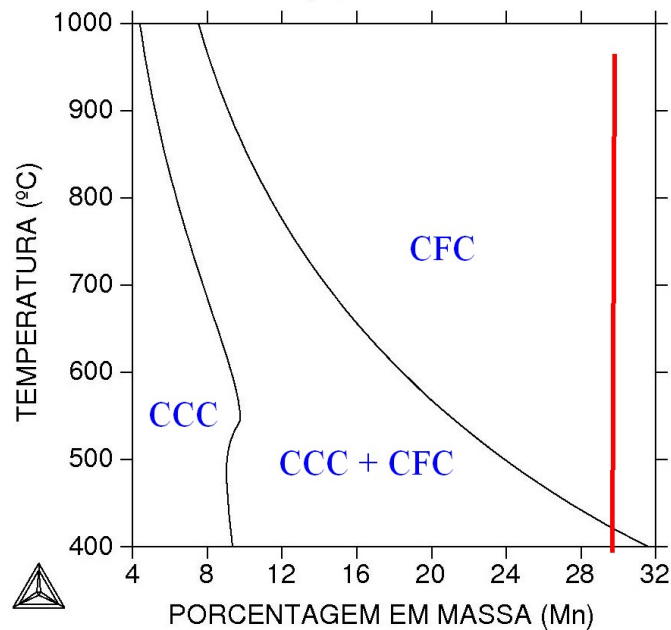
É importante ressaltar que como cada técnica utiliza princípios físicos diferentes, os valores absolutos de tamanho de partícula obtidos através das análises das micrografias de MEV são sistematicamente maiores que os obtidos por granulometria. Na granulometria a análise é feita sobre uma população de partículas dispersas em uma solução, facilitando a separação entre elas, ou seja, é possível medir população com diversos tamanho de partícula. Já no MEV a análise é realizada sobre um número maior de partículas aglomeradas. Diferentemente da granulometria, no MEV não há solução para dispersar os aglomerados, fazendo com que as partículas se aglomerem com maior facilidade e em maior número.

4.2 Tratamento térmico dos pós

Como no processo de produção da liga FeMnSi não houve modificação relevante entre as amostras com 4 h e 10 h de moagem, para o tratamento térmico optou-se pela amostra moída por 4 h, já que utiliza uma menor quantidade de energia para formação da liga. A amostra com 4 h de moagem foi submetida a tratamento térmico com temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 1 h com o objetivo de estudar a influência da temperatura no ordenamento e na homogeneização da amostra e seus impactos no efeito de recuperação de forma.

4.2.1 Diagrama de equilíbrio

O diagrama de equilíbrio da liga FeMnSi obtido usando o software ThermoCalc pode ser visto na figura 4.7. É possível observar a presença de duas fases (CFC e CCC) na temperatura de 400 °C. Acima de 500 °C há somente a fase CFC. A linha vermelha no gráfico representa a porcentagem de manganês do material em estudo (30%).

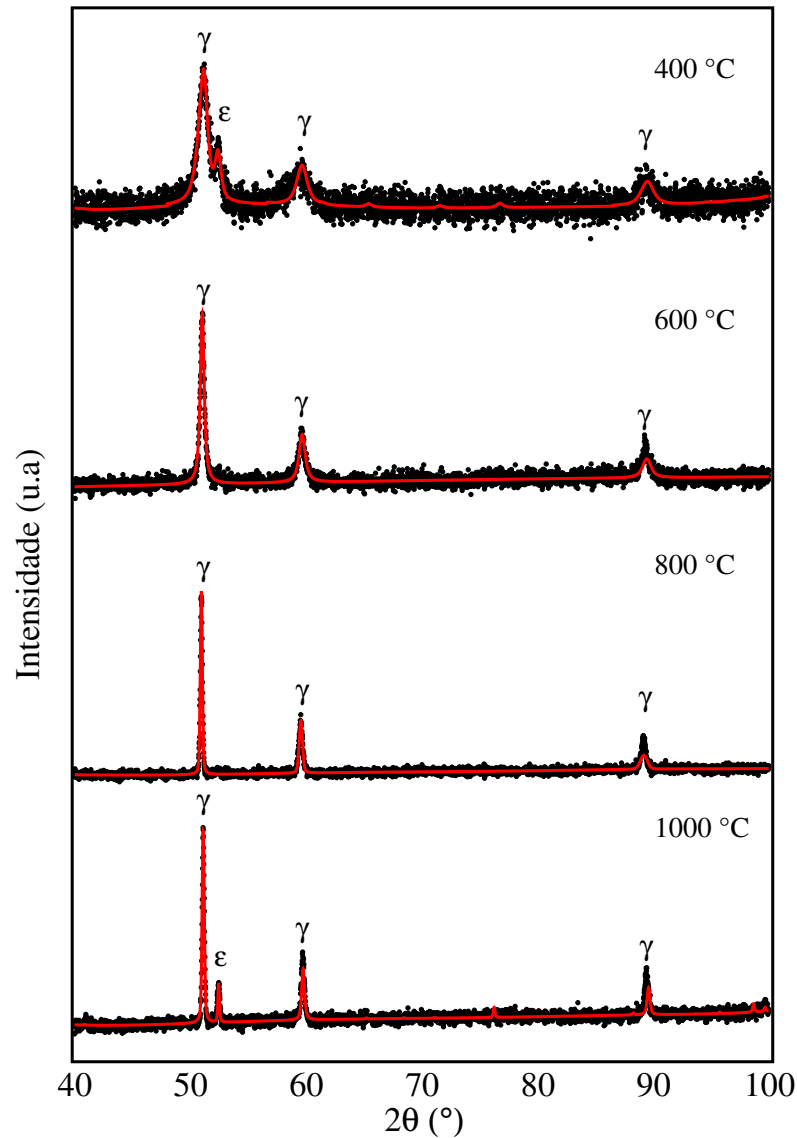
Figura 4.7: Diagrama de equilíbrio da liga FeMnSi.

Fonte: Autor.

4.2.2 Difração de raios-X após tratamento térmico

A figura 4.8 mostra os difratogramas das amostras tratadas termicamente a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C por 1 h. Além da fase γ com estrutura CFC que já existia na amostra original, é possível observar pequenas quantidades da fase ε com estrutura HCP em algumas amostras. O parâmetro de rede da fase γ de todas as amostras tratadas termicamente se mantém em torno de 3,6 Å, consistente com o valor obtido para a amostra original. Já o tamanho médio de cristalito da fase γ sofreu um aumento consistente dos 6 Å da amostra original para 8 Å 17 Å 32 Å e 33 Å para as amostras tratadas a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C, respectivamente. Em razão da pequena fração de fase ε com estrutura HCP, não foi possível obter os seus valores de parâmetro de rede e tamanho médio de cristalito, mas é razoável supor que estes sejam comparáveis aos obtidos para a fase γ .

Figura 4.8: Difratogramas de raios-X das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.



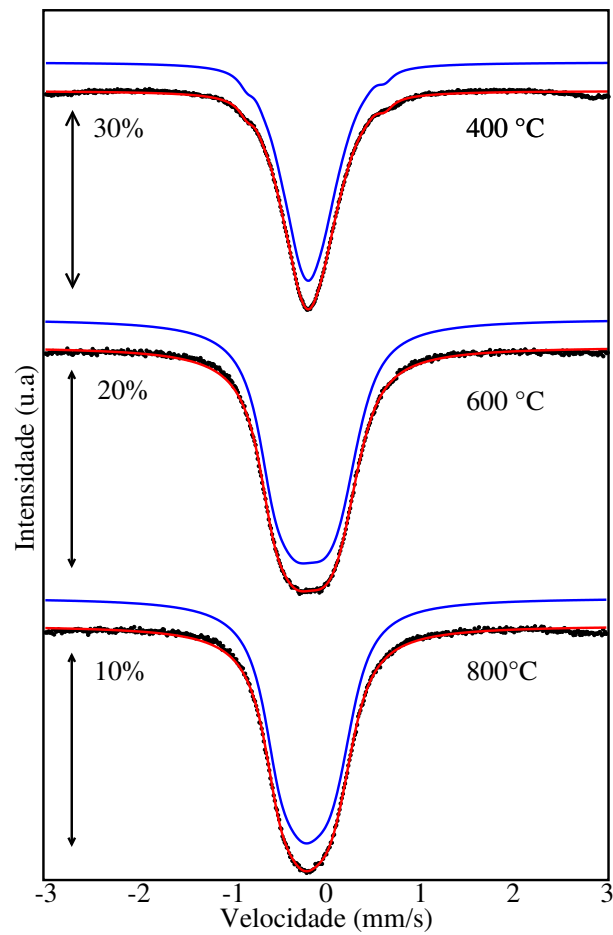
Fonte: Autor.

