



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

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E DIFRAÇÃO
DE RAIOS-X DA CINÉTICA DE REAÇÃO DA SOLUÇÃO
SÓLIDA FEMO OBTIDA POR MOAGEM MECÂNICA

FORTALEZA - CE

2012

FRANCISCO IRAN SOUSA DA SILVA

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E DIFRAÇÃO
DE RAIOS-X DA CINÉTICA DE REAÇÃO DA SOLUÇÃO
SÓLIDA FEMO OBTIDA POR MOAGEM MECÂNICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA - CE

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

S58e Silva, Francisco Iran Sousa da.
Estudo por espectroscopia Mössbauer e difração de raios – x da cinética de reação da solução sólida FeMo obtida por moagem mecânica / Francisco Iran Sousa da Silva – 2012.
60 f. : il. color., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2012

Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.

1. Ciência dos Materiais. 2. Análise espectral. 3. Moinhos e trabalhos em moinhos. I. Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará

Centro de Tecnologia

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

FRANCISCO IRAN SOUSA DA SILVA

Estudo por espectroscopia Mössbauer e difração de raios-x da cinética de reação da solução sólida FeMo obtida por moagem mecânica

A Comissão de Dissertação composta pelos professores, Igor Frota de Vasconcelos, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Marcelo José Gomes da Silva, da Universidade Federal do Ceará e Nizomar de Sousa Gonçalves, do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, considera o candidato:

APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 30 de novembro de 2012.

Prof. Igor Frota de Vasconcelos

Presidente e Orientador

Prof. Marcelo José Gomes da Silva

Membro

Prof. Nizomar de Sousa Gonçalves

Membro

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.

Ao Prof. Nizomar de Sousa Gonçalves e ao Prof. Marcelo José Gomes da Silva pela disponibilidade e atenção dispensadas a este trabalho.

A todos os professores do Programa, em especial aos professores Lindberg Gonçalves, Vicente Walmick, José Marcos Sasaki e Enio Pontes de Deus.

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

Aos colegas de curso Luís Carlos, Anderson Lima, Maurício Sousa, Jorge Luiz, Kleyton Camelo e Gislânia Mendes, em especial a Oliveira Júnior, Thiago Ribeiro, Wilman Italiano pela amizade, companheirismo e colaboração.

À minha cunhada Raimunda Coelho pelo auxílio na correção gramatical do trabalho.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Lucivaldo de Sousa Pereira, pela atenção e prestatividade que sempre dispensou não só a mim, mas a todos os colegas do programa.

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

RESUMO

A cinética de reação da solução sólida Fe 50 at.% Mo produzida por moagem mecânica de altas energias foi estudada por espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X. O material foi processado com velocidade de 400 rpm e 500 rpm por vários tempos de moagem de forma a se obter amostras de vários estágios da reação. Os difratogramas de raios-X mostraram a presença de duas fases com estrutura CCC, correspondentes ao Fe e Mo metálicos, em todas as amostras. A análise dos difratogramas indicou que, com a moagem, houve difusão de Mo na matriz do Fe e de Fe na matriz do Mo e a esperada redução do tamanho de grão para ambas as fases. Foi também observado que o método de Williamson-Hall não é apropriado para analisar essas amostras em razão do alto grau de desordem do material moído. Enquanto a difração de raios-X não permitiu a identificação de uma fase cristalográfica claramente sendo transformada, o que dificulta o estudo da cinética de reação, a espectroscopia Mössbauer possibilitou identificar duas fases magnéticas que sofrem transformação durante o curso da moagem: um sexteto ferromagnético correspondente ao Fe metálico e um dubleto paramagnético correspondente a átomos de Fe com uma maioria de vizinhos de Mo (o molibdênio metálico não possui momento magnético), seja na matriz CCC do Fe ou na matriz CCC do Mo. A cinética de transformação do sexteto foi estudada utilizando um modelo baseado nas transformações dos volumes das fases representando pela quantidade afinidade triboquímica. Os resultados foram comparados com outros de trabalhos anteriores obtidos da aplicação do mesmo modelo a sistemas Fe-Cu e Fe-N. Foi observado um comportamento similar àquele do Fe-N, que como o sistema Fe-Mo e ao contrário do Fe-Cu, que tem entalpia de mistura positiva.

Palavras-chave: Ligas Fe-Mo, espectroscopia Mössbauer, moagem mecânica.

ABSTRACT

The reaction kinetics of Fe 50 at.% Mo solid solutions produced by high-energy mechanical milling was studied by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The material was milled with velocity of rotation of 400 rpm and 500 rpm for several milling times in order to obtain samples of various reaction stages. X-ray diffraction patterns shown the presence of two BCC phases, corresponding to metallic Fe and Mo, in all the samples. Analysis of these diffractograms pointed to diffusion of Mo within the Fe matrix and diffusion of Fe within the Mo matrix as well as the expected grain size reduction of both phases, as a result of the milling process. It was also observed that the Williamson-Hall method is not appropriate to analyze these samples due to the high degree of disorder of the milled material. While the X-ray diffraction technique did not allow for the identification of a crystallographic phase being clearly transformed, which makes it difficult to study reaction kinetics, Mössbauer spectroscopy allowed for the identification of two magnetic phases that suffer transformation during the course of milling: a ferromagnetic sextet corresponding to metallic Fe and a paramagnetic doublet corresponding to Fe atoms with a majority of Mo neighbors (metallic Mo does not possess magnetic moment). Both magnetic phases may be present in the BCC Fe matrix or the BCC Mo matrix. Transformation kinetics of the sextet was studied using a method based on phase volume transformation, depicted by the tribochemical affinity parameter. Results were compared to previous work on the application of these method to Fe-Cu and Fe-N systems. It was observed a behavior similar to that of Fe-N, which as the Fe-Mo system and as opposed to the Fe-Cu system, possesses positive enthalpy of mixing.

Keywords: Fe-Mo alloys, Mössbauer spectroscopy, mechanical milling.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama de fase do sistema FeMo.	4
3.1	Representação esquemática do movimento das esferas em um moinho horizontal	7
3.2	Representação esquemática de um moinho atritador	8
3.3	Representação esquemática dos movimentos em um moinho vibratório	9
3.4	Representação esquemática do movimento das esferas e do pó em um moinho planetário	10
3.5	Defeitos pontuais em uma rede cristalina	11
3.6	Representação esquemática de uma discordância em cunha	12
3.7	Representação esquemática de uma discordância em hélice	13
3.8	Representação esquemática de contornos de grão	14
3.9	Representação esquemática de um material nanoestruturado	17
4.1	Esquema de decaimento radioativo do ^{57}Co	27
4.2	Linha única de absorção onde os átomos do absorvedor estão com a mesma vizinhança dos átomos da fonte	28
4.3	Espectro Mössbauer mostrando o deslocamento isomérico	29
4.4	Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento quadrupolar elétrico e o deslocamento isomérico	30
4.5	Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento magnético	32
4.6	Efeito da redução do tamanho de grão no pico de difração	37
5.1	Difratogramas de raios-x de amostras de FeMo moídas a 400 rpm	41
5.2	Análise de Williamson-Hall para as amostras de FeMo moídas a 400 rpm	43
5.3	Espectros Mössbauer de amostras de FeMo moídas a 400 rpm	45
5.4	Difratogramas de raios-X de amostras de FeMo moídas a 500 rpm	46
5.5	Espectros Mössbauer de amostras de FeMo moídas a 500 rpm	48
5.6	Espectros Mössbauer de amostras de FeMo moídas por 1 h a 500 rpm com 12 bolas submetidas a tratamentos térmicos	49
5.7	Evolução temporal da área relativa do sexteto referente ao α -Fe nas amostras de FeMo	51
5.8	Evolução temporal da fração molar da fase α -Fe nas amostras de FeMo	53
5.9	Afinidade triboquímica para destruir a fase α -Fe nas amostras de FeMo	54
5.10	Afinidade triboquímica dos sistemas Fe-Cu e Fe-N	55

LISTA DE TABELAS

5.1	Parâmetros estruturais de amostras FeMo moídas a 400 rpm obtidos da análise dos difratogramas de raios-X	42
5.2	Parâmetros estruturais de amostras FeMo moídas a 500 rpm obtidos da análise dos difratogramas de raios-X	47

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. O SISTEMA FE-MO	3
3. MOAGEM MECÂNICA DE ALTAS ENERGIAS	6
3.1 Introdução	6
3.2 Propriedades microestruturais dos pós	9
3.2.1 Defeitos em cristais	10
3.2.2 Difusão	14
3.2.3 Materiais Nanoestruturados	16
3.3 O processo de moagem	16
3.4 Parâmetros que influenciam o processo de moagem	18
3.5 Descrição local	20
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	24
4.1 Espectroscopia Mössbauer	24
4.1.1 Absorção ressonante	25
4.1.2 Arranjo Experimental	26
4.1.3 Interações Hiperfinas	27
4.2 Difração de raios-X	31
4.2.1 Método Rietveld	33
4.2.2 Fator de Estrutura	34
4.2.3 Função Perfil	34
4.2.4 Tamanho Médio de Grão	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Procedimento Experimental	39
5.1.1 Preparação das amostras	39
5.1.2 Caracterização	40
5.1.2.1 Difração de raios-X	40
5.1.2.2 Espectroscopia Mössbauer	40
5.2 Resultados	40
5.2.1 Série temporal: 400 rpm	40
5.2.2 Série temporal: 500 rpm	46
5.2.3 Tratamentos térmicos	49
5.2.4 Cinética de reação	50
6. CONCLUSÃO	56

REFERÊNCIAS	58
-------------------	----

1. INTRODUÇÃO

Os metais são elementos químicos que possuem certas propriedades características tais como condutividade térmica e elétrica, ductilidade, resistência à corrosão e boa resistência mecânica. Estas propriedades, que são consequências das ligações metálicas, os identificam e os diferenciam dos elementos químicos não metálicos.

Na engenharia, os metais têm grande aplicabilidade em razão, principalmente, de suas boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Normalmente, a combinação ideal das propriedades físicas e químicas não é encontrada na maioria dos metais puros, tornando limitado o seu uso quando comparados às ligas metálicas.

A formação das ligas metálicas ocorre através de uma modificação na estrutura do metal principal, que geralmente é um metal de transição da família 3d. Estas modificações estruturais podem acontecer de duas maneiras: a primeira se dá quando o átomo do soluto tem tamanho aproximadamente igual ao átomo do solvente e não tem preferência acentuada por determinada posição na rede, substituindo o átomo do solvente para formar uma liga substitucional. Podemos citar como exemplo: Si, Mn, Cr, Mo e Ni no Fe [Rios e Padilha 2007]. A segunda ocorre quando o átomo do soluto ocupa o espaço entre os átomos do solvente. Este espaço é designado de interstício. Para que a formação de uma liga intersticial seja possível, os átomos do soluto devem ser muito menores que os do solvente. Exemplos de átomos que, devido ao seu pequeno tamanho, podem formar uma liga metálica intersticial: H, C e O.

Uma das vantagens das ligas metálicas está no controle da porcentagem dos elementos que constituem a liga, utilizando-os de acordo com as propriedades que se deseja obter. A adição de diferentes componentes, em pequenas proporções, pode conduzir a propriedades bastante diferentes das originais.

A classificação das ligas pode ser feita de acordo com o metal predominante, como por exemplo as ligas de cobre, ligas de alumínio, ligas de chumbo e principalmente ligas de ferro. De acordo com o número de elementos componentes, são chamadas de ligas binárias, terciárias e quaternárias.

...

O objetivo deste trabalho é estudar através da espectroscopia Mössbauer e a difração de raios-X, a cinética de reação da liga Fe-Mo (na proporção de 50% at. de cada elemento) obtida por moagem mecânica com duas energias de moagem.

O primeiro capítulo deste trabalho faz um pequeno levantamento bibliográfico sobre ligas Fe-Mo obtidas por moagem mecânica, bem como sua cinética de reação e sua microestrutura. No segundo capítulo é feita uma revisão sobre moagem mecânica, abordando as propriedades microestruturais dos pós, os defeitos cristalinos, a difusão, os tipos de moimentos e o processo de moagem propriamente dito. O terceiro capítulo é dedicado às técnicas de caracterização. Neste capítulo é feita uma pequena descrição de aspectos importantes para a compreensão deste trabalho das técnicas de espectroscopia Mössbauer e a difração de raios-X. O quarto e último capítulo apresenta os resultados e discussões. Finalmente, as conclusões são elencadas no final do trabalho.