4.2.3 Espectroscopia Mössbauer após tratamento térmico

Os espectros Mössbauer das amostras tratadas termicamente a 400 °C, 600 °C e 800 °C mostrados na figura 4.9 apresentam somente uma linha de ressonância. Porém, a presença da fase ϵ observado por difração de raios-X provocou o aparecimento de outra contribuição paramagnético que se junta ao singlete paramagnético original atribuído à fase γ , causando um aumento da largura de linha dos singletos. Enquanto o espectro Mössbauer da amostra original foi ajustado por um singlete cristalino com largura de linha relativamente pequena, os singletos das espectros das amostras tratadas a 400 °C, 600 °C e 800 °C foram

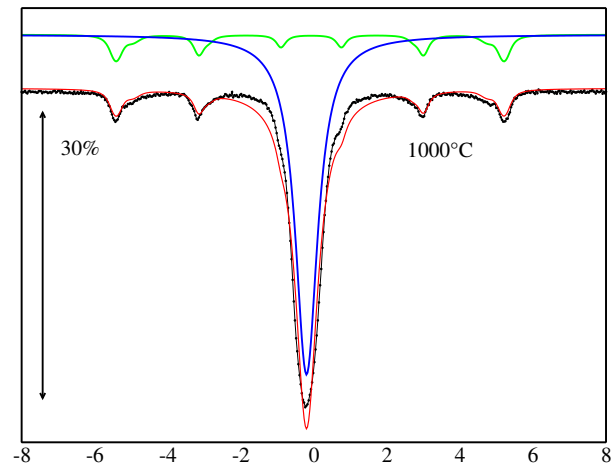
ajustados com distribuições de deslocamento isomérico. O espectro Mössbauer da amostra tratada a 1000 °C está mostrado na figura 4.10 e apresenta um sexteto ferromagnético atribuído à uma pequena quantidade de fase α' não detectada pela difração de raios-X.

Figura 4.9: Espectros Mössbauer das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico a 400 °C, 600 °C e 800 °C.



Fonte: Autor.

Figura 4.10: Espectro Mössbauer da amostra FeMnSi em pó após tratamento térmico a 1000 °C.

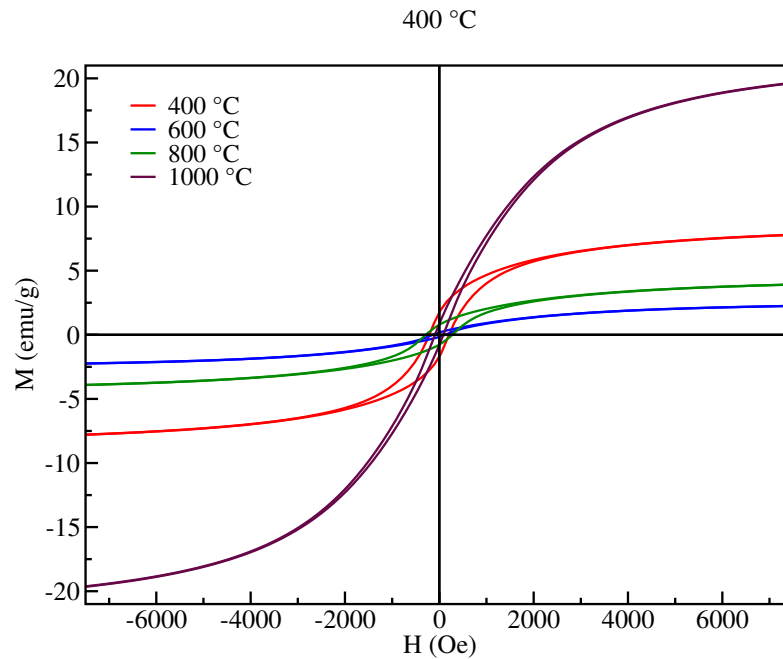


Fonte: Autor.

4.3 Magnetometria de amostra vibrante após tratamento térmico

As curvas de magnetização para as amostras após tratamento térmico são apresentadas na figura 4.11. Os valores de magnetização de saturação obtidos para as amostras tratadas a 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C foram, respectivamente, 7 emu/g, 1 emu/g, 3 emu/g e 17 emu/g. É possível observar que as amostras tratadas a 400 °C, 600 °C e 800 °C apresentam uma redução na magnetização de saturação com relação aos 10 emu/g observados na amostra original. Já a amostra tratada a 1000 °C apresenta maior magnetização de saturação quando comparada à amostra original o que pode ser explicado pela presença de uma pequena quantidade de fase α' ferromagnética como observado por espectroscopia Mössbauer.

Figura 4.11: Curvas de magnetização das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.

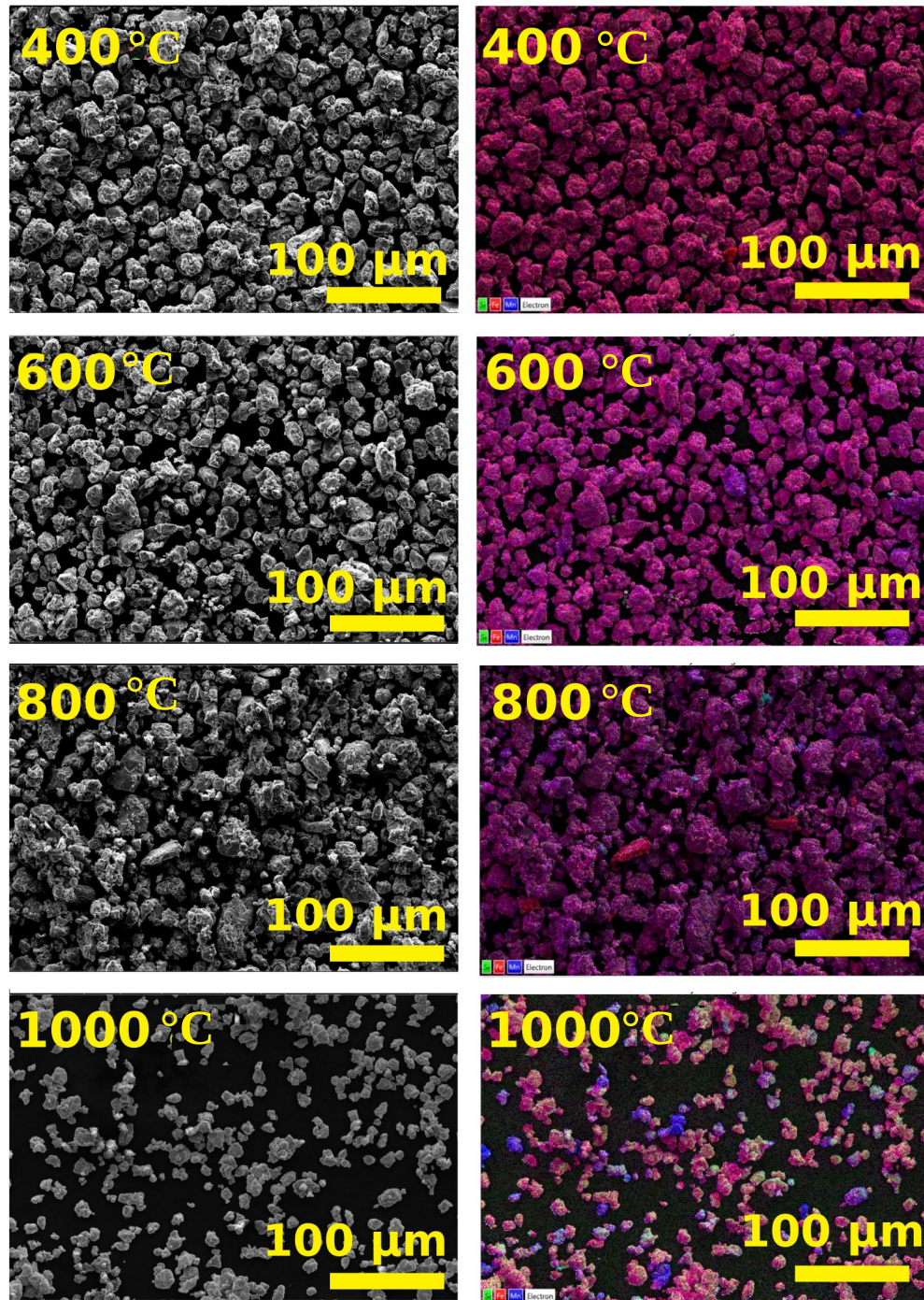


4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura após tratamento térmico

A figura 4.12 mostra as micrografias das amostras obtidas por MEV com os respectivos mapas de cores obtidos com auxílio do EDS, enquanto a figura 4.5 mostra as distribuições de tamanho de partícula. Assim como as amostras sem tratamento térmico, os mapas de cores da figura 4.4 sugerem que mesmo após o tratamento térmico em diferentes temperaturas as amostras apresentam átomos difundidos formando uma única fase.

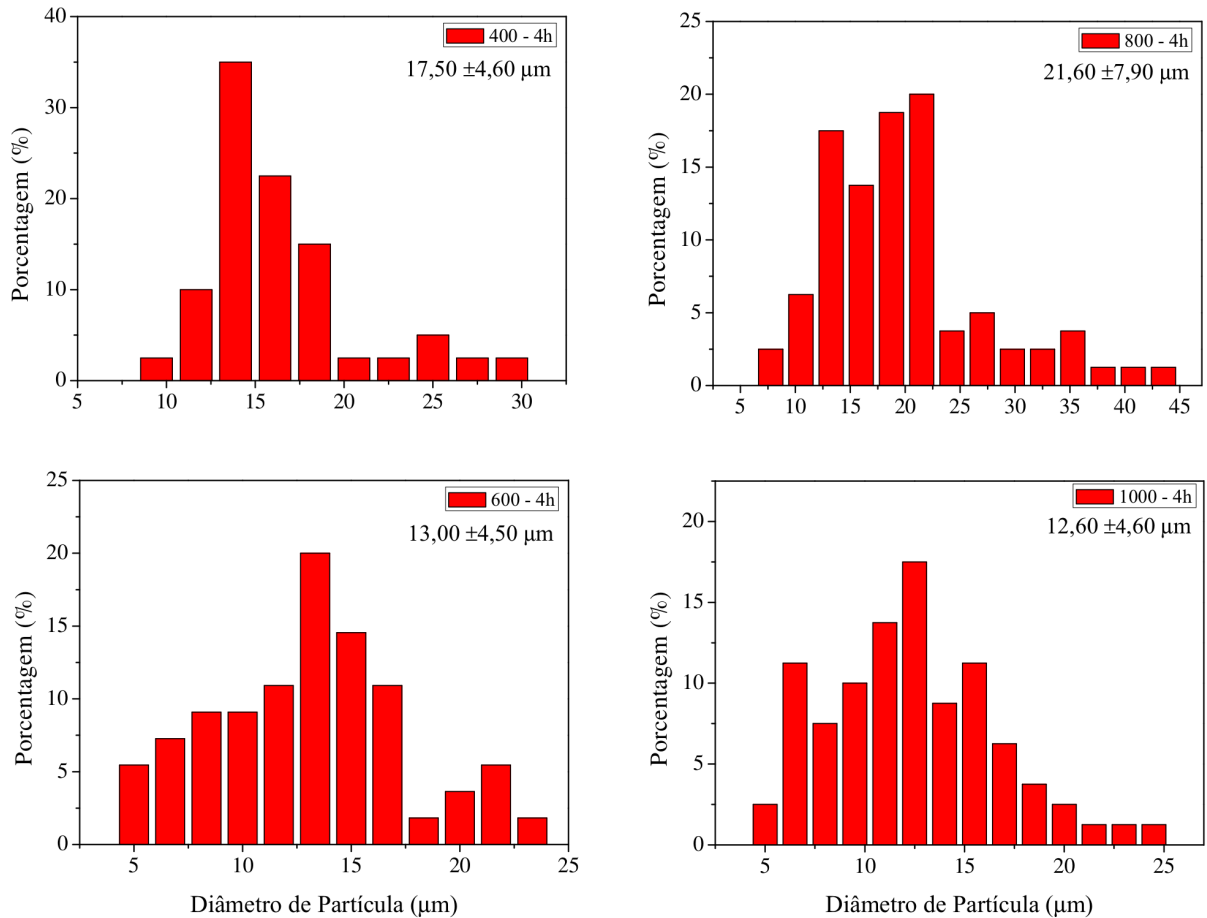
Os resultados de MEV mostram que as amostras são não homogêneas com tamanho de partícula variando entre 5 μm e 45 μm . Em função da temperatura, é possível observar um decréscimo no tamanho médio da partícula de $17,5 \pm 4,6 \mu\text{m}$ para $12,0 \pm 4,6 \mu\text{m}$ entre as amostras com 400 °C e 1000 °C, exceto a amostra tratada a 800 °C que apresenta um aumento para $21,6 \pm 7,9 \mu\text{m}$.

Figura 4.12: Micrografias de MEV das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.



Fonte: Autor.

Figura 4.13: Distribuição do tamanho de partícula das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.

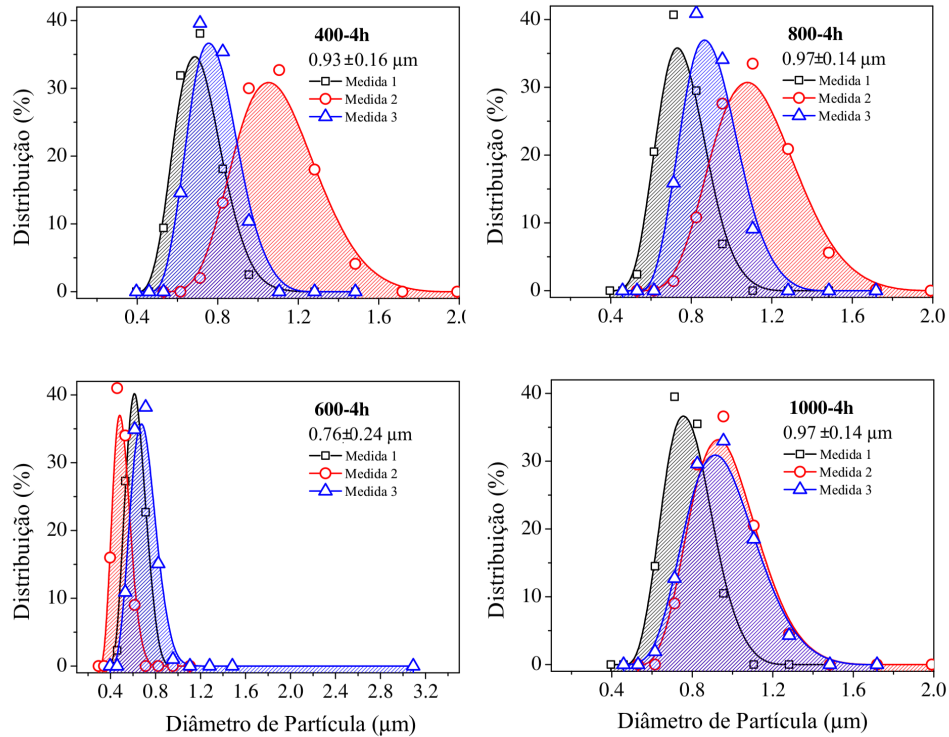


Fonte: Autor.

4.3.2 Granulometria após tratamento térmico

A distribuição granulométrica das partículas obtidas a partir do espalhamento dinâmico de luz para as amostras após tratamento térmico está representada na figura 4.14. Assim como as amostras sem tratamento térmico, para cada amostra foram feitas três medições, que são representadas pelas curvas em vermelho, azul e preto na figura 4.14. Cada curva representa a distribuição do diâmetro das partículas analisadas. É possível observar distribuições multimodais de tamanho de partícula em todas as temperaturas. As distribuições multimodais sugerem uma inhomogeneidade no tamanho das partículas. Por exemplo, na amostra tratada a 400 °C há partículas cujos diâmetros variam de 0,5 μm a 1,5 μm. Comportamento similar foi observado para os demais temperaturas, com a exceção da amostra tratada a 600 °C.

Figura 4.14: Granulometria das amostras FeMnSi em pó após tratamento térmico.



Fonte: Autor.

O tamanho médio de partícula foi calculado para cada amostra e está mostrado na figura. Pode-se observar um aumento monotônico no tamanho médio de partícula da amostra tratada a 400 °C de $0,93 \pm 0,16 \mu\text{m}$ para $0,97 \pm 0,14 \mu\text{m}$ para a amostra com tratamento térmico de 1000 °C, seguido de um decréscimo (também monotônico) para $0,76 \pm 0,24 \mu\text{m}$ após 600 °C. De maneira similar às amostras sem tratamento térmico esse resultado confirma uma inhomogeneidade no tamanho das partículas, conforme observado nos resultados obtidos através da MEV.