2. O SISTEMA FE-MO

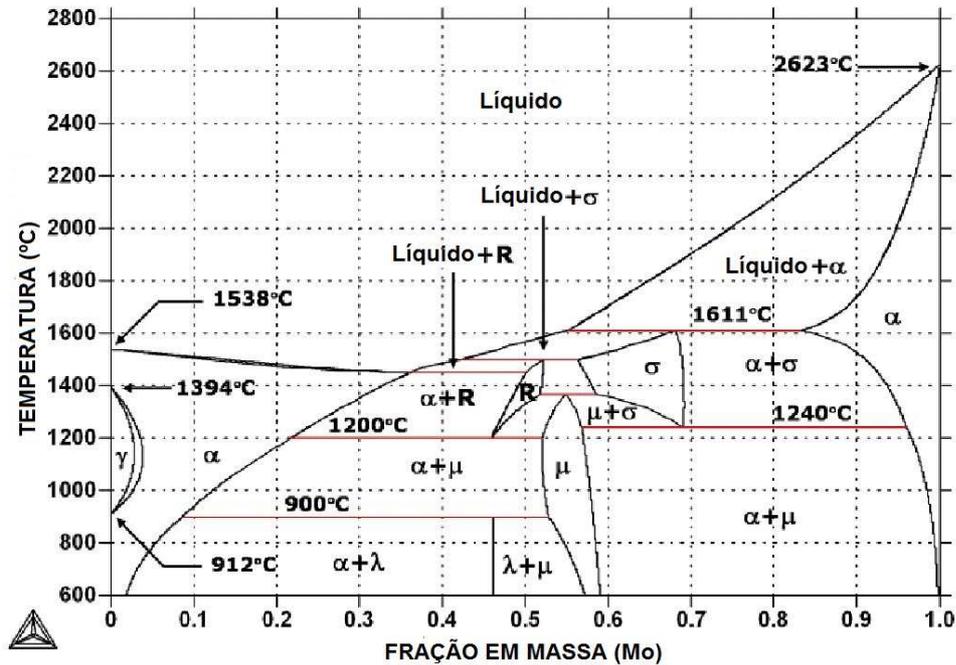
Os metais possuem propriedades características como dureza, condutividade térmica e elétrica, que podem apresentar alguma variação de metal para metal. Apesar disso, nem sempre existe um metal que, na sua forma pura, apresente as características para qual se deseja aplicar. Por causa desses problemas, o metal no seu estado puro tem pequena utilização, tornando as ligas metálicas muito importantes devido às suas aplicações. As ligas metálicas são misturas homogêneas de um metal com um outro metal, ou um não-metal, que passaram por processo de fusão, seguido de arrefecimento, podendo também ser transformada a partir do processo de compressão.

Nas duas últimas décadas, a pesquisa em materiais desenvolvidos pelo processo de moagem vem aumentando. A moagem mecânica tem se mostrado uma técnica bastante eficiente na produção de uma variedade de materiais cristalinos e amorfos [Jartych *et al.* 2002]. Ligas a base de ferro produzidas por moagem apresentam propriedades magnéticas interessantes e um grande potencial de aplicação [Schumacher *et al.* 1989, Wang *et al.* 2003].

O diagrama de fase do sistema Fe-Mo apresenta uma solução sólida a 973 K, com uma região de estrutura CCC. A esta temperatura, cerca de 2,5% de molibdênio é dissolvido na rede do ferro, formando uma solução sólida Fe-Mo e apenas 0,5% de ferro se dissolve na rede do molibdênio formando uma solução sólida Mo-Fe [Moelle e Fecht 1995]. A figura 2.1 mostra o diagrama de fase do sistema Fe-Mo, onde α representa a fase CCC, γ a fase CFC, σ e μ representam precipitados.

Segundo [Jartych *et al.* 2002], durante a moagem em um moinho de esferas de baixa energia, os elementos Fe-Mo com uma concentração de molibdênio em átomos variando de 30-50% formam uma fase amorfa. Uma fase única CCC foi formada em duas faixas de concentração, uma entre 10-20% at. Mo e outra entre 60-90% at. Mo. Entretanto as

Figura 2.1: Diagrama de fase do sistema FeMo.



Fonte: <http://www.calphad.com/iron-molybdenum>

condições de moagem parecem ser muito importantes no processo de formação das fases.

Para mistura com concentração de 80% at. Fe e 20% at. Mo preparada por moagem de alta energia, foram obtidas soluções sólidas ferromagnética Fe-Mo e paramagnética Mo-Fe, enquanto a moagem de misturas 50% at. Fe e 50% at. Mo resulta na formação da solução sólida paramagnética Mo-Fe [Moumeni *et al.* 2006].

O processo de difusão na formação de liga mecânica é controlado pela energia térmica e mecânica. A fratura repetida e a soldagem durante a moagem mecânica permitem que diferentes partículas possam entrar em contato umas com as outras com superfícies novas. A camada difusa entre as partículas do pó é continuamente fraturadas, levando a minimização da distância de difusão [Moumeni *et al.* 2006].

Com a evolução do processo de moagem, a difusividade efetiva pode aumentar devido a redução do tamanho de grão, aumentando a área de contorno de grão. Uma característica de todas as soluções sólidas é a formação de fases nas interfaces dos reagentes. O posterior crescimento dos produtos das fases envolve a difusão atômica das fases reagentes através do produto de fases que constituem uma camada de barreira, prevenindo futuras reações de

difusão. Assim, estas reações necessitam de temperaturas elevadas para proceder a taxas razoáveis. Com base nisso, uma solução sólida formada com a mistura dos elementos Fe e Mo, pode ser descrita através de três etapas:[Moumeni *et al.* 2006].

- (I) O refinamento do tamanho de grão é o principal processo durante as primeiras 3h de moagem. Além disso a distorção da rede FeMo acontece devido a deformação plástica pesada. Nesta etapa nenhuma reação pode ser detectada nos elementos Fe-Mo.
- (II) Entre 6 h e 12 h de moagem, a deformação plástica, a fratura repetida e a soldagem a frio proporciona inúmeros defeitos estruturais e favorece um aumento de temperatura local, que por sua vez leva a um processo de difusão mais rápida aumentando a reação entre os elementos Fe e Mo e com isso induzindo a dissolução progressiva dos átomos de Mo na matriz CCC do Fe.
- (III) Acima de 12 h de moagem, o limite de solubilidade do Mo na estrutura do Fe é alcançada e uma solução Fe-Mo CCC é obtida.

O estudo da solução sólida Fe-Mo obtida por moagem mostra uma diminuição do tamanho de grão e um aumento interno dos elementos constituintes. Acima de 3h de moagem, a liga forma-se através de uma baixa difusão dos átomos de Mo na matriz CCC do Fe levando a uma solução sólida com estrutura CCC com parâmetro de rede próximo de 0,2883 nm e um tamanho de grão médio de 11 nm. Após 24 h de moagem o nanogrão de Mo (10 nm) permanece presente formando uma liga com estrutura distorcida [Moumeni *et al.* 2006]

Uma característica das ligas produzidas por moagem mecânica é a forte correlação entre o produto final e a cinética de reação com as condições de moagem que são: tipo do moinho, energia de moagem e razão massa entre as esferas e o pó, como será descrito no próximo capítulo. Em razão disso, cada experimento de moagem mecânica é individual e as ligas preparadas para este trabalho não fogem dessa regra, como será verificado no capítulo 4.

3. MOAGEM MECÂNICA DE ALTAS ENERGIAS

3.1 Introdução

A moagem mecânica, ou mecanossíntese, teve um grande desenvolvimento no final dos anos 60 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 [Koch e Whittenberger 1996].

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: carbetos 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.

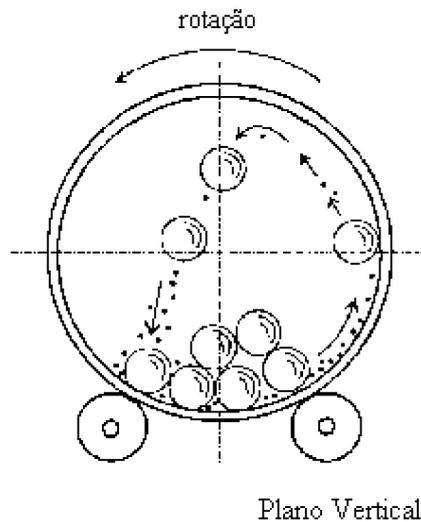
Entre os objetivos da moagem mecânica pode-se ressaltar:

- 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 [Zhang *et al.* 2010].

Figura 3.1: Representação esquemática do movimento das esferas em moinho horizontal.



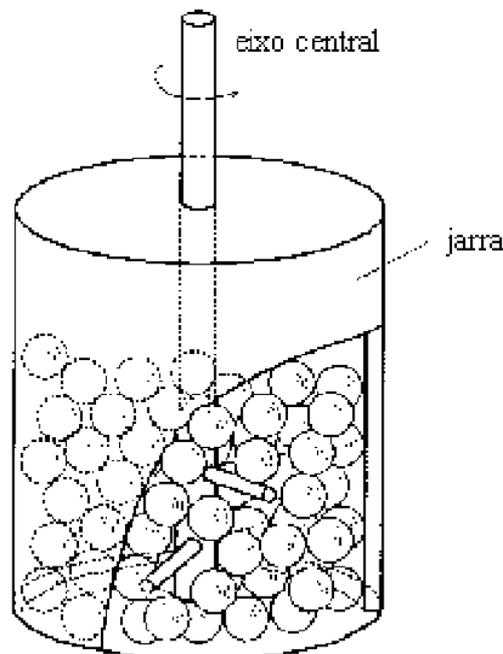
Fonte: Lu e Lai [1998]

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 [Soni 2001, Suryanarayana 2001]. A figura 3.1 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 [Suryanarayana 2001]. A figura 3.2 mostra uma representação esquemática do moinho atritador.

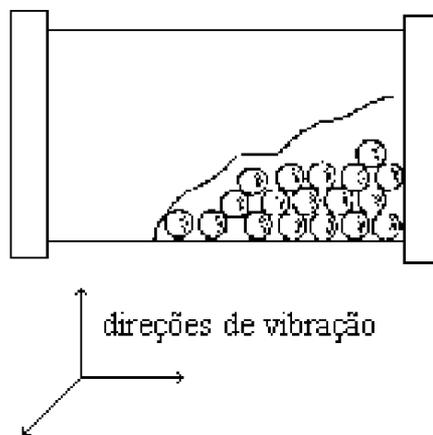
Figura 3.2: Representação esquemática de um moinho atritador.



Fonte: Lu e Lai [1998]

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 [Suryanarayana 2001] . A figura 3.3 mostra uma representação esquemática do moinho vibratório.

Figura 3.3: Representação esquemática dos movimentos em um moinho vibratório.



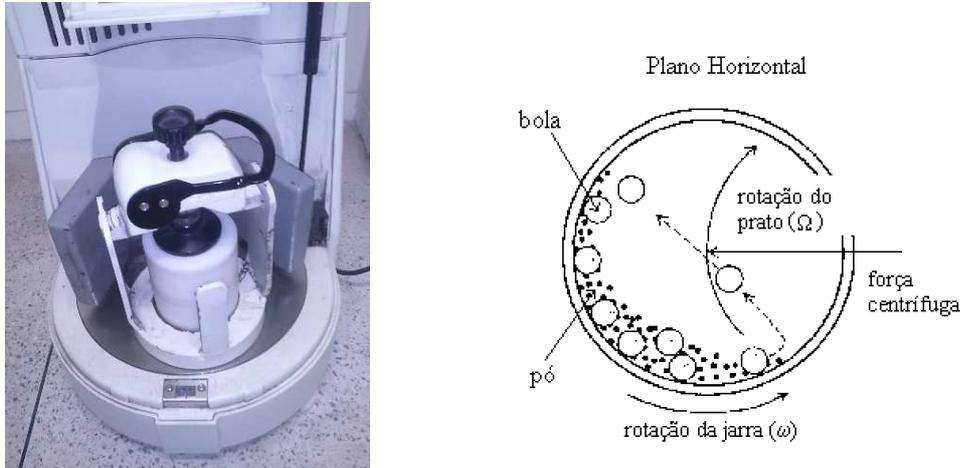
Fonte: Lu e Lai [1998]

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 a jarra. As esferas e o material sofrem a ação da "força centrífuga" que provoca os choques encarregados pelas transferências de energia ao material [Suryanarayana 2001]. A figura 3.4 mostra uma representação esquemática do moinho planetário.

3.2 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

Figura 3.4: Representação esquemática do movimento das esferas e do pó em um moinho planetário.



Fonte: Lu e Lai [1998]

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 [Callister 2002].

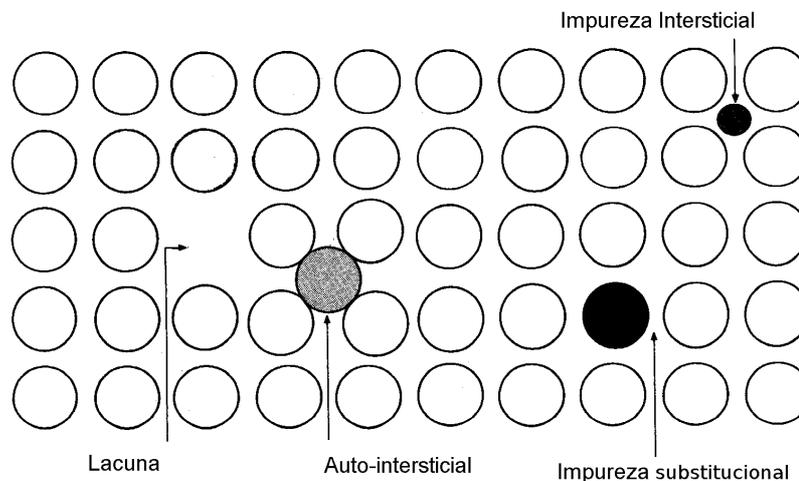
3.2.1 Defeitos em cristais

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 [Santos 2006]. 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 3.5 mostra uma representação esquemática de um defeito pontual por lacuna.

Figura 3.5: Defeitos pontuais em uma rede cristalina.