Mais uma vez percebe-se uma divergência nos resultados do tamanho médio de partícula calculado pela granulometria quando comparado com os resultados obtidos pelo MEV. Entretanto, como relatado anteriormente isso ocorre porque cada técnica utiliza princípios físicos diferentes. Os valores absolutos de tamanho de partícula obtidos através das análises das micrografias de MEV são sistematicamente maiores que os obtidos por granulometria.

4.4 Caracterização das amostras compactadas

Como mencionado no início desse trabalho, para produzir as peças com efeito memória de forma foi feita uma análise das amostras na forma de pó, moídas com diferentes tempo de moagem e das amostras moídas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Entretanto, observou-se que a partir 4h de moagem formou-se a liga FeMnSi austenita com estrutura CFC, enquanto as amostras com mesmo tempo de moagem tratadas termicamente formaram uma fase ε com estrutura HCP indesejável para a produção da peça com propriedade de memória de forma. Da série temporal obtida pela moagem mecânica de alta energia optou-se pela a amostra com 4h de moagem para produzir as peças, já que precisou de menos energia para a formação da liga FeMnSi com propriedades de memória de forma.

Para produzir as peças, a amostra em pó moída por 4 h foi compactada e sinterizada para produzir cilindros com altura de 11 mm e diâmetro de 8 mm. Os cilindros sinterizados foram submetidos a deformação por compressão e posterior tratamento térmico para recuperação de forma. Essas amostras serão chamadas no texto de sinterizada, deformada e recuperada. Vários cilindros foram produzidos e testados e todos demonstraram comportamento similar de forma que os resultados reportados a seguir são típicos para cada tipo de amostra sinterizada, deformada e recuperada.

4.4.1 Difração de raios-X

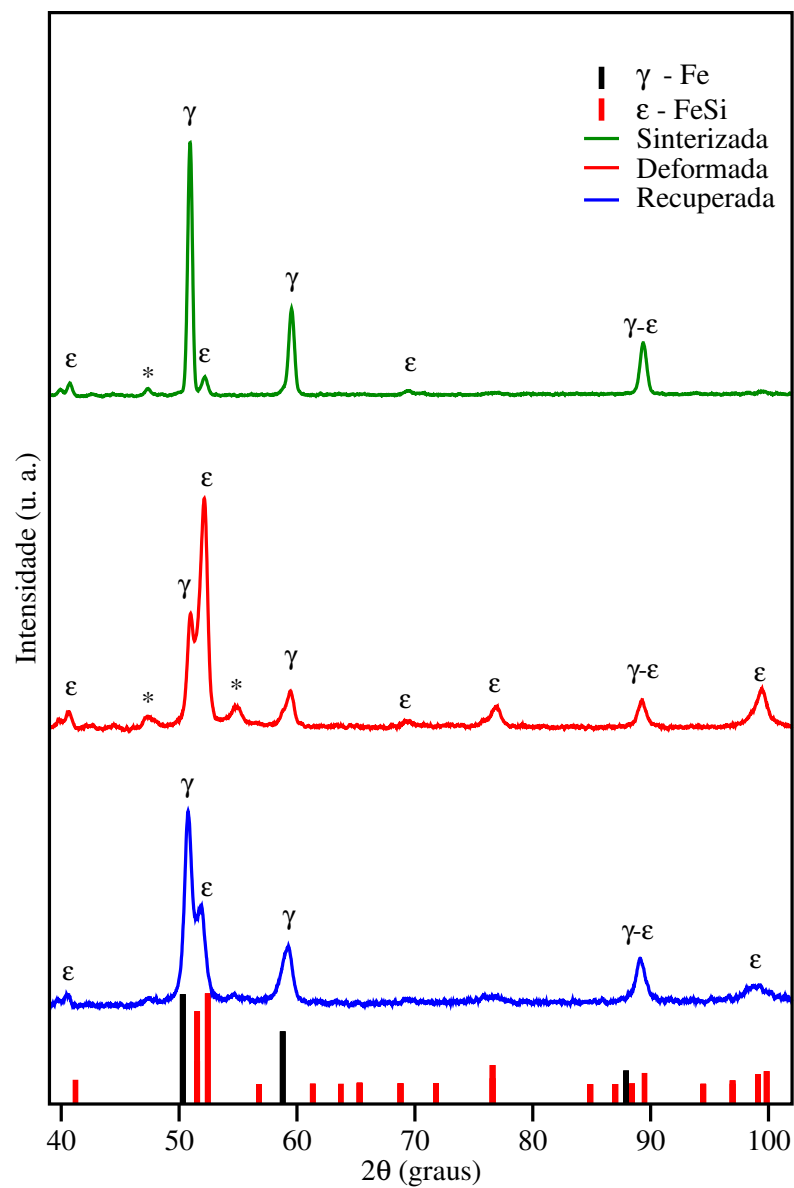
A figura 4.15 mostra os padrões de difração das amostras sinterizada, deformada e recuperada. As barras coloridas indicam as posições e intensidades relativas dos picos referentes às fases presentes nas amostras. O difratograma da amostra sinterizada mostra a presença da fase austenita γ com estrutura CFC, uma fase não identificada representada por * e a presença de uma pequena fração da fase martensita ε com estrutura HCP, sugerindo que o processo de compactação induziu a formação desta fase.

No difratograma da amostra deformada percebe-se que grande parte do volume da fase austenita γ foi transformado em martensita ε , indicando que essa transformação ocorreu durante a deformação, sugerindo que uma distorção da rede, defeitos e/ou discordâncias

foram introduzidos durante a deformação [46].

Para a amostra recuperada, observa-se que parte do volume da fase martensita ε foi transformada de volta em austenita γ , sugerindo que houve uma recuperação de fase. Entretanto, essa recuperação não foi total, uma vez que o volume da fase ε na amostra recuperada é maior do que o volume observado na amostra sinterizada.

Figura 4.15: Difração de raios-X das amostras sinterizada, deformada e recuperada.

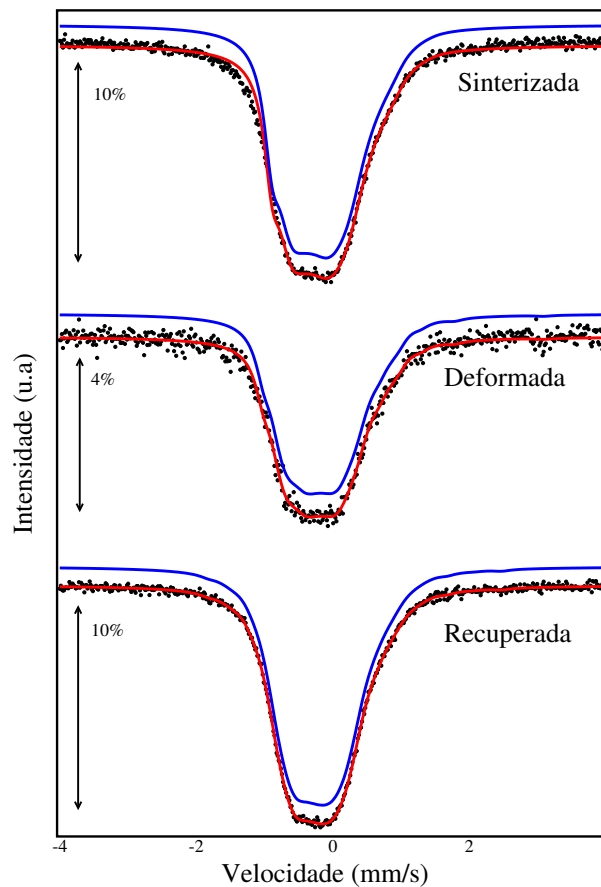


Fonte: Autor.

4.4.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras sinterizada, deformada e recuperada são mostrados na figura 4.16. É possível observar que os espectros apresentam somente uma linha de ressonância, sugerindo que os átomos de Fe se encontram em ambiente paramagnético. O melhor ajuste para os espectros foi obtido com distribuições de deslocamento isomérico, indicando a presença de mais de um ambiente de ferro nas amostras, o que é consistente com os resultados de difração de raios-X que mostraram a presença de fases γ e ε em todas as amostras. Como observado na literatura [65–67], as fases γ e ε apresentam caráter paramagnético.

Figura 4.16: Espectros Mössbauer das amostras sinterizada, deformada e recuperada.