Fonte: Callister [2002]

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

$$N_l = N \exp\left(-\frac{Q_l}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

onde N é o número de átomos, T a temperatura absoluta em Kelvin, k_B a constante de

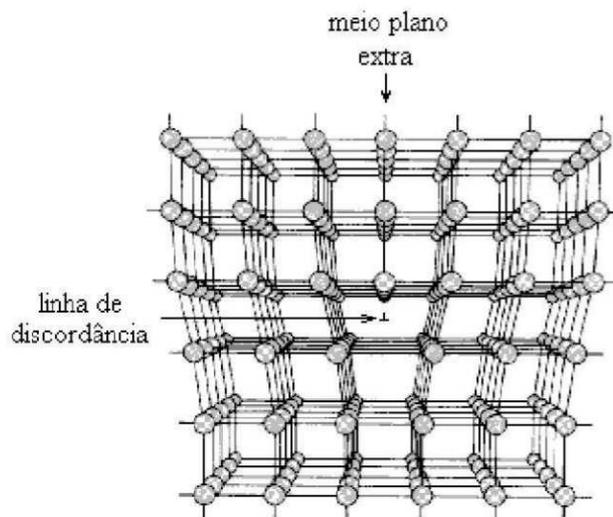
Boltzmann e Q a energia necessária para a formação de uma lacuna.

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 [Callister 2002]. A figura 3.5 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 [Santos 2006]. A figura 3.5 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.

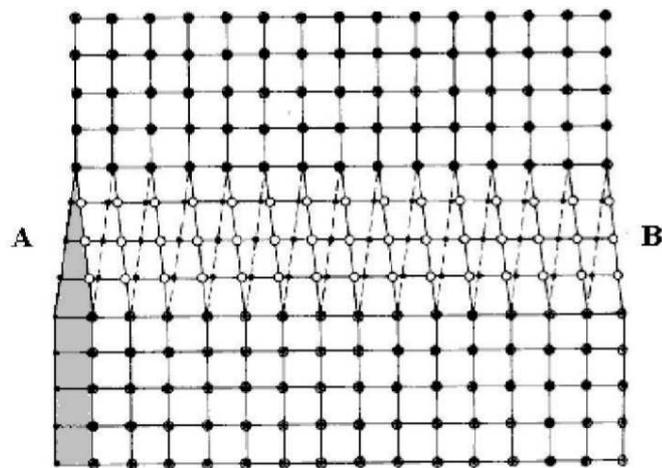
Figura 3.6: Representação esquemática de uma discordância em cunha.



Fonte: Callister [2002]

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 3.6 mostra uma representação esquemática de uma discordância em cunha.

Figura 3.7: Representação esquemática de uma discordância em hélice.



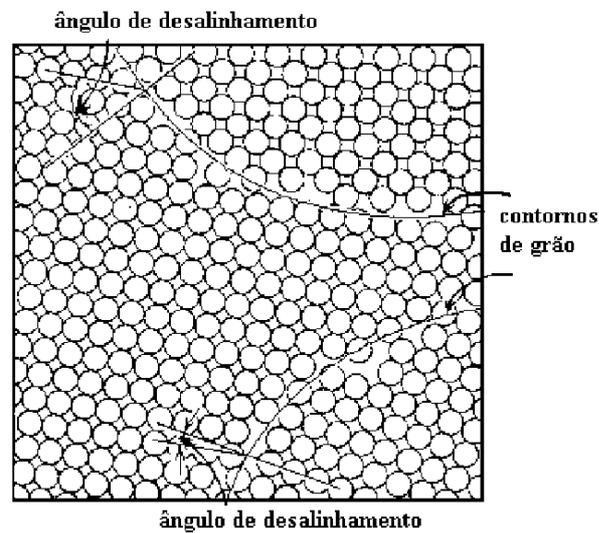
Fonte: Callister [2002]

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 3.7 mostra uma representação esquemática de uma discordância em hélice.

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 cristalinos 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 3.8 mostra uma representação esquemática de um contorno de grão.

Figura 3.8: Representação esquemática de contornos de grão.



Fonte: Callister [2002]

3.2.2 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 cons-

tante movimento, mudando rapidamente suas posições. Para que isso aconteça, duas condições são necessárias [Callister 2002, Santos 2006]: 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 Lacunal

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:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} \quad (3.2)$$

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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

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.

3.2.3 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.

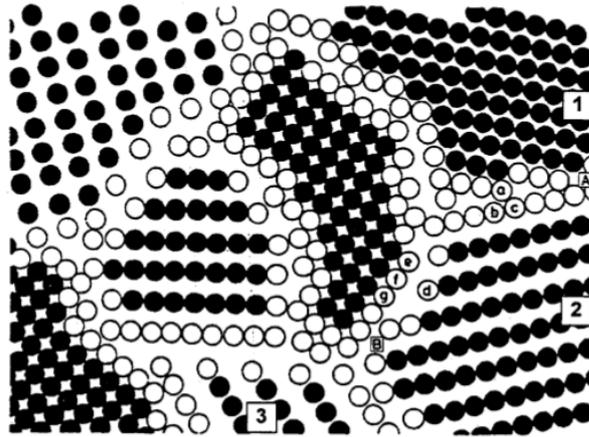
Por terem dimensões muito pequenas, os materiais nanoestruturados possuem uma grande fração volumétrica de contorno de grãos ou interfaces, as quais podem modificar uma variedade de propriedades físicas e químicas comparado aos materiais cristalinos convencionais. Quando comparados aos materiais cristalinos 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 3.9 mostra uma representação esquemática de uma estrutura nanoestruturada.

3.3 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 [Suryanarayana 2001].

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

Figura 3.9: Representação esquemática de um material nanoestruturado.



Fonte: Rios e Padilha [2007]

a uma massa de 0,2 mg [Suryanarayana 2001].

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.

3.4 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 [Schaffer e Forrester 1997, Suryanarayana 2001].

- 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 [Schaffer e Forrester 1997].

- 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 minutos a cada 30 minutos, ou 30 minutos a cada 2 horas de moagem. Nos moinhos que possuem controle de temperatura o tempo de moagem pode ser menor do que dos moinhos que não possuem controle [Schaffer e Forrester 1997, Suryanarayana 2001].

3.5 Descrição local

Uma descrição local da mecanossíntese envolve as condições morfológicas dos materiais, a forma com que eles respondem a grandes compressões, as afinidades químicas entre eles e ainda como as condições de moagem influenciam nisso tudo. Uma tentativa de se entender o mecanismo local da mecanossíntese pode ser feita através da observação de como as transformações de fase são governadas, baseando-se nas informações obtidas de parâmetros globais, tais como os volumes das fases.

O tratamento a ser descrito a seguir está detalhado em [Vasconcelos 1999, Vasconcelos e de Figueiredo 2003] e será reproduzido aqui, com as adaptações necessárias, por completeza e para facilitar a leitura do trabalho.

Se uma fase α ocupa, em um determinado instante de tempo, uma certa fração $V_\alpha(t)$ do volume total V do pó inserido em um moinho, então a concentração $X_\alpha(t)$ é dada por:

$$X_\alpha(t) = \frac{V_\alpha(t)}{V}. \quad (3.4)$$

Todas as transformações que ocorrem no pó em razão da mecanossíntese se dão em um pequeno volume v que é o volume de pó confinado entre as ferramentas de moagem durante o choque. O volume ocupado pela fase α no volume v é $v_\alpha(t)$ e como o pó é considerado homogêneo e totalmente desordenado após cada choque, a concentração pode ser escrita como:

$$X_\alpha(t) = \frac{v_\alpha(t)}{v}. \quad (3.5)$$

O volume Δv_α criado ou transformado durante um único choque a partir da interface entre grãos de uma fase β e de uma fase γ pode ser escrito como:

$$\Delta v_\alpha(t) \longrightarrow F(P_{\beta\gamma}(t), \xi_{\beta\gamma}^\alpha(t)). \quad (3.6)$$

Δv_α é então uma função da probabilidade de se achar uma interface $\beta\gamma$ que reaja ($P_{\beta\gamma}(t)$) e da afinidade triboquímica ($\xi_{\beta\gamma}^\alpha(t)$). A afinidade triboquímica representa, a grosso modo, a tendência de β e γ reagirem para formar α , incluindo aí muitos aspectos tais como afinidade química entre os elementos a serem reagidos, morfologia dos componentes e ainda características dos impactos (energia, frequência, etc.). Em uma primeira aproximação, a equação 3.6 pode ser escrita como:

$$\Delta v_\alpha(t) = \sum_{\beta\gamma} P_{\beta\gamma}(t) \xi_{\beta\gamma}^\alpha(t) v, \quad (3.7)$$

onde a soma é feita sobre todas as possíveis reações $\beta\gamma$ que podem produzir α . A evolução global do volume da fase α durante um certo intervalo de tempo Δt é dada pelo produto do volume transformado em um único choque (equação 3.7) pela quantidade de choques no intervalo Δt que é $f \cdot \Delta t$ (f é a frequência de choques), ou seja:

$$\Delta V_\alpha(t) = \sum_{\beta\gamma} P_{\beta\gamma}(t) \xi_{\beta\gamma}^\alpha(t) v f \Delta t \quad (3.8)$$

A probabilidade de se obter uma interface $\beta\gamma$ que reaja para formar α é dada em termos da área superficial dos grãos das fases β e γ ($S_\beta(t)$ e $S_\gamma(t)$) no volume v da seguinte forma:

$$P_{\beta\gamma}(t) = \frac{S_\beta(t) S_\gamma(t)}{S_T^2}, \quad (3.9)$$

onde S_T é a área de superfície de todos os grãos presentes no volume v . Se n_i é o número de grãos da fase i no volume v e a_i é a área de superfície média de cada grão, então a equação 3.9 pode ser escrita como:

$$P_{\beta\gamma}(t) = \frac{n_\beta a_\beta n_\gamma a_\gamma}{[\sum_i n_i a_i]^2}, \quad (3.10)$$

onde a soma é feita em todas as fases presentes em v . O número de grãos de uma fase i no volume v é obtido pela razão entre a fração de volume da fase i em v e o volume médio de um grão da mesma fase. Se a fração de volume da fase i em v for escrita como $X_i(t)v$ e considerando os grãos esféricos, o valor de n_i é dado por:

$$n_i = \frac{3X_i(t)v}{4\pi r_i^3}, \quad (3.11)$$

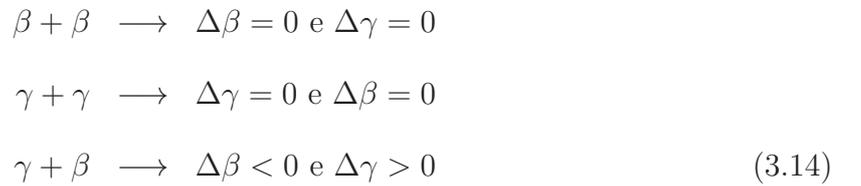
onde r_i é o raio médio de um grão da fase i . Substituindo 3.11 em 3.10, obtém-se:

$$P_{\beta\gamma}(t) = \frac{X_\beta(t)X_\gamma(t)}{r_\beta r_\gamma} \left[\sum_i \frac{X_i(t)}{r_i} \right]^{-2}. \quad (3.12)$$

Para um sistema com apenas duas fases, a probabilidade se resume a:

$$P_{\beta\gamma}(t) = \frac{X_\beta(t)X_\gamma(t)r_\beta r_\gamma}{[X_\beta(t)r_\gamma - X_\gamma(t)r_\beta]^2} \quad (3.13)$$

Em razão da sua simplicidade, um sistema bi-fásico é bastante apropriado para uma análise da evolução do volume das fases do tipo descrito na equação 3.8. Supondo um sistema composto por duas fases, que podem ser cristalográficas, magnéticas ou de outra natureza, onde uma fase é incorporada pela outra no curso da moagem. Considerando a incorporação da fase β pela fase γ , as possíveis reações dentro do volume v são:



onde $\Delta\beta$ e $\Delta\gamma$ são as variações de volume das fases β e γ respectivamente. Com isso, o somatório da equação 3.8 pode ser reduzido a um só termo para traduzir, por exemplo, a evolução do volume da fase β , de forma que:

$$\Delta V_\beta(t) = P(t)\xi^\beta(t)v f \Delta t, \quad (3.15)$$

onde os subscritos $\beta\gamma$ de $\xi_{\beta\gamma}^\beta$ foram suprimidos por economia de notação. Dessa forma, a afinidade triboquímica para destruir a fase β pode ser escrita como:

$$\xi^\beta(t) = \frac{\Delta V_\beta(t)}{\Delta t} \frac{1}{P(t)vf}. \quad (3.16)$$

A equação 3.16 apresenta ao mesmo tempo um fator cinético $\left(\frac{\Delta V_\beta(t)}{\Delta t}\right)$, um termo de natureza química $(1/P(t))$ e um termo identificado com as condições de moagem $(1/vf)$.

Se a evolução do tamanho de grão das fases β e γ apresenta um comportamento similar onde $r_\beta \approx r_\gamma \equiv r$, a probabilidade de se obter uma interface β/γ , de acordo com a equação 3.13, pode ser escrita como:

$$P(t) = \frac{X_\beta(t)X_\gamma(t)r^2}{r^2 [X_\beta(t) + X_\gamma(t)]}. \quad (3.17)$$

Como só existem essas duas fases, então $X_\beta(t) + X_\gamma(t) = 1$, de forma que:

$$\begin{aligned} P(t) &= X_\beta(t)X_\gamma(t) \\ &= X_\beta(t)[1 - X_\beta(t)]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Por outro lado, se a frequência de impacto é alta,

$$\frac{\Delta V_\beta(t)}{\Delta t} \approx \frac{dV_\beta(t)}{dt} = \frac{dX_\beta(t)}{dt}V. \quad (3.19)$$

Substituindo 3.18 e 3.19 em 3.16, obtém-se a expressão final para $\xi^\beta(t)$:

$$\xi^\beta(t) = \frac{dX_\beta(t)}{dt} \frac{1}{X_\beta(t)[1 - X_\beta(t)]} \frac{V}{fv}. \quad (3.20)$$

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 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 129 keV 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 constitui 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 [Bancroft 1973, Chen e Yang 2007, Dickson e Berry 1986, Goldanskii e Herber 1968, Greenwood e Gibb 1971, Gütlich *et al.* 2001].

4.1.1 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:

$$\tau\Gamma_0 \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.1)$$

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

$$f = \exp \left[\frac{-4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (4.2)$$

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.

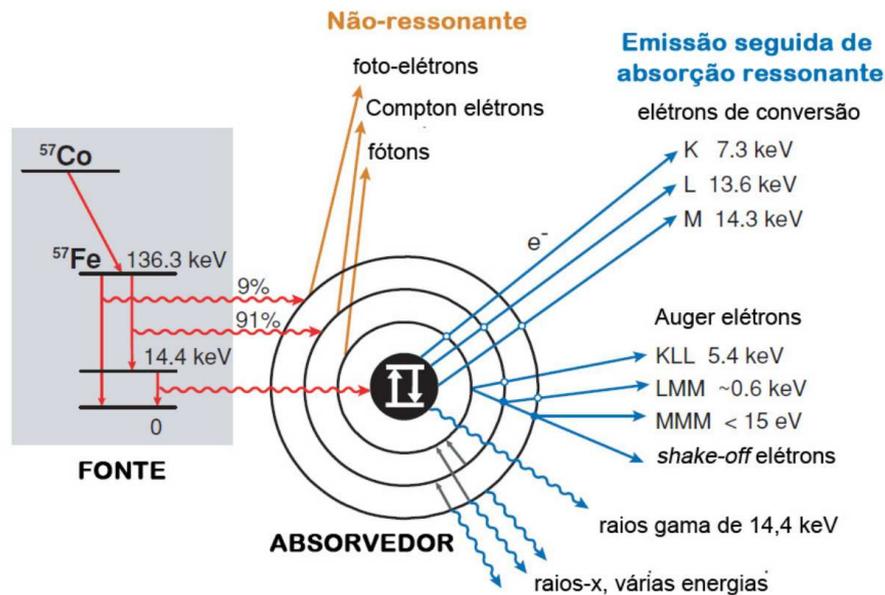
A equação 4.2 implica que quanto maior o comprimento de onda λ da radiação emitida (ou menor a sua energia) maior o valor de f . Outro parâmetro que está relacionado com o fator f é a temperatura, pois o aumento desta implica no aumento da amplitude de vibração $\langle x^2 \rangle$, desta forma diminuindo f .

4.1.2 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 4.1). 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

Figura 4.1: Esquema de decaimento radioativo do isótopo ^{57}Co .



Fonte: Adaptado de Dickson e Berry [1986].

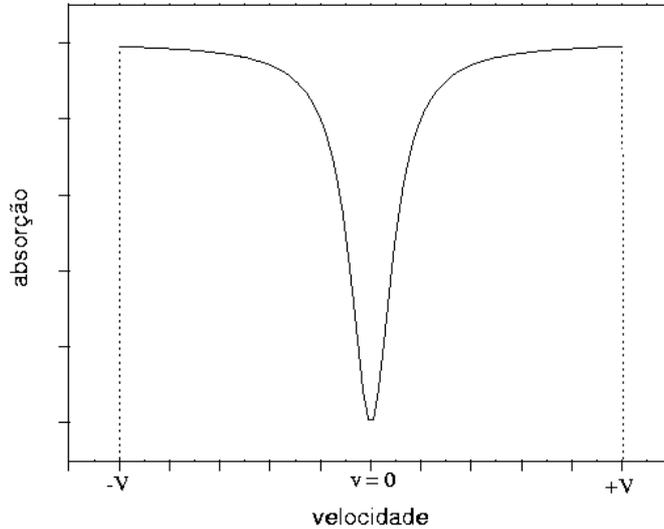
será possível ocorrer a ressonância. A figura 4.2 ilustra um espectro Mössbauer (absorção \times velocidade) simples com uma única linha de absorção (uma transição nuclear possível), quando as energias nos núcleos emissor e absorvedor são exatamente iguais.

4.1.3 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 4.2.

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 .

Figura 4.2: Linha única de absorção onde os átomos do absorvedor estão com a mesma vizinhança dos átomos da fonte



- 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.

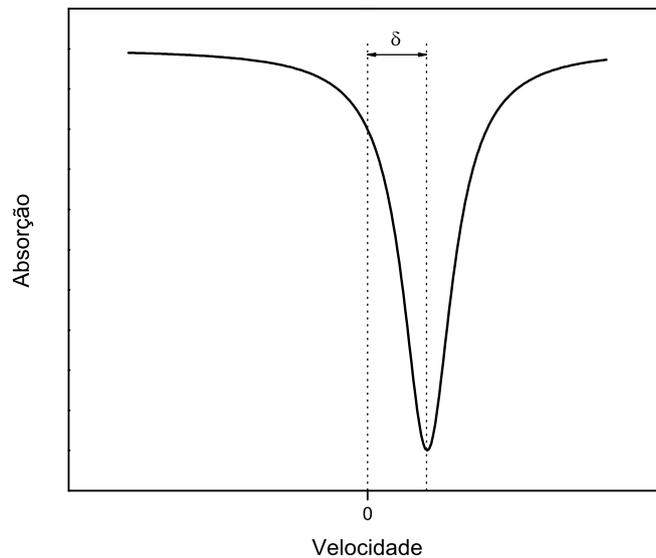
Supondo um núcleo esférico de raio R com uma carga Ze distribuída uniformemente numa nuvem de elétrons de densidade $|\psi(0)|^2$, o deslocamento isomérico δ é dado por:

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (\langle R_e^2 \rangle - \langle R_s^2 \rangle) (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_f(0)|^2) \quad (4.3)$$

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 singlete, 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 4.3. O estudo do deslocamento isomérico permite determinar a densidade eletrônica na região dos núcleos absorvedores da amostra.

Figura 4.3: Espectro Mössbauer mostrando o deslocamento isomérico



- 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 4.4.

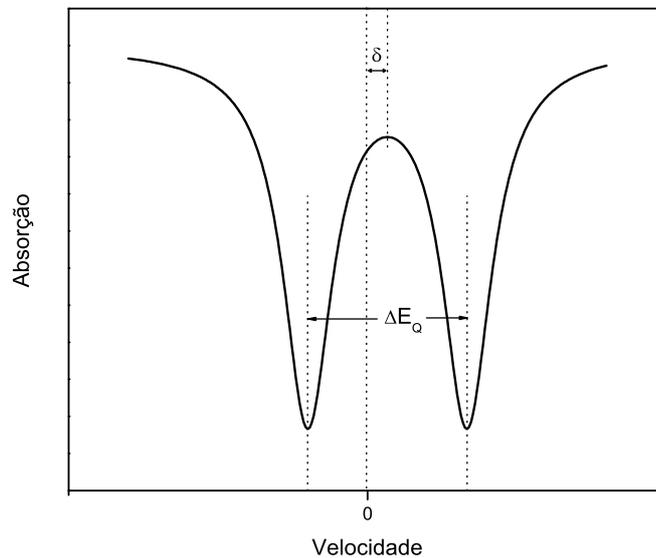
A medida da distância entre essas duas linhas é denominada de desdobramento quadrupolar elétrico Δ (ou ΔE_Q na figura) e representa a diferença de energia entre os estados $I = \frac{3}{2}$ e $I = \frac{1}{2}$, sendo dado por:

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

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

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (4.5)$$

Figura 4.4: Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento quadrupolar elétrico e o deslocamento isomérico



- 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:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B} \quad (4.6)$$

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 4.5. O valor do campo magnético hiperfino B_{hf} é obtido da distância entre as duas linhas mais externas do sexteto.

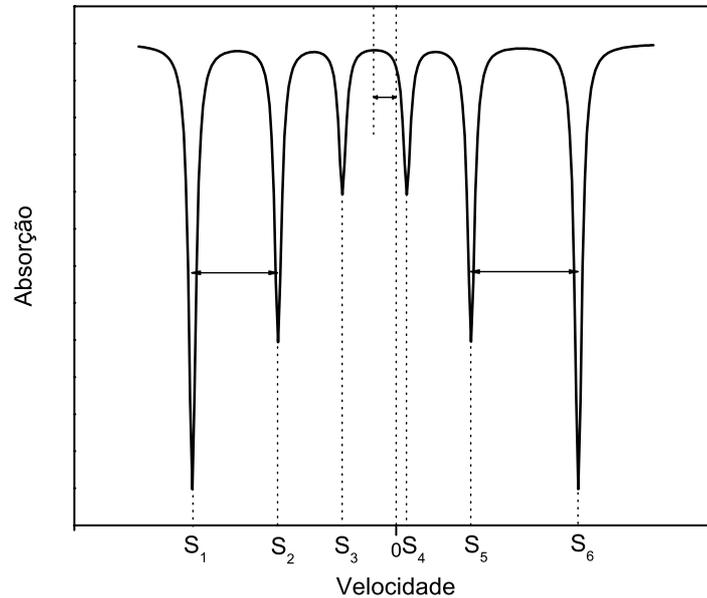
4.2 Difração de raios-X

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 [Azaroff 1968, Cullity e Sotck 2001].

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

Figura 4.5: Espectro Mössbauer mostrando o desdobramento magnético.



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:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.7)$$

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.

4.2.1 Método Rietveld

O método de refinamento Rietveld [Paiva-Santos 2001, Young 1993] 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.

4.2.2 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:

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{m=1}^n N_m f_m \exp [2i\pi(hx_m + ky_m + lz_m)], \quad (4.8)$$

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:

$$f_m = f_{m0} \exp \left(-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right), \quad (4.9)$$

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.

4.2.3 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 [Young 1993].

A função pseudo-Voigt é definida como:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1-\eta)G(x), \quad (4.10)$$

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:

$$\eta = N_A + 2\theta N_B, \quad (4.11)$$

onde N_A e N_B são parâmetros refináveis.

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

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W, \quad (4.12)$$

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 comparado 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 [Young 1993]. Este método é descrito pela equação:

$$S_y = \sum_i w_i [Y_{obs} - Y_{calc}]^2 \quad (4.13)$$

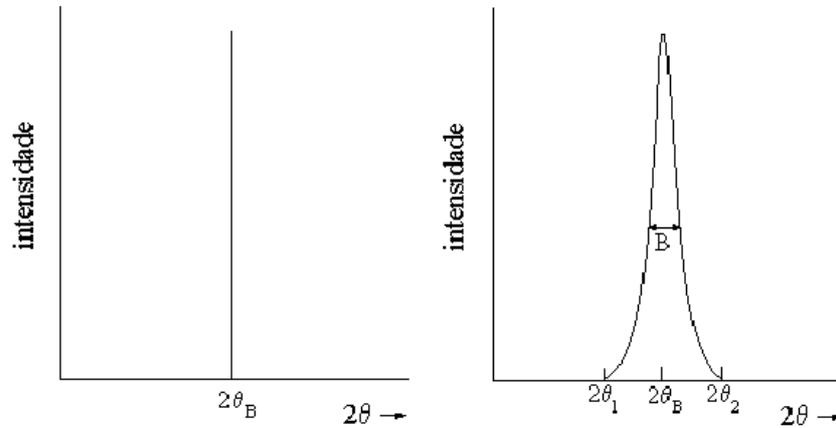
onde S_y é a função que analisa a diferença entre os perfis, Y_{calc} é o perfil calculado, Y_{obs} é o perfil observado e w_i é o peso estatístico do ponto i .

4.2.4 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 (equação 4.14). A figura 4.6 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.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (4.14)$$

Figura 4.6: Efeito da redução do tamanho de grão no pico de difração



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:

$$\beta = 4\epsilon \tan \theta_B \quad (4.15)$$

O método de Williamson-Hall combina as contribuições das equações 4.14 e 4.15 de forma que o tamanho médio de cristalito D e a microdeformação ϵ do material podem ser determinados através da equação:

$$\frac{\beta \cos \theta_B}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta_B \quad (4.16)$$

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.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Procedimento Experimental

5.1.1 Preparação das amostras

Para produzir as amostras de FeMo (50% at. de cada elemento) foram utilizados uma balança de precisão, um moinho mecânico de altas energias do tipo planetário da marca Fritsch modelo pulverisette 6 e um forno túnel FT-HI/40 da marca EDG com montagem adaptada para um tubo de quartzo e controle da atmosfera. Foram utilizados ferro e molibdênio metálicos na forma de pó da marca Siga-Aldrich com pureza de no mínimo 99%.

Inicialmente os reagentes foram pesados individualmente conforme os cálculos estequiométricos estabelecidos e em seguida foram misturadas manualmente. Foram utilizadas jarras e esferas (10 mm de diâmetro) de aço inox. Um total de 1 g de material foi colocado dentro da jarra juntamente com doze esferas 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. As velocidades utilizadas foram de 400 e 500 rpm com vários tempos de moagem. Algumas amostras sofreram tratamentos térmicos por 6 h a temperatura de 300 °C, 500 °C e 700 °C, sob atmosfera inerte de argônio.

As amostras são identificadas pela etiqueta 999-00 onde 999 representa a velocidade de rotação do moinho e 00 o tempo de moagem. Por exemplo, a amostra 500-03 foi moída a 500 rpm por 3 horas. Amostras tratadas termicamente por 6 horas recebem o complemento -888 em sua etiqueta de identificação. Por exemplo, a amostra 500-03-700 é a mesma descrita acima com um tratamento térmico de 6 horas a 700 °C.