Fonte: Autor.

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

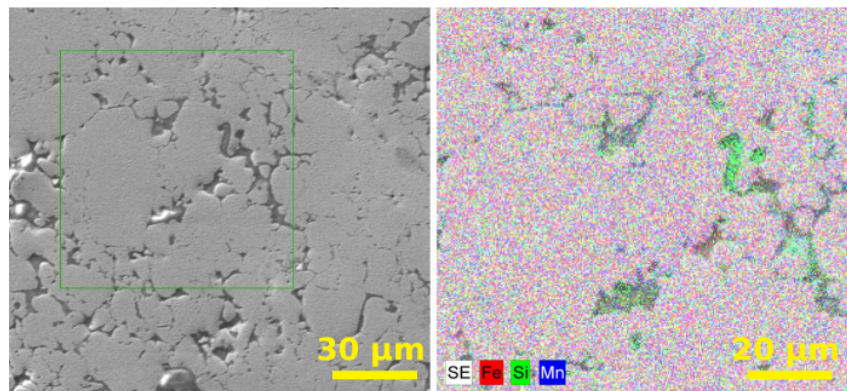
A figura 4.17 apresenta as micrografias de MEV e os respectivos mapas de EDS para as amostras sinterizada, deformada e recuperada. As análises de EDS foram realizadas na região limitada em verde nas micrografias. É possível observar a presença de poros em todas as amostras, os quais são proveniente do processo de fabricação do material. Entretanto, a densidade de poros aumentou após o ensaio de deformação como pode ser visto na figura 4.17b. As regiões porosas foram reduzidas após tratamento térmico para recuperação de forma, como pode ser visto na figura 4.17c. Com base nos mapas de EDS foi observado que os poros são ricos em Si, em comparação com as demais regiões investigadas. Além do mais, pequenas ilhas ricas em Fe também foram encontradas.

4.4.4 Dureza Rockwell B

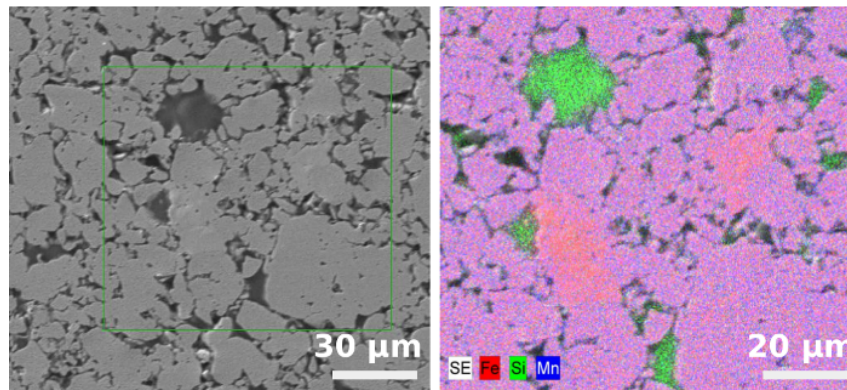
A análise da dureza da amostra sinterizada, deformada e recuperada pode ser observada na figura 4.18. O gráfico ilustra o comportamento da dureza medido em cinco pontos diferentes na área circular das amostras, respeitando parâmetros estipulados pela norma ASTM E18. O valor de dureza da amostra sinterizada é ligeiramente maior quando comparado ao da amostra deformada. Essa pequena diferença está associada a uma maior quantidade e tamanho de poros existente na amostra deformada como observado nas imagens de MEV e EDS. A amostra recuperada apresenta um pequeno aumento no perfil de dureza em relação à amostra deformada e uma leve diminuição da dureza quando comparada à amostra sinterizada. Este resultado também está associado ao fato que a amostra recuperada possui menor porosidade que a amostra deformada e é um pouco mais porosa que a amostra sinterizada conforme os resultados apresentados nas imagens de MEV e EDS.

Figura 4.17: Micrografias de MEV das amostras sinterizada, deformada e recuperada.

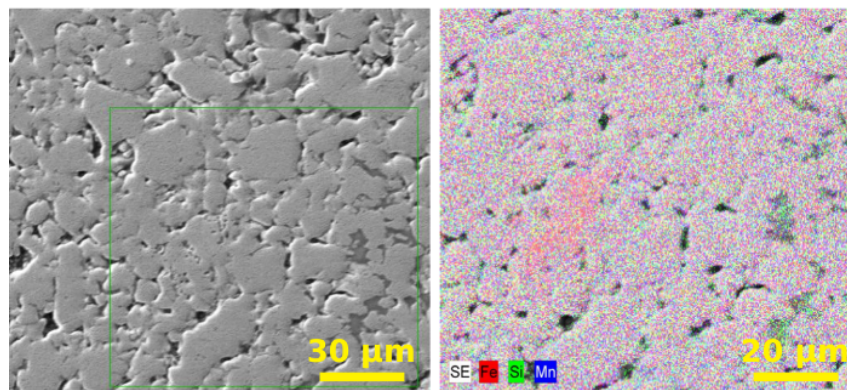
a) sinterizada



b) deformada

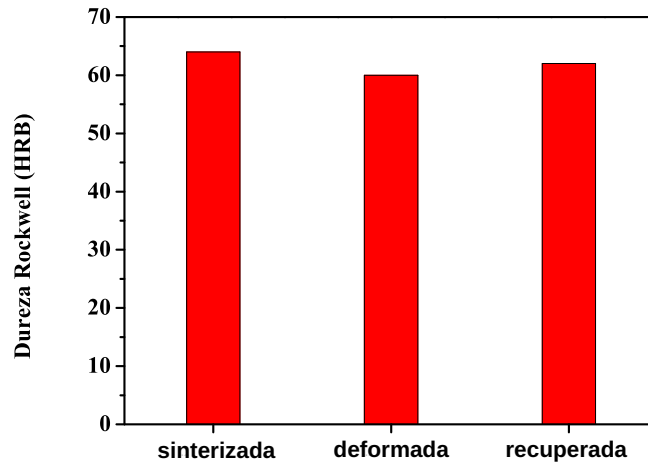


c) recuperada



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.18: Dureza Rockwell B das amostras sinterizada, deformada e recuperada.

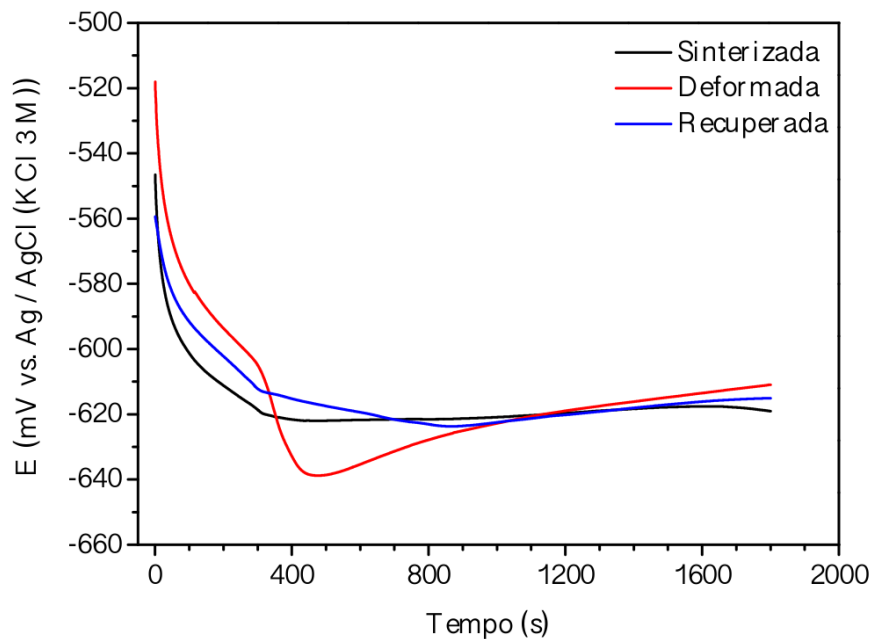


Fonte: Autor.

4.4.5 Corrosão

A figura 4.19 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto (OCP) das amostras sinterizada, deformada e recuperada com o tempo de imersão nas soluções de NaCl 0,1 M a 25 °C. Observa-se que o potencial se desloca rapidamente para valores mais negativos nos primeiros minutos de imersão para todas as amostras, indicando uma maior influência das reações de oxidação. Em um intervalo de tempo maior de imersão há uma tendência de estabilização do valor de OCP, indicando que as reações de oxidação e redução ocorrem em velocidades próximas, com variação de potencial com o tempo tendendo a zero. As três amostras se comportam de forma semelhante, com potencial de corrosão em torno de $-620 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$. Uma pequena diferença ocorre para a amostra deformada, na qual se pode observar dois patamares de queda brusca de potencial em relação às amostras sinterizada e recuperada. Este comportamento pode estar associado a uma maior fração de fase martensita ε devido ao processo de compactação e/ou a densidade de poros na amostra.