5.1.2 Caracterização

5.1.2.1 Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará. As medidas 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 30° a 120° , 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 DBWSTools 2.3 [Bleicher *et al.* 2000], com uma função Pseudo-Voigt. Os gráficos de Williamson-Hall foram gerados com objetivo de determinar o tamanho do cristalito e a microdeformação das amostras.

5.1.2.2 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos da Universidade Federal do Ceará. As medidas foram realizadas utilizando-se a geometria de transmissão com uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Para tanto, as amostras foram colocadas em um suporte de acrílico de 1,45 cm de diâmetro fixado a um disco de chumbo para colimar o feixe de radiação. A calibração do equipamento foi feita com referência ao espectro do $\alpha\text{-Fe}$, de forma que a velocidade zero e a origem do deslocamento isomérico correspondem ao centro do espectro do $\alpha\text{-Fe}$. Os espectros foram ajustados por meio de um algoritmo de mínimos quadrados utilizando-se distribuições de campo magnético hiperfino e subespectros discretos.

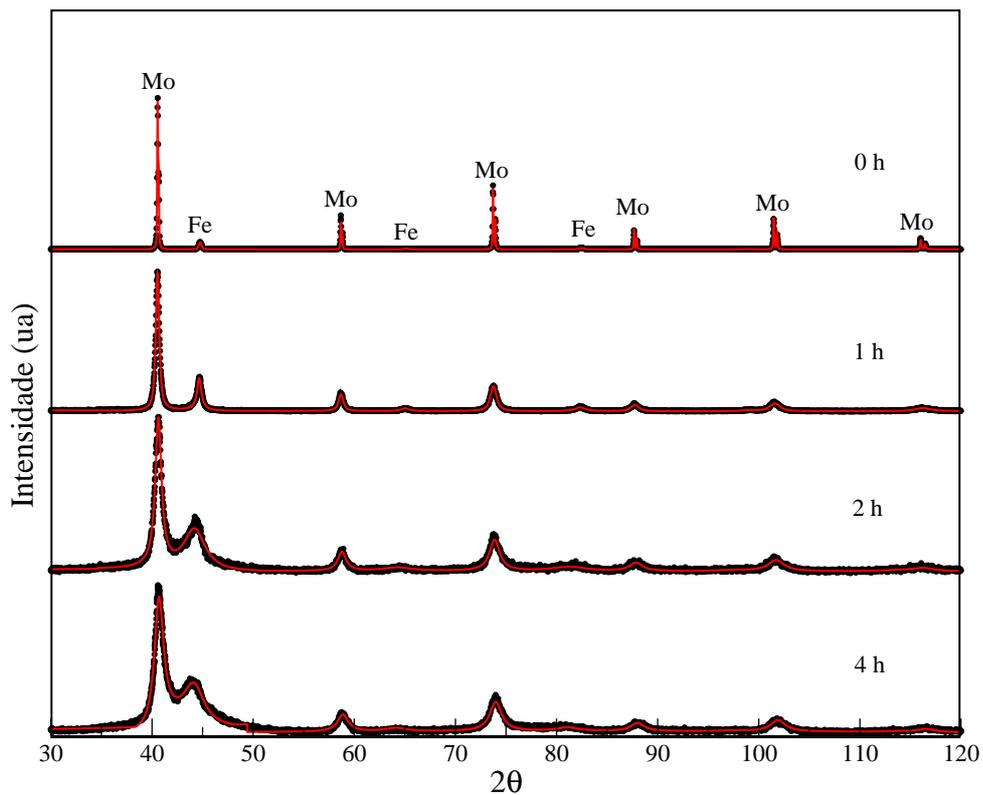
5.2 Resultados

5.2.1 Série temporal: 400 rpm

A figura 5.1 mostra os difratogramas de raios-X das amostras moídas a 400 rpm com tempo de 1h, 2h e 4h. A figura mostra as curvas experimentais (pontos pretos) e o ajuste pelo método Rietveld (linha vermelha). Os difratogramas revelam a presença das fases de Fe e Mo, ambas com estrutura CCC. É possível observar um aumento da largura de

linha dos picos com o aumento do tempo de moagem. Isso é consequência da redução do tamanho médio de grão induzido pela moagem. Além disso, pode-se observar que as duas fases (Fe CCC e Mo CCC) sobrevivem durante todo o curso da moagem.

Figura 5.1: Difratogramas de raios-x de amostras de FeMo moídas a 400 rpm



O parâmetro de rede, a , de cada fase, para cada tempo de moagem, é mostrado na tabela 5.1. A tabela mostra também os parâmetros de rede do Fe e Mo antes da moagem bem como o parâmetro padrão do Fe (ICSD-64998) e do Mo (ICSD-76147) [<http://www.portaldapesquisa.com.br/databases>] obtidos para servir como base de comparação. A partir desses dados é possível observar um ligeiro aumento do parâmetro de rede da fase Fe CCC e uma ligeira diminuição do parâmetro de rede da fase Mo CCC como função do tempo de moagem. Considerando que o raio atômico do molibdênio é maior

que o do ferro, esse resultado sugere a incorporação de Fe na matriz de Mo e de Mo na matriz de Fe, Ou seja, a difração de raios-X indica a formação de duas fases: uma solução sólida Fe-Mo na matriz CCC com parâmetro de rede próximo àquele do Fe metálico e outra solução sólida Mo-Fe na matriz CCC com parâmetro de rede próximo àquele do Mo metálico. Essas fases serão identificadas simplesmente como CCC-Fe e CCC-Mo como na tabela 5.1.

A tabela 5.1 também mostra o tamanho médio de grão calculado pela equação de Scherrer de cada fase para cada tempo de moagem. Observa-se uma redução do tamanho de grão das duas fases com resultado da moagem como era esperado. Observa-se ainda que, apesar de as fases de Fe e Mo subexistirem com a difusão de átomos de uma matriz na outra, o tamanho médio dos grãos de ambas as fases segue um processo semelhante de redução de tamanho, mantendo-se na mesma ordem de grandeza, com os grãos da fase de Fe consistentemente menores.

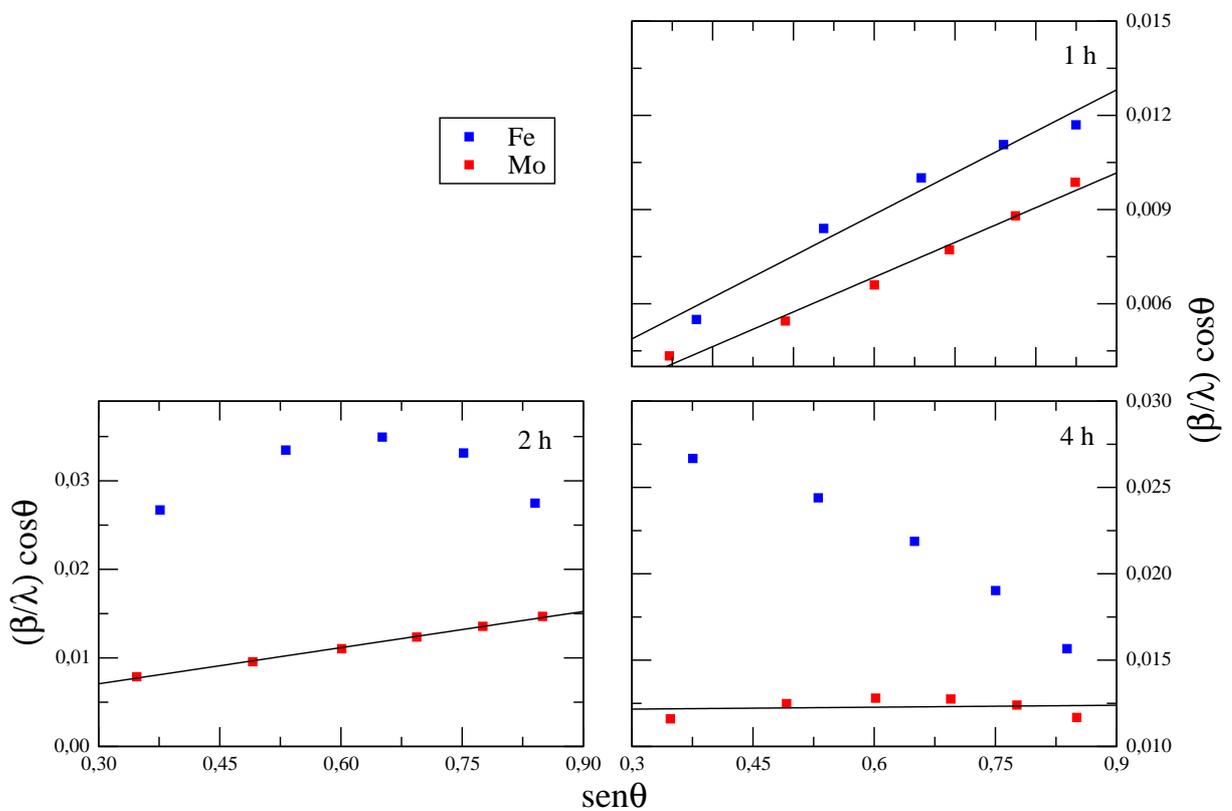
Tabela 5.1: Parâmetros estruturais de amostras FeMo moídas a 400 rpm obtidos da análise dos difratogramas de raios-X. a : parâmetro de rede; D_S : tamanho médio de grão obtido a partir da equação de Scherrer.

amostra	fase	a (Å)	D_S (nm)	R_{WP}/R_{esp}
64998	CCC-Fe	2,865		
76147	CCC-Mo	3,146		
400-00	CCC-Fe	2,865		1,43
	CCC-Mo	3,146		
400-01	CCC-Fe	2,866	11,5	1,13
	CCC-Mo	3,143	15,2	
400-02	CCC-Fe	2,899	5,1	1,24
	CCC-Mo	3,141	9,1	
400-04	CCC-Fe	2,904	4,8	1,50
	CCC-Mo	3,137	8,2	

Como foi comentado anteriormente, a equação de Scherrer não separa as contribuições de tamanho de grão e microdeformação residual. Como essa última deve ser relativamente grande em amostras produzidas por moagem mecânica, uma correção como a de

Williamson-Hal faz-se desejável. A figura 5.2 mostra os gráficos de Williamson-Hall para as amostras cujos difratogramas são mostrados na 5.1. Os pontos azuis nos gráficos representam a fase CCC-Fe e os pontos vermelhos representam a fase CCC-Mo. As linhas pretas representam o melhor ajuste linear para algumas curvas.

Figura 5.2: Análise de Williamson-Hall para as amostras de FeMo moídas a 400 rpm



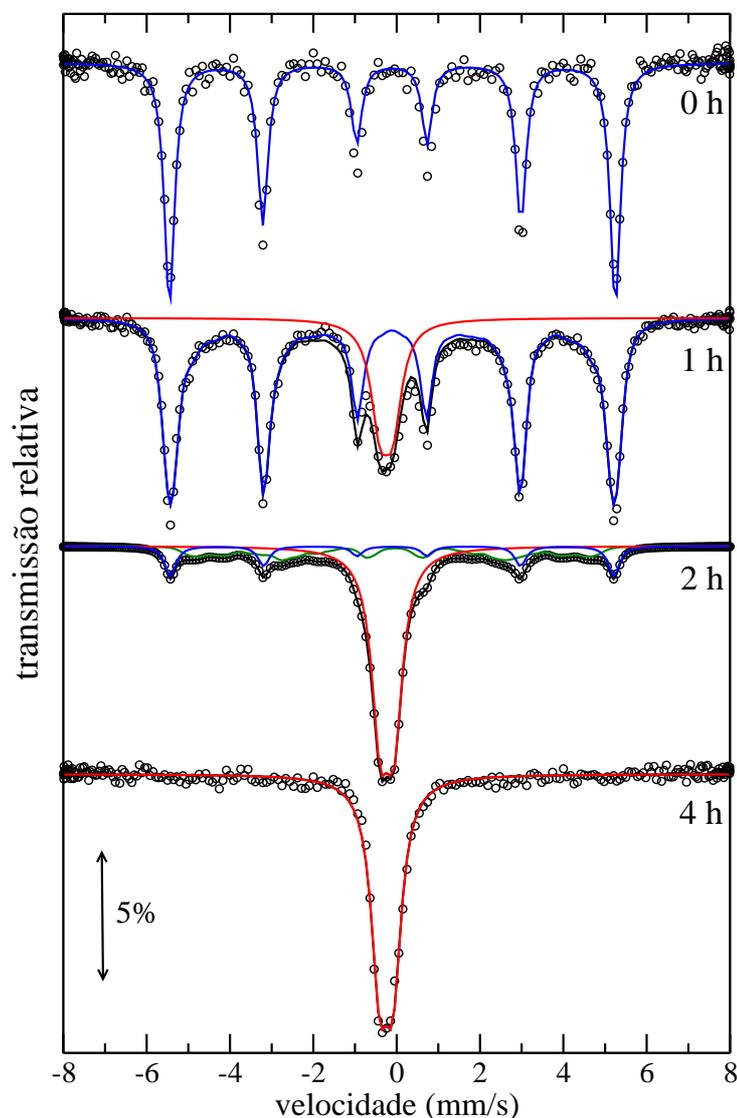
Uma inspeção na figura 5.2 permite observar que somente a fase CCC-Mo e fase CCC-Fe com 1 h de moagem apresentam curvas que são aproximadamente lineares. Ainda assim a fase CCC-Fe com 1 h de moagem e a fase CCC-Mo com 4 h de moagem apresentam desvio do comportamento linear suficiente para introduzir um considerável erro na análise. As análises feitas nos dados em que esta foi possível apontam para valores altos

de microdeformações da ordem de 0,5%. Essas observações levam à conclusão que essas amostras produzidas por moagem são de tal forma desordenadas e não-homogêneas que o método de Williamson-Hall não é apropriado para analisar os resultados de maneira quantitativa, mas sim qualitativamente.

Como foi observado a partir dos resultado de difração de raios-X, com o processo de moagem, átomos de Fe se difundem na matriz do Mo e vice-versa. Isso pode ser observado nos espectros Mössbauer pela análise de seus componentes espectrais. O ferro metálico 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 molibdênio metálico não possui 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 [Vincze e Campbell 1973]. Essa alteração é percebida pela redução do valor do campo magnético hiperfino, que é proporcional ao número de átomo de Mo na vizinhança do Fe. No limite o campo hiperfino vai a zero e o espectro Mössbauer deixa de ser um sexteto e passa a ser um dubleto.

Os espectros Mössbauer das amostras estão mostrados na figura 5.3. A amostra com 0 h de moagem apresenta somente um sexteto (linha azul) com parâmetros hiperfinos correspondentes ao α -Fe. O espectro da amostra 400-01 mostra a presença de um dubleto paramagnético (linha vermelha) além do sexteto relativo ao α -Fe. Esse dubleto pode estar associado a átomos de ferro com uma maioria de vizinhos de Mo, seja na matriz CCC do Fe ou na matriz CCC do Mo [Jartych *et al.* 2002]. A área relativa do dubleto aumenta em relação à do sexteto com o curso da moagem como pode ser observado no espectro da amostra 400-02. No espectro da amostra 400-02 também pode ser observado uma terceira componente espectral na forma de uma distribuição de campo magnético (linha verde). Essa distribuição corresponde a sítios de Fe com um número variado de vizinhos de Mo, mas esse número não é suficiente para zerar o campo hiperfino no núcleo do Fe. No final do processo de moagem, todo o sexteto é convertido em dubleto como pode ser visto no espectro da amostra 400-04.

Figura 5.3: Espectros Mössbauer de amostras de FeMo moídas a 400 rpm

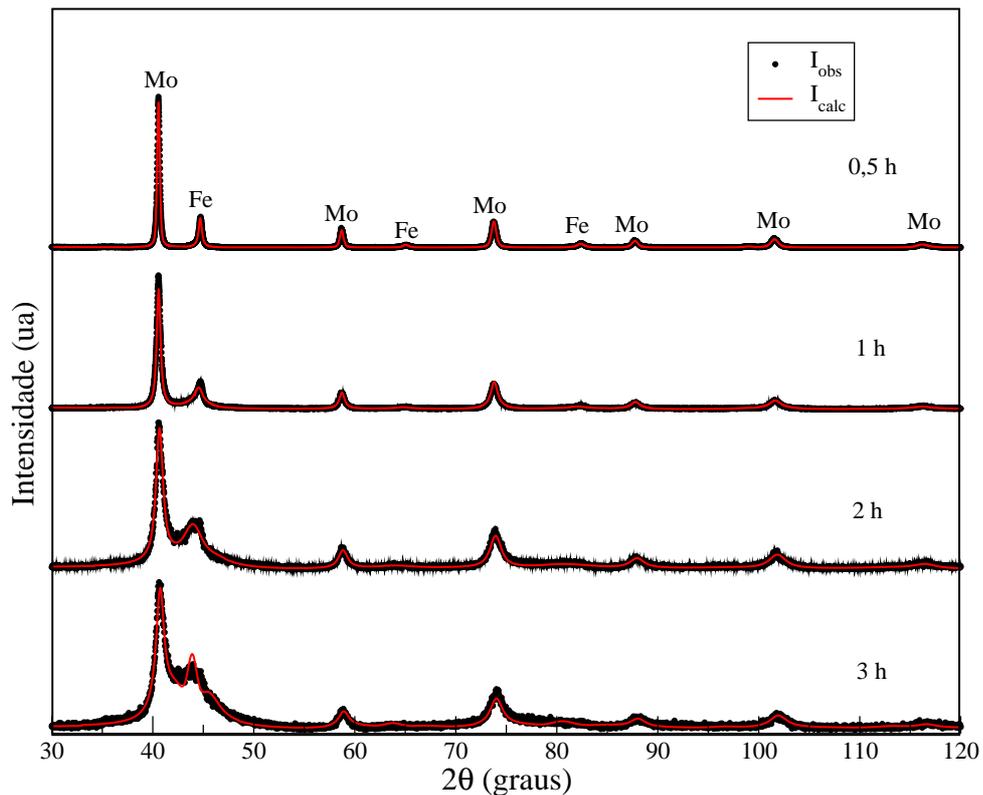


É importante observar que a difração de raios-X não permite a identificação de uma fase cristalográfica claramente sendo transformada, o que dificulta o estudo da cinética de reação. Por espectroscopia Mössbauer, por outro lado, é possível identificar duas fases magnéticas que sofrem transformação durante o curso da moagem: a fase ferromagnética de α -Fe (sexteto) e a fase paramagnética de Fe (dubleto) com vizinhança majoritária de átomos de Mo. Durante a moagem a primeira é transformada na segunda, passando por uma fase intermediária correspondente à distribuição de campo hiperfino, de forma que qualquer uma das duas pode ser igualmente utilizada para estudar a cinética de reação.

5.2.2 Série temporal: 500 rpm

A figura 5.4 mostra os difratogramas de raios-X das amostras moídas a 500 rpm com tempo de 0,5 h, 1 h, 2 h e 3 h. Como na liga moída com 400 rpm, os difratogramas apresentam as fases CCC-Fe e CCC-Mo. Também como nas amostras de 400 rpm, o parâmetro de rede da fase Fe aumenta enquanto o da fase Mo diminui com o tempo de moagem (ver tabela 5.2) indicando difusão de um elemento na matriz CCC do outro.

Figura 5.4: Difratogramas de raios-X de amostras de FeMo moídas a 500 rpm



A tabela 5.2 também mostra o tamanho médio de grão calculado pela equação de Scherrer de cada fase para cada tempo de moagem. O tamanho médio de grão da fase CCC-Mo diminui de forma consistente com o tempo de moagem como foi observado para as amostra moídas com 400 rpm. Já para a fase CCC-Fe, não se observa uma

consistência nos valores, mas isso é atribuído às incertezas do ajuste pelo método Rietveld, já que em razão do reduzido tamanho de grão e grande microdeformação, os difratogramas apresentam picos alargados e baixa relação sinal/ruído. Essa dificuldade é mais acentuada nas amostras moídas com 500 rpm supostamente em razão da maior energia transmitida ao material pelos choques. Apesar disso, é razoável considerar que o tamanho médio de grão de ambas as fases segue um processo semelhante de redução de tamanho, mantendo-se na mesma ordem de grandeza, com os grãos da fase CCC-Fe consistentemente menores.

Tabela 5.2: Parâmetros estruturais de amostras FeMo moídas a 500 rpm obtidos da análise dos difratogramas de raios-x. D_S : tamanho médio de grão obtido a partir da equação de Scherrer.

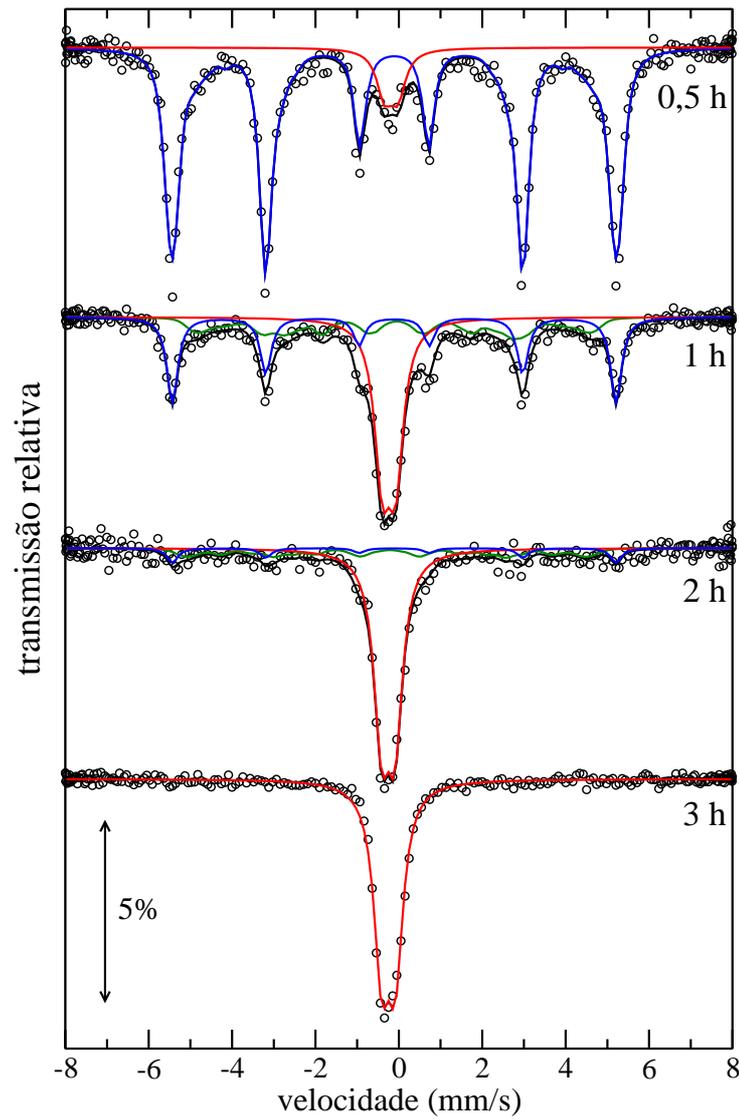
amostra	fase	a (Å)	D_S (nm)	R_{WP}/R_{esp}
500-0,5	CCC-Fe	2,866	16,4	1,31
	CCC-Mo	3,144	20,7	
500-01	CCC-Fe	2,874	4,9	1,74
	CCC-Mo	3,142	13,3	
500-02	CCC-Fe	2,914	1,9	1,34
	CCC-Mo	3,141	8,6	
500-03	CCC-Fe	2,921	3,0	1,56
	CCC-Mo	3,139	7,8	

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras moídas com 500 rpm apresentam as mesmas dificuldades de análise encontradas naqueles das amostras moídas com 400 rpm. Os gráficos não são mostrados e é suficiente reportar que, assim como para as amostras com 400 rpm, as poucas curvas que permitem um ajuste aproximadamente linear apontam para microdeformações residuais da ordem de 0,5%.

Em razão das características físicas das amostras moídas, uma análise quantitativa dos difratogramas de raios-X fica bastante comprometida. A espectroscopia Mössbauer, por ser uma técnica local, não tem seus resultados afetados por essas características das amostras. De fato, a figura 5.5 mostra os espectros Mössbauer das amostras moídas com 500 rpm e é possível observar claramente a reação de transformação da fase ferromagnética

de α -Fe na fase paramagnética de Fe com vizinhança majoritária de átomos de Mo, como foi observado para amostras moídas com 400 rpm.

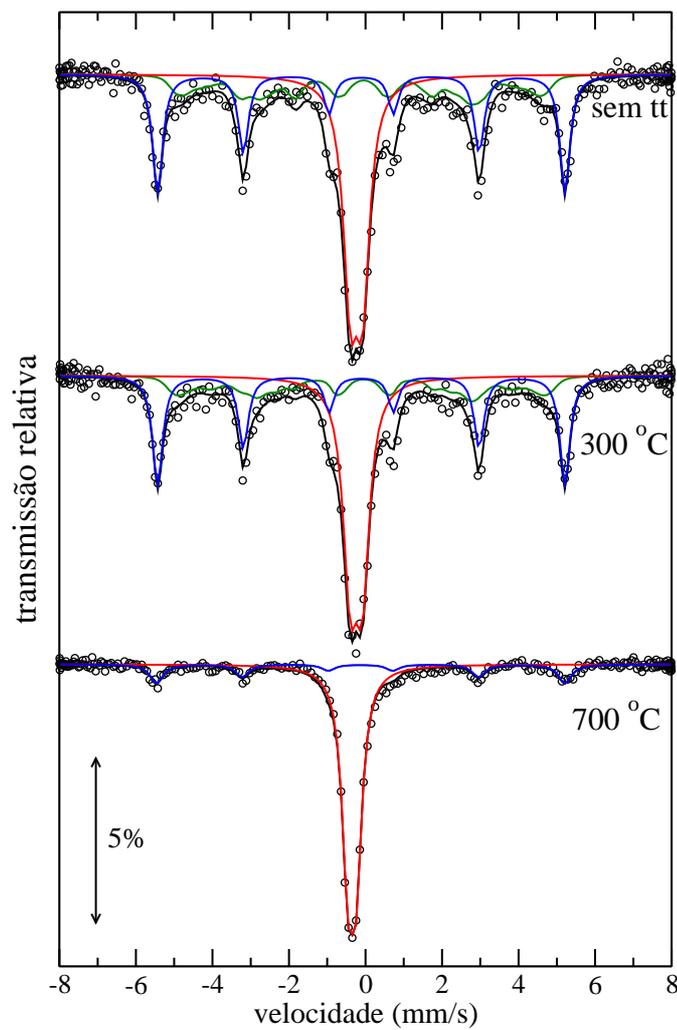
Figura 5.5: Espectros Mössbauer de amostras de FeMo moídas a 500 rpm



5.2.3 Tratamentos térmicos

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos a 300 °C e 700 °C por 6 horas com o objetivo de estudar a influência da temperatura no ordenamento e na homogeneização das amostras e seus impactos na cinética de reação. A figura 5.6 mostra os espectros Mössbauer da amostra 500-01 sem tratamento térmico e tratada nas condições descritas acima.