Figura 4.19: Potencial de circuito aberto das amostras sinterizada, deformada e recuperada.



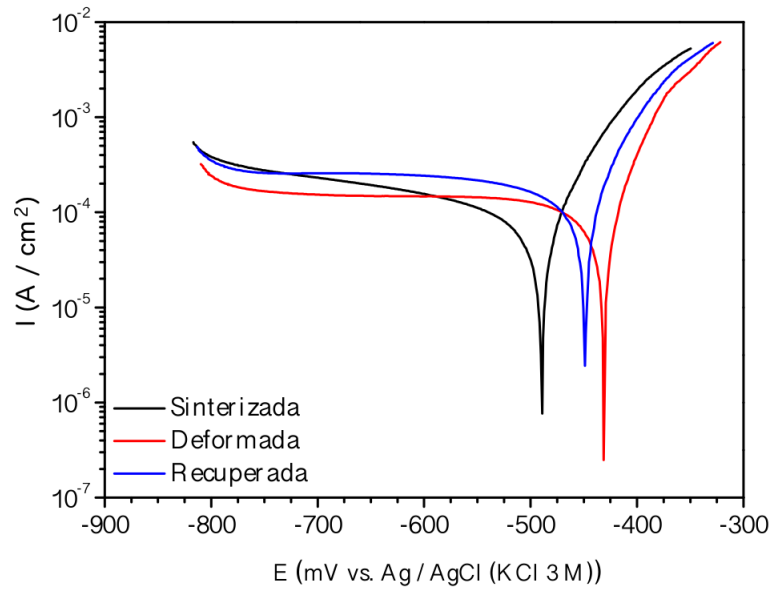
Fonte: Autor.

A figura 4.20 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sinterizada, deformada e recuperada. As curvas apresentam um comportamento ativo na região anódica para todas as amostras, que é indicativo de corrosão generalizada. Os valores médio de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão estão resumidos na tabela 4.2. Estes valores foram determinados pelos declives de Tafel obtidos através do ajuste linear das curvas de polarização na região de ± 100 mV_{Ag/AgCl} em torno do OCP.

Os dados da tabela 4.2 revelam que a amostra deformada exibe maior E_{corr} e menor I_{corr} . A amostra sinterizada apresenta comportamento mais ativo com menor E_{corr} . Já a amostra recuperada exibe comportamento intermediário entre as demais condições estudadas. O melhor desempenho à corrosão da amostra deformada pode está associado à presença de martensita ε . Neste caso a presença de martensita ε possui um efeito benéfico sobre a corrosão generalizada. Charfi et al. (2009) [68] e Dehestani et al. (2017) [69] também mostraram que as propriedades eletroquímicas da martensita ε melhoram a resistência à corrosão generalizada. A martensita ε apresenta uma maior resistividade

elétrica que a austenita γ em ligas de memória de forma à base de Fe [27, 68–70], que pode explicar essa melhora na resistência à corrosão da amostra deformada.

Figura 4.20: Curva de polarização potenciodinâmica das amostras sinterizada, deformada e recuperada.



Fonte: Autor.

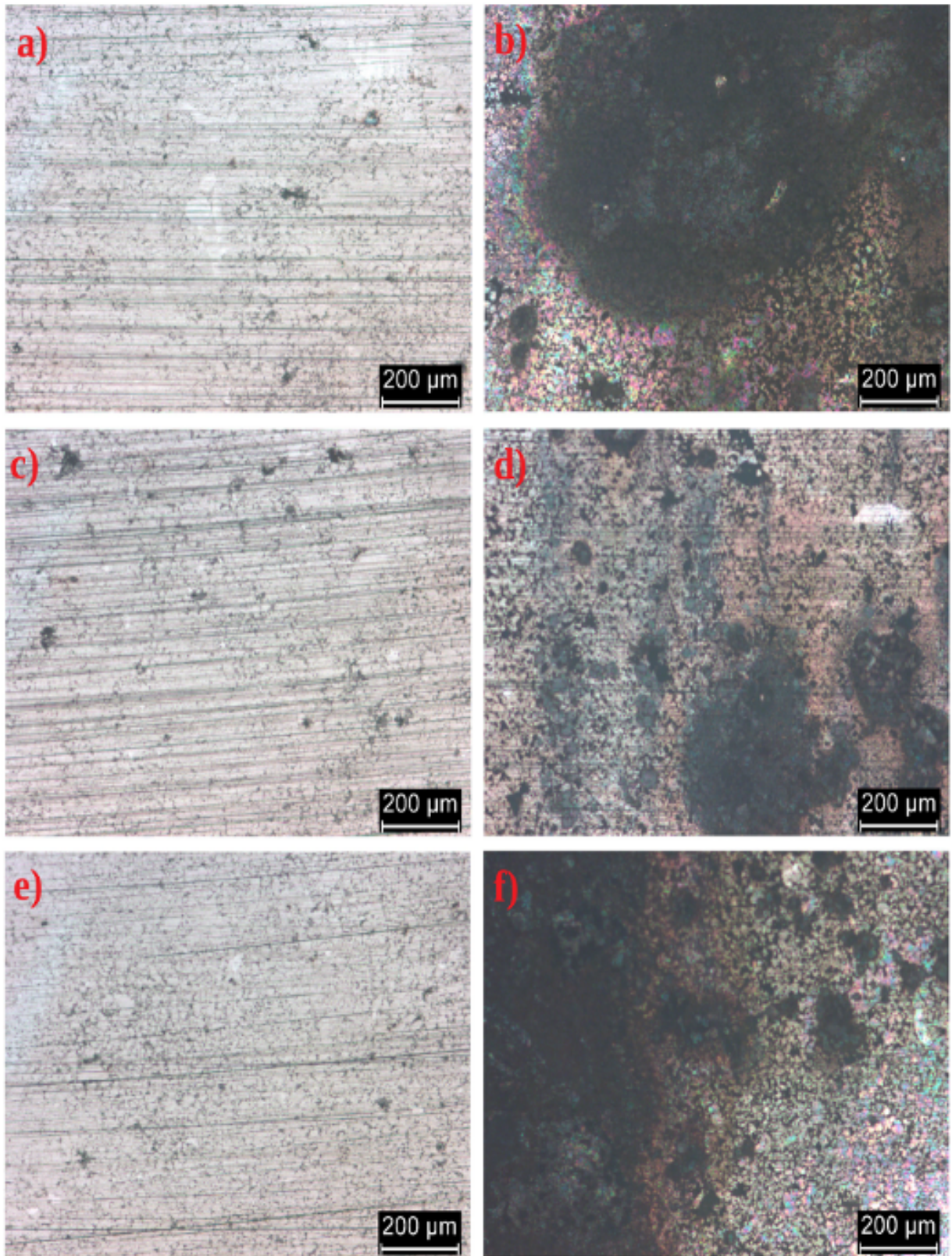
Tabela 4.2: Valores médios de potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão.

Amostra	E_{corr} (mV _{Ag/AgCl})	I_{corr} (mA/cm ⁻²)
Sinterizada	-482,8±2,5	0,11±0,02
Deformada	-427,7±2,1	0,07±0,01
Recuperada	-446,3±1,1	0,16±0,01

Fonte: Autor.

A figura 4.21 apresenta micrografias óticas das três amostras obtida antes e após o ensaio de polarização. Pela análise visual dessas imagens, sugere-se que ocorre o processo de corrosão generalizada para todas as amostras. As áreas escuras nas imagens antes do ensaio de polarização estão associadas a porosidade das amostras.

Figura 4.21: Microscopia ótica das amostras sinterizada, deformada e recuperada antes e depois do ensaio de corrosão.