Figura 5.6: Espectros Mössbauer de amostras de FeMo moídas por 1 h a 500 rpm com 12 bolas submetidas a tratamentos térmicos



O espectro Mössbauer da amostra tratada à temperatura de 300 °C é virtualmente idêntico àquele da amostra sem tratamento térmico, indicando que a energia térmica associada a essa temperatura não é suficiente para induzir qualquer transformação na estrutura local dos átomos de Fe. É razoável supor que transformações de ordem de longa distância como crescimento de grão deve ocorrer nas amostras, mas isso é irrelevante para o objetivo de estudar a cinética de transformação da fase ferromagnética na fase paramagnética. De fato, o volume transformado como função do tempo de moagem fica praticamente inalterado após o tratamento térmico a 300 °C como poderá ser visto em uma seção posterior (figura 5.7).

O espectro Mössbauer da amostra submetida a tratamento térmico com temperatura de 700 °C apresentado na figura 5.6 mostra uma redução da área relativa do sexteto e o desaparecimento da distribuição de campo magnético. Isso indica que houve transformação de fase induzida pela temperatura. As temperaturas de fusão do Fe e do Mo são bem mais altas que 700 °C de forma que não esperada transições a essa temperatura na amostra em *bulk*. Porém, a drástica redução do tamanho médio de grão (para escala nanométrica) em razão da moagem é acompanhada de uma redução significativa da temperatura de fusão. Esse resultado não serve para o objetivo deste trabalho que é estudar a cinética de reação induzida pela moagem mecânica.

5.2.4 Cinética de reação

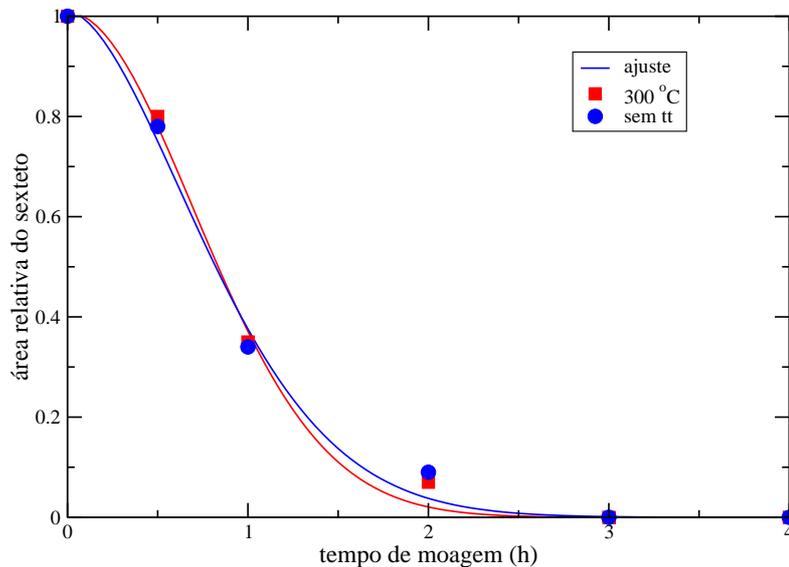
Como foi observado nas seções anteriores, a difração de raios-X permite a identificação de duas fases cristalográficas nomeadas CCC-Fe e CCC-Mo. Essas fases correspondem a soluções sólidas de Fe-Mo na matriz CCC de Fe e Mo, respectivamente. Nenhuma dessas duas fases está sofrendo uma clara transformação que pode ser acompanhada pela evolução de seu volume.

Já por espectroscopia Mössbauer é possível identificar duas fases magnéticas: uma ferromagnética de α -Fe representada pelo sexteto e uma paramagnética de Fe com maioria de vizinhos Mo, representada pelo dubleto. A cinética de reação das duas fases (sexteto se transformando em dubleto) pode ser acompanhada pela evolução de seus volumes, obtida

pelas áreas relativas dos subespectros nos espectros Mössbauer das figuras 5.3 e 5.5.

A figura 5.7 mostra a evolução da área relativa do sexteto como função do tempo de moagem, para as amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico a temperatura de 300 °C. As duas curvas são muito semelhantes confirmando que o tratamento térmico a 300 °C não influencia na cinética de reação.

Figura 5.7: Evolução temporal da área relativa do sexteto referente ao α -Fe nas amostras de FeMo moídas a 500 rpm como preparadas e submetidas a tratamento térmico de 300 °C por 6 h.



Nas duas curvas da figura 5.7 a área relativa do sexteto começa em 100% pois todos os átomos de ferro estão contidos na fase CCC-Fe. O processo de moagem induz a formação de soluções sólidas resultando no aparecimento da fase paramagnética com redução gradual do volume da fase α -Fe e aumento gradual do volume da fase paramagnética traduzido pela redução da área relativa do sexteto e aumento da do dubleto. A reação se completa quando todo o sexteto é transformado e sua área relativa é zero.

Matteazzi *et al.* [1993] propuseram uma lei cinética global empírica para a mecanossíntese de carbetos de ferro:

$$V(t) = ke^{-bt^c}, \quad (5.1)$$

onde $V(t)$ é o volume de fase transformado e k , b e c são constantes empíricas. O valor de c estaria relacionado com as energias de impacto e b a "condições de moagem". O valor de k somente determina a escala. A lei cinética da equação (5.1) também foi usada com sucesso para estudar os sistemas Fe-Cu e Fe-N [Vasconcelos e de Figueiredo 2003]. Moumeni *et al.* [2006] utilizam um lei cinética equivalente para estudar ligas de Fe 6 wt.% Mo.

Para se aplicar a equação (5.1) no estudo da cinética das ligas FeMo deste trabalho, é preciso traçar a evolução do volume da fase ferromagnética como função do tempo de moagem. Como a liga tem concentração de 50 at.% de ferro, é razoável sugerir que as áreas da figura 5.7 representam 50 at.% do volume da amostra. Seguindo esse raciocínio, a figura 5.8 mostra a evolução da fração molar da fase α -Fe com relação ao volume total do material para as amostras produzidas com 400 rpm e 500 rpm sem tratamento térmico.

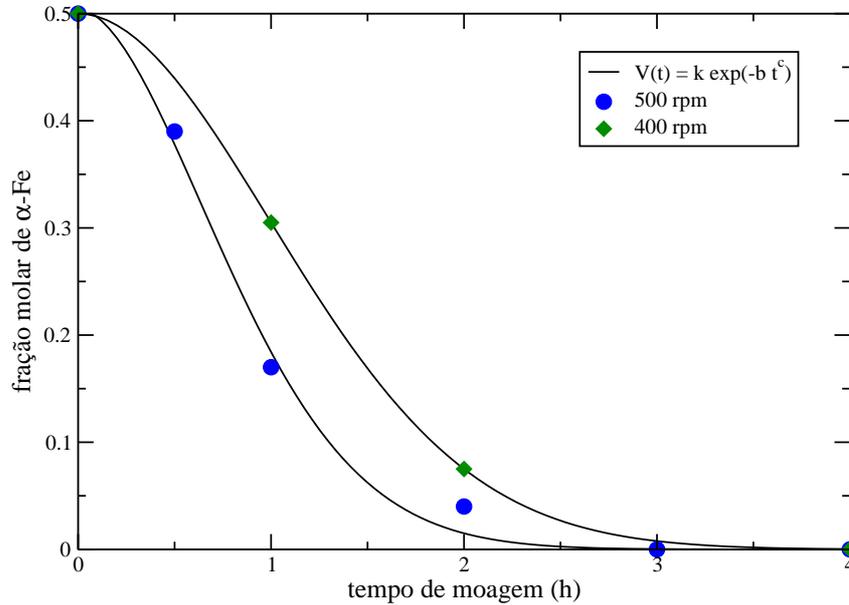
Os círculos e triângulos na figura 5.8 representam os valores experimentais da fração molar de α -Fe obtidos a partir das áreas dos sextetos nos espectros Mössbauer. As linhas sólidas representam o melhor ajuste da lei empírica da equação (5.1) aos pontos experimentais.

A afinidade triboquímica para destruir a fase α -Fe pode ser escrita como definida na equação (3.20):

$$\xi^{\alpha\text{-Fe}}(t) \propto \frac{dX_{\alpha\text{-Fe}}(t)}{dt} \frac{1}{X_{\alpha\text{-Fe}}(t) [1 - X_{\alpha\text{-Fe}}(t)]}, \quad (5.2)$$

onde $X_{\alpha\text{-Fe}}(t)$ é o volume da fase α -Fe no instante de tempo t obtido pelos ajustes das curvas da figura 5.8. A figura 5.9 mostra a evolução temporal de $\xi^{\alpha\text{-Fe}}$ para as séries de amostras moídas com 400 rpm e 500 rpm. Para se obter as curvas da figura 5.9, o tempo de moagem foi multiplicado e os valores de $\xi^{\alpha\text{-Fe}}(t)$ foram divididos pelo número de esferas de forma a se obter uma escala de afinidade triboquímica por esfera contra tempo de moagem por esfera.

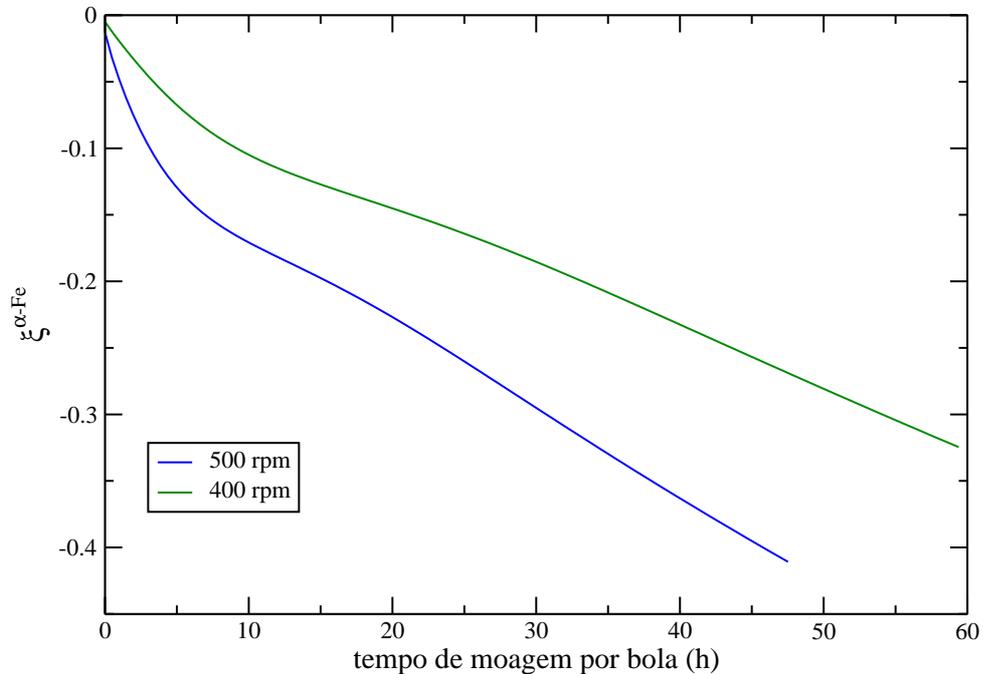
Figura 5.8: Evolução temporal da fração molar da fase α -Fe nas amostras de FeMo moídas a 500 rpm e 400 rpm. As linhas sólidas são os ajustes feitos utilizando a equação (5.1).



As duas curvas de afinidade triboquímica da figura 5.9 apresentam comportamento semelhante. Elas revelam alta reatividade no início do processo ($\frac{d\xi}{dt}$ é grande quando $t = 0$) o que indica que a reatividade é proporcional ao gradiente de concentração entre as fases de α -Fe e rica em Mo. A taxa de reação aumenta em razão do aumento das superfícies de contato entre as duas fases (redução do tamanho de grão e difusão dos elementos). Ainda pode ser observado que o valor absoluto de $\xi^{\alpha\text{-Fe}}$ é uma função monotônica do tempo mostrando que não a saturação não é atingida e que a capacidade reativa dos reagentes não diminui, ou seja, a reação para em razão da falta de reagentes. Os valores de $\xi^{\alpha\text{-Fe}}$ para a moagem a 500 rpm são consistentemente maiores (em módulo) que aqueles para 400 rpm, sugerindo que o efeito da velocidade de reação é aumentar a reatividade do processo em razão da maior energia envolvida nos choques.

O comportamento da afinidade triboquímica desse sistema Fe-Mo é similar àquele observado para um sistema Fe-N publicado anteriormente [Vasconcelos e de Figueiredo 2003] e mostrado na figura 5.10a. Os sistemas Fe-Mo e Fe-N têm em comum o fato de serem ambos formados por reações exotérmicas (com entalpia de mistura negativa). O comportamento de ξ para um sistema endotérmico (com entalpia de mistura positiva)

Figura 5.9: Afinidade triboquímica para destruir a fase α -Fe nas amostras de FeMo moídas a 500 rpm e 400 rpm obtida a partir da equação (3.20). Os eixos for normalizados pelo número de esferas.