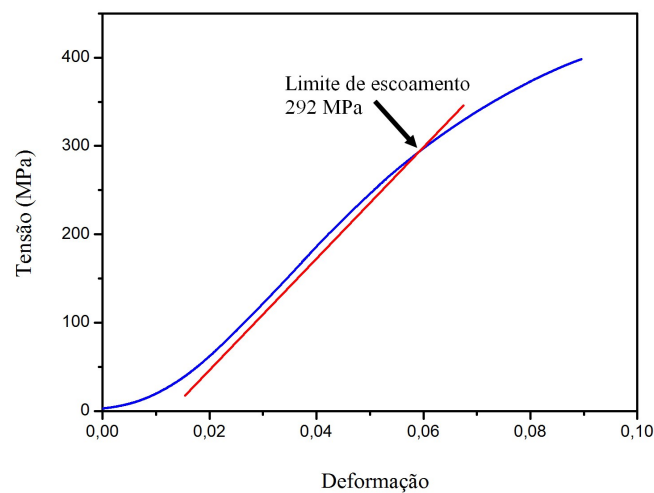


Fonte: Autor.

4.4.6 Deformação e recuperação de forma

A figura 4.22 mostra a curva tensão-deformação obtida durante o processo de deformação da amostra sinterizada onde é possível observar duas regiões distintas. A primeira região da curva é referente à deformação elástica da amostra e sugere um pequeno módulo de elasticidade para o material nesta condição devido a pequena inclinação da curva nessa região. A segunda região é referente a deformação plástica da amostra que inicia-se a partir do limite de escoamento. A linha reta vermelha representa a parte linear da curva tensão-deformação deslocada 0,002 de sua posição original. A coordenada Y do ponto de interseção da reta com o gráfico representa o limite de escoamento (292 MPa). A curva tensão-deformação mostra que há uma transformação martensítica induzida por deformação na região plástica [46].

Figura 4.22: Curva tensão-deformação da amostra sinterizada.



Fonte: Autor.

Após submeter a amostra sinterizada a ensaio de compressão e a tratamento térmico a 600 °C durante 1 h, foi observado uma recuperação elástica de 5,3% após retirada da carga compressiva e uma recuperação plástica, associada à transformação $\varepsilon - \gamma$, de 0,9% após o tratamento térmico, totalizando uma recuperação total de 6,2%. Esta recuperação deu-se

sem ciclo de treinamento. Esses resultados fornecem evidências de que o efeito de memória de forma ocorre tanto após o alívio mecânico, bem como após o tratamento térmico. A recuperação de forma em torno de 0,9% após o tratamento térmico obtido neste estudo é consistente com resultados já reportados para as ligas FeMnSi com composição química similar, nas quais foram obtidas 1,1% [1] e 1,3% [46] de recuperação após vários ciclos de treinamento.

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

As amostras em pó de Fe-30Mn-6Si foram sintetizadas por moagem mecânica de alta energia com velocidades de rotação de 500 rpm com tempo de 1 h a 10 h de moagem. Análises por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer mostraram a formação de uma fase austenita γ nanoestruturada com estrutura CFC após 4 h de moagem. Essa fase se mostrou estável até 10 h de moagem. Análises de magnetização mostrou que o aumento do tempo de moagem causa uma redução na magnetização de saturação. Análises por MEV e granulometria mostraram vários aglomerados de partículas com tamanhos diversos na casa de micrômetros, sugerindo não homogeneidade das amostras.

A amostras em pó de Fe-30Mn-6Si sintetizada por moagem mecânica de alta energia com velocidades de rotação de 500 rpm com tempo 4 h de moagem foi submetida a tratamento térmico com temperaturas de 400 °C, 600 °C, 800 °C e 1000 °C. Análises por difração de raios-X mostrou a formação de uma fase austenita γ nanoestruturada com estrutura CFC e uma fase ε com estrutura HCP. Análise por espectroscopia Mössbauer mostrou a formação de uma fase austenita γ nanoestruturada com estrutura CFC para as amostras tratadas a 400 °C, 600 °C e 800 °C e a formação da fase austenita γ e ferrita α para a amostra tratada po 1000 °C. Análises de magnetização mostrou que as amostras tratadas a 400 °C, 600 °C e 800 °C apresentam uma redução na magnetização de saturação com relação aos 10 emu/g observados na amostra original, enquanto a amostra tratada a 1000 °C apresentou maior magnetização de saturação quando comparada a amostra original. Análises por MEV e granulometria mostraram vários aglomerados de partículas com tamanhos diversos na casa de micrômetros, sugerindo não homogeneidade das amostras.

As amostras em forma de pó produzidas após 4 h de moagem foram compactadas e sinterizadas para produzir cilindros sólidos. Os cilindros sinterizados foram deformados

por ensaios de compressão e posteriormente submetidos a tratamento térmico para recuperação de forma. Resultados de difração de raios-X mostraram a formação de martensita ε na amostra deformada e reversão de parte desta martensita para austenita em razão do tratamento para recuperação de forma. As imagens de MEV e EDS das amostras na forma de cilindro revelaram presença de poros proveniente do processo de fabricação das amostras cilíndricas. Os valores de dureza obtidos estão relacionados com a porosidade das amostras. Ensaio de corrosão mostraram que a amostra deformada apresentou o melhor desempenho à corrosão, o que é atribuído à maior presença de martensita ε nesta amostra.

Através dos ensaios de deformação e recuperação de forma foi observado uma recuperação elástica de 5,3% após retirada da carga compressiva e uma recuperação plástica de 0,9% após o tratamento térmico, perfazendo uma recuperação total de 6,2%. Esta recuperação deu-se sem ciclo de treinamento. Estes resultados fornecem evidências de que o efeito de memória de forma ocorre tanto após o alívio mecânico, bem como após o tratamento térmico. O efeito de recuperação plástica está associado a transformação $\varepsilon - \gamma$ observada por difração de raios-X. A recuperação plástica em torno de 0,9% após o tratamento térmico obtido neste estudo é consistente com resultados reportados anteriormente para ligas FeMnSi com composição química similar.

Este trabalho é o ponto de partida para aprofundamento de estudos em ligas FeMnSi com efeito memória de forma. Algumas pontos ainda não explorados e que são deixados como sugestão para trabalhos futuros são:

- Determinar a menor temperatura de sinterização possível. Produzir peças com temperaturas de sinterização de 500 °C, 600 °C e 700 °C e analisar o efeito dessas temperaturas na resistência ao ensaio de compressão e na recuperação de forma;
- Determinar a menor temperatura de recuperação de forma possível. Realizar tratamento térmico das peças deformadas a temperaturas de 200 °C, 300 °C, 400 °C e 500 °C para verificar a influência dessas temperaturas na recuperação de forma.

REFERÊNCIAS

- [1] OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*. [S.l.]: United Kingdom, 1998.
- [2] FAN, G. et al. Origin of abnormal multistage martensitic transformation behavior in age Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys. *Acta Materialia*, v. 52, p. 4351–4362, 2004.
- [3] SATO, A. et al. Shape memory effect in transformation in Fe-30Mn-15Si alloy single crystals. *Acta Metallurgica*, v. 30, p. 1177, 1982.
- [4] SATO, A. et al. Orientation and composition dependencies of shape memory effect in Fe-Mn-Si alloys. *Acta Metallurgica*, v. 32, p. 539–547, 1984.
- [5] SONI, P. R. *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Cambridge International Science Publishing, 1999.
- [6] OTUBO, J. et al. Influence of austenite grain size on mechanical properties of stainless memory alloy. *Materials Transactions*, v. 43, p. 916–919, 2002.
- [7] NASCIMENTO, M. M. S. F.; ARAUJO, C. J. A mathematical model for the strain-temperature hysteresis of shape memory alloy actuators. *Materials & Design*, v. 30, p. 551–556, 2009.
- [8] OMORI, T.; WATANABE, K. Magnetocrystalline anisotropy in Fe-Mn-Ga magnetic shape memory alloy. *Scripta Materialia*, v. 64, p. 669–672, 2011.
- [9] SAITO, T. et al. Fabrication of Fe-Mn-Si alloy by mechanical alloying and direct current sintering. *Journal Mekanikal*, v. 30, p. 62–67, 2010.

- [10] HUANG, J. Y. et al. Microstructure investigations of ball milled materials. *Microscopy Research and Technique*, v. 40, p. 101–121, 1998.
- [11] ZHANG, Z. et al. Characterization of intermetallic Fe-Mn-Si powders produced by casting and mechanical ball milling. *Powder Technology*, v. 137, p. 139–147, 2003.
- [12] YANG, C. H. et al. Effects of thermo-mechanical treatment on a Fe–30Mn–6Si shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 497, p. 445–450, 2008.
- [13] PRICOP, B. et al. Mechanical cycling effects at Fe-Mn-Si-Cr-Ni SMAs obtained by powder metallurgy. *Physics Procedia*, v. 10, p. 125–131, 2010.
- [14] AMINI, R. et al. Phase transformation during mechano-synthesis of nanocrystalline/amorphous Fe–32Mn–6Si alloys. *Materials Characterization*, v. 84, p. 169–174, 2013.
- [15] ENAMI, K. et al. Reversible shape memory effect in Fe-base alloys. *Scripta Metallurgica*, v. 9, p. 941–948, 1975.
- [16] GAVRILJUK, V. G. et al. Effect of silicon on atomic distribution and shape memory in Fe–Mn base alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 406, p. 1–10, 2005.
- [17] MAKI, T. et al. Thermoelastic martensite in an aged Fe-Ni-Ti-Co. *Scripta metallurgica*, v. 18, p. 1105–1109, 1984.
- [18] TSUZAKI, K. et al. Transformation reversibility in Fe-Mn-Si shape memory alloy. *Journal de Physique IV*, v. 5, p. 409–414, 1995.
- [19] KAJIWARA, S. Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 273–275, p. 67–68, 1999.
- [20] LI, C. L. et al. Influence of deformation temperature on shape memory effect of Fe-Mn-Si-Ni-Cr alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 325, p. 375–379, 2002.

- [21] KOSTER, M. et al. Cyclic deformation and structural fatigue behavior of an Fe–Mn–Si shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 637, p. 29–39, 2015.
- [22] SAADAT, S. et al. Overview of vibration and seismic application of NiTi shape memory alloy. *Smart Mater*, v. 11, p. 218–229, 2002.
- [23] HODGSON, D. E. et al. Shape memory alloys. In: *ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. [S.l.]: ASM International, 1990. p. 897–902.
- [24] LI, H. et al. Factors influencing shape memory effect and phase transformation behaviour of Fe–Mn–Si based shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 273–275, p. 517–523, 1999.
- [25] FUNAKUBO, H. (Ed.). *Shape Memory Alloys*. [S.l.]: Gordon and Breach Science Publishers, 1987. (Precision Machinery and Robotics, v. 1).
- [26] OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. *Intermetallics*, v. 7, p. 511–528, 1999.
- [27] YANG, C.-H. et al. Improvement of shape memory effect in Fe–Mn–Si alloy by slight tantalum addition. *Materials Science and Engineering A*, v. 518, p. 139–143, 2009.
- [28] CLADERA, A. et al. Iron-based shape memory alloys for civil engineering structures: An overview. *Construction and Building Materials*, v. 63, p. 281–293, 2014.
- [29] HOUGHTON, M. E.; ROSSITER, P. L. Mössbauer study of Fe–Cr–Mo magnetic alloys. *Journal of Materials Science*, v. 13, p. 155–166, 1978.
- [30] NASCIMENTO, F. C. *Efeito do Tamanho de Grão nas Propriedades Mecânicas e na Recuperação de Forma de Ligas Inoxidáveis com Efeito de Memória de Forma*. Tese (Doutorado) — Engenharia Mecânica, Unicamp, 2002.

- [31] WANG, G. et al. Effect of titanium addition on shape memory effect and recovery stress of training-free cast Fe–Mn–Si–Cr–Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 657, p. 339–346, 2016.
- [32] RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. *Transformações de Fase*. [S.l.]: Artiber Editora Ltda, 2007.
- [33] FERREIRA, R. A. S. *Transformação de Fase*. [S.l.]: Editora Universitária UFPE, 2002.
- [34] CASTILHO, W. S. *Caracterização Termomecânica de Compósitos Híbridos com Memória de Forma*. Dissertação (Mestrado) — Sistemas Mecatrônicos, Universidade de Brasília, 2008.
- [35] KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. *Intermetallics*, v. 4, p. 339–385, 1996.
- [36] NISHIMURA, F. et al. Back stress and shape recoverability during reverse transformation in an Fe-based shape memory alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 247, p. 275–284, 1998.
- [37] YAMAUCHI, K. et al. (Ed.). *Shape Memory and Superelastic Alloys*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2011.
- [38] DUNNE, D. P.; WAYMAN, C. M. Effect of austenite ordering on martensite transformation in Fe–Pt alloys near composition. *Metaterials Transactions*, v. 48, p. 162–164, 1973.
- [39] KOVAL, Y. N. et al. Shape memory effect in Fe–Ni–Co–Ti alloys. *Physics of Metals and Metallography*, v. 48, p. 162–164, 1981.
- [40] OSHIMA, R. Successive martensitic transformation in Fe–Pd alloys. *Scripta metallurgica*, v. 15, p. 829–833, 1981.
- [41] ZHANG, Z.; SANDSTROM, R. Fe–Mn–Si master alloy steel by powder metallurgy processing. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 363, p. 194–202, 2004.

- [42] WEN, Y. H. et al. Composition design principles for Fe-Mn-Si-Cr-Ni based alloys with better shape memory effect and higher recovery stress. *Materials Science Engineering A*, v. 407, p. 31–35, 2005.
- [43] MAJI, B. C.; KRISHNAN, M. Effect of copper addition on the microstructure and shape recovery of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 570, p. 13–26, 2013.
- [44] OTUBO, J. *Desenvolvimento de Ligas Inoxidáveis com Efeito Memória de Forma: Elaboração e Caracterização*. Tese (Doutorado) — Engenharia Mecânica, Unicamp, 1996.
- [45] VERBEKEN, K. et al. Identification of ϵ martensite in a fe-based shape memory alloy by means of EBSD. *Micron*, v. 40, p. 151–156, 2009.
- [46] SAITO, T. et al. Synthesis and characterization of Fe–Mn–Si shape memory alloy by mechanical alloying and subsequent sintering. *Materials Science and Engineering A*, v. 592, p. 88–94, 2014.
- [47] ZHANG, J. et al. Highly corrosion-resistant $\text{Cu}_{70}(\text{Ni,Fe,Mn,Cr})_{30}$ cupronickel designed using a cluster model for stable solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 505, p. 179–182, 2010.
- [48] LU, L.; LAI, M. *Mechanical Alloying*. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [49] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, v. 46, p. 1–184, 2001.
- [50] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: LTC Editora, 2002.
- [51] SANTOS, R. G. *Transformações de Fases*. [S.l.]: UNICAMP, 2006.
- [52] SCHAFFER, G. B.; FORRESTER, J. S. The influence of collision energy and strain accumulation on the kinetics of mechanical alloying. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 3157–3162, 1997.

- [53] BANCROFT, G. M. *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1973.
- [54] GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. *Mössbauer Spectroscopy*. [S.l.]: Chapman and Hall, 1971.
- [55] CHEN, Y. L.; YANG, D. P. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007.
- [56] GÜTLICH, P. et al. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. [S.l.]: Springer-Verlag, 2001.
- [57] DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J. (Ed.). *Mössbauer Spectroscopy*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1986.
- [58] GOLDANSKII, V. I.; HERBER, R. H. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. [S.l.]: Academic Press, 1968.
- [59] RIBEIRO, T. S. *Caracterização por Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer de Nanopartículas de SnO₂ dopados com Ferro*. Dissertação (Mestrado) — Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, 2010.
- [60] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3rd. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1978.
- [61] AZAROFF, L. V. *Elements of X-Ray Crystallography*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1968.
- [62] YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. [S.l.]: Oxford University Press, 1993.
- [63] REED, S. J. B. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1996.
- [64] VINCZE, I.; CAMPBELL, I. A. Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 3, p. 647–663, 1973.

- [65] MARINELLI, P. et al. The enthalpy change of the hcp \rightarrow fcc martensitic transformation in Fe–Mn–Co alloys: composition dependence and thermal cycling effects. *Materials Science and Engineering A*, v. 373, p. 1–9, 2004.
- [66] ARMAGAN, O. et al. Effects of thermal and deformation on martensitic transformation and magnetic properties in Fe-17%Mn-4.5%X (X = Co and Mo) alloys. *Micron*, v. 103, p. 34–44, 2017.
- [67] JUN, J.-H.; CHOI, C.-S. The influence of Mn content on microstructure and damping capacity in Fe-(17~23)%Mn alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 252, p. 133–138, 1998.
- [68] CHARFI, A. et al. Surface treatment and corrosion behaviour of Fe-32Mn-6Si shape memory alloy. *Comptes Rendus Chimie*, v. 12, p. 270–275, 2009.
- [69] DEHESTANI, M. et al. Effects of microstructure and heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of powder metallurgy derived Fe–30Mn alloy. *Materials Science and Engineering A*, v. 703, p. 214–226, 2017.
- [70] LIU, B. et al. In vitro investigation of Fe30Mn6Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material. *Materials Letters*, v. 65, p. 540–543, 2011.