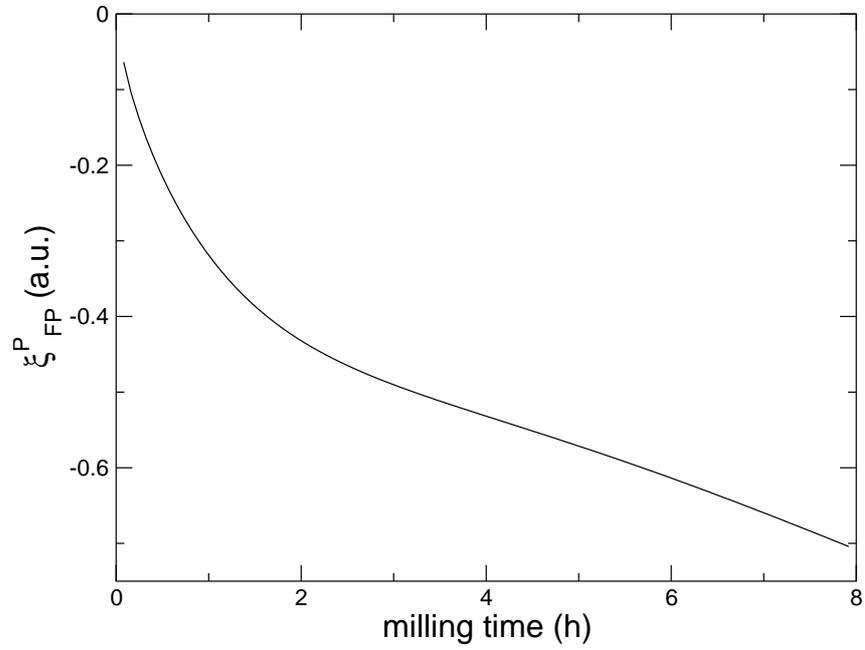


como o Fe-Cu é marcadamente diferente [Vasconcelos e de Figueiredo 2003], como pode ser visto na figura 5.10b.

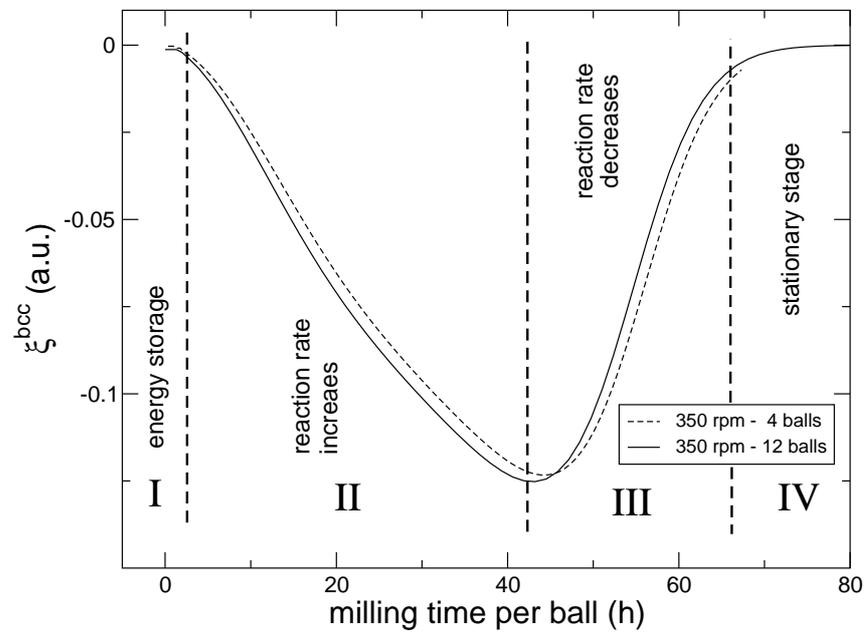
Sobre o sistema Fe-Cu, Vasconcelos e de Figueiredo [2003] explicam que a figura 5.10b revela quatro estágios distintos bem definidos. O primeiro é um estágio estático onde o sistema apenas armazena energia e não ocorre nenhuma reação química. O segundo estágio é caracterizado pelo início da reação seguido por um aumento de sua velocidade. A reação ocorre apenas nas interfaces CCC/CFC e dessa forma esse aumento de velocidade é esperado quando a superfície total aumenta (tamanho de grão diminui). No terceiro estágio ocorre uma desaceleração da reação que pode ser explicado pela aproximação do limite de solubilidade do ferro na rede CFC do cobre. O quarto e último estágio é caracterizado por um valor nulo de ξ indicando que o estágio estacionário foi atingido.

A presença de um estágio estacionário (com $\xi = 0$) no final da reação endotérmica de Fe-Cu sugere que pode haver matéria-prima não reagida sobrando na amostra, o que não acontece nas reações exotérmicas de Fe-Mo e Fe-N, onde não é atingida saturação.

Figura 5.10: Afinidade triboquímica dos sistemas Fe-Cu e Fe-N.



(a) Fe-N



(b) Fe-Cu

Fonte: Vasconcelos e de Figueiredo [2003]

6. CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo estudar por espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X a cinética de reação da solução sólida Fe-Mo produzida por moagem mecânica de altas energias. Para tanto, pós metálicos elementares de Fe e Mo, na proporção de 50at.% foram moídos em um moinho planetário com velocidade de rotação das jarras de 400 rpm e 500 rpm, usando jarras e esferas de aço inoxidável. Para cada velocidade de rotação, o material foi processado com vários tempos de moagem de forma a se obter amostras de vários estágios da reação.

Os difratogramas de raios-X mostraram a presença de duas fases com estrutura CCC, correspondentes ao Fe e Mo metálicos, em todas amostras produzidas com as duas velocidades de rotação. Ajustes dos difratogramas, realizados pelo método Rietveld, mostraram que o parâmetro de rede da fase CCC Fe aumentou enquanto que o da fase CCC Mo diminuiu com o tempo de moagem. Como o Fe tem raio atômico menor que o Mo, esse resultado indica a difusão de Mo na matriz do Fe e de Fe na matriz do Mo.

A equação de Scherrer foi utilizada para mostrar que as duas fases, em cada amostra, apresentam tamanhos médios de cristalito comparável e que houve redução do tamanho de grão para ambas as fases com o tempo de moagem, como era esperado. O método de Williamson-Hall foi aplicado com o objetivo de separar as contribuições de tamanho de grão e microdeformação. Porém, em razão do alto grau de desordem do material moído, foi observado que o método de Williamson-Hall não é apropriado para analisar essas amostras de forma quantitativa.

Os espectros Mössbauer das amostras apresentaram até três contribuições: um sexteto ferromagnético correspondente ao Fe metálico; um dubleto paramagnético correspondente a átomos de Fe com uma maioria de vizinhos de Mo, seja na matriz CCC do Fe ou na matriz CCC do Mo; e uma terceira componente espectral na forma de uma distribuição

de campo magnético correspondente a sítios de Fe com um número variado de vizinhos de Mo, mas esse número não é suficiente para zerar o campo hiperfino no núcleo do Fe. Nas duas séries de amostras, com velocidades de rotação de 400 rpm e 500 rpm, o sexteto inicial (correspondente ao Fe metálico) foi totalmente convertido em um dubleto, passando pelo estágio intermediário das distribuições de campo hiperfino.

É importante observar que a difração de raios-X não permitiu a identificação de uma fase cristalográfica claramente sendo transformada, o que dificulta o estudo da cinética de reação. Por espectroscopia Mössbauer, por outro lado, foi possível identificar duas fases magnéticas que sofreram transformação durante o curso da moagem: a fase ferromagnética de α -Fe e a fase paramagnética de Fe com vizinhança majoritária de átomos de Mo.

A cinética de transformação do sexteto ferromagnético foi estudada utilizando um modelo baseado nas transformações dos volumes das fases representando pela quantidade afinidade triboquímica. A evolução temporal da afinidade triboquímica apresenta comportamento semelhante para as reações realizadas com 400 rpm e 500 rpm, com os valores para 500 rpm consistentemente maiores (em módulo), sugerindo que o efeito da velocidade de reação é aumentar a reatividade do processo em razão da maior energia envolvida nos choques.

A afinidade triboquímica revelou uma alta reatividade no início do processo seguido por um aumento (em módulo) da taxa de reação indicando que a reatividade está relacionada ao gradiente de concentração entre as fases e às superfícies de contato entre elas. O valor absoluto de afinidade triboquímica é uma função monotônica do tempo mostrando que não foi atingida a saturação e que a capacidade reativa dos reagentes não diminuiu.

Os resultados para o sistema Fe-Mo foram comparados com resultados para os sistemas Fe-N e Fe-Cu publicados na literatura. Foi observado que o comportamento da afinidade triboquímica para o Fe-Mo é similar àquele para o Fe-N, pois estes têm em comum o fato de serem ambos formados por reações exotérmicas (com entalpia de mistura negativa). O comportamento da afinidade triboquímica para o sistema endotérmico (com entalpia de mistura positiva) Fe-Cu é marcadamente diferente.

REFERÊNCIAS

- [Azaroff 1968]. L. V. AZAROFF. *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill (1968)
- [Bancroft 1973]. G. M. BANCROFT. *Mössbauer Spectroscopy: An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*. McGraw-Hill (1973)
- [Bleicher *et al.* 2000]. L. BLEICHER, J. M. SASAKI E C. O. PAIVA-SANTOS. Development of a graphical interface for the Rietveld refinement program DBWS. *J. Appl. Crystallography*, **33**, 1189 (2000)
- [Callister 2002]. W. D. CALLISTER. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. LTC Editora (2002)
- [Chen e Yang 2007]. Y. L. CHEN E D. P. YANG. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. John Wiley & Sons (2007)
- [Cullity e Sotck 2001]. B. D. CULLITY E S. R. SOTCK. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall (2001)
- [Dickson e Berry 1986]. D. P. E. DICKSON E F. J. BERRY. *Mössbauer Spectroscopy* (1986)
- [Goldanskii e Herber 1968]. V. I. GOLDANSKII E R. H. HERBER. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. Academic Press (1968)
- [Greenwood e Gibb 1971]. N. N. GREENWOOD E T. C. GIBB. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall (1971)
- [Gütlich *et al.* 2001]. P. GÜTLICH, E. BILL E A. X. TRAUTWEIN. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001)

- [Jartych *et al.* 2002]. E. JARTYCH, M. KAROLUS, D. OLESZAK, J.K. ZURAWICZ, J. SARZYFISKI E M. BUDZYNSKI. Structure and Hyperfine Interactions in Mechanosynthesized Iron-Molybdenum Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **337**, 69–75 (2002)
- [Koch e Whittenberger 1996]. C. C. KOCH E J. D. WHITTENBERGER. Mechanical Milling/Alloying of Intermetallics. *Intermetallics*, **4**, 339–385 (1996)
- [Lu e Lai 1998]. L. LU E M. LAI. *Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers (1998)
- [Matteazzi *et al.* 1993]. P. MATTEAZZI, D. BASSET, F. MIANI E G. LE CAËR. Mechano-synthesis of Nanophase Materials. *NanoStructured Materials*, **2**, 217–229 (1993)
- [Moelle e Fecht 1995]. C.H. MOELLE E H.J. FECHT. Thermal Stability of Nanocrystalline Iron Prepared by Mechanical Attrition. *Nanostructured Materials*, **6**, 421–424 (1995)
- [Moumeni *et al.* 2006]. H. MOUMENI, S. ALLEG E J.M. GRENECHE. Formation of Ball-Milled Fe-Mo Nanostructured Powders. *Journal of Alloys and Compounds*, **419**, 140–144 (2006)
- [Paiva-Santos 2001]. C. O. PAIVA-SANTOS. *Aplicações do Método Rietveld*. Instituto de Química da UNESP (2001)
- [Rios e Padilha 2007]. P. R. RIOS E A. F. PADILHA. *Transformações de Fases*. Artiber Editora Ltda (2007)
- [Santos 2006]. R. G. SANTOS. *Transformações de Fases*. UNICAMP (2006)
- [Schaffer e Forrester 1997]. G. B. SCHAFFER E J. S. FORRESTER. The Influence of Collision Energy and Strain Accumulation on the Kinetics of Mechanical Alloying. *Journal of Materials Science*, **32**, 3157–3162 (1997)
- [Schumacher *et al.* 1989]. S. SCHUMACHER, R. BIRRINGER, R. STRAUB E H. GLEITER. Diffusion of Silver in Nanocrystalline Copper between 303 and 373. *Acta Metallurgica*, **37**, 2485–2488 (1989)

- [Soni 2001]. P. R. SONI. *Mechanical Alloying Cambridge International Science Publishing*. Cambridge International Science Publishing (2001)
- [Suryanarayana 2001]. C. SURYANARAYANA. Mechanical Alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, **46**, 1–184 (2001)
- [Vasconcelos 1999]. I. F. VASCONCELOS. *Modelos da Mecanossíntese Discutidos a Partir de Resultados Experimentais e Numéricos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (1999)
- [Vasconcelos e de Figueiredo 2003]. I. F. VASCONCELOS E R. S. DE FIGUEIREDO. Transformation Kinetics on Mechanical Alloying. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 3761–3767 (2003)
- [Vincze e Campbell 1973]. I. VINCZE E I. A. CAMPBELL. Mössbauer measurements in iron based alloys with transition metals. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **3**, 647–663 (1973)
- [Wang *et al.* 2003]. P. WANG, N. BHATE, K.S CHAN E K.S. KUMAR. Colony Boundary Resistance to Crack Propagation in Lamellar Ti-46Al. *Acta Materialia*, **51**, 1573–1591 (2003)
- [Young 1993]. R. A. YOUNG. *The Rietveld Method*. Oxford University Press (1993)
- [Zhang *et al.* 2010]. J. ZHANG, Q. WANG, Y. WANG, L. WEN E C. DONG. 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*, **505**, 179–182 (2010)