Hugo Franco

SBI-IFUSP

305M810T0613

EFEITO MÖSSBAUER EM LIGAS FERRO-NÍQUEL OBTIDAS POR DECOMPOSIÇÃO DE OXALATOS

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo
1982

A MEUS PAIS

AGRADECIMENTOS

Dentre todos os que colaboraram na elaboração desta dissertação, agradeço especialmente:

a Hercílio, pela orientação dada ao longo deste trabalho,

a Lena, por ter aprimorado a infraestrutura de Espectroscopia Mössbauer,

ao Grupo de Cristalografia e Raios X do IFUSP, pela execução de diagramas de Debye-Scherrer,

a equipe de perfuração do CCE da USP, que digitou todos os espectros deste trabalho,

a Dayse, pela primorosa datilografia.

a FAPESP, pelo apoio financeiro.

Í N D I C E

RESUMO	1
ABSTRACT	2
I. O SISTEMA FERRO-NÍQUEL	
A) Introdução	3
B) Métodos Experimentais para o Estudo do Diagrama de Fases	6
C) Métodos não Convencionais para a Obtenção do Equilíbrio	14
D) A Segregação no Sistema Fe-Ni	30
E) Objetivos deste Trabalho	35
II. MATERIAIS E MÉTODOS	
A) Preparação das Amostras	36
B) Espectrômetro Mössbauer	39
C) Análise dos Espectros	40
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
A) Transição Ordem-Desordem em Ligas Fe ₅₀ Ni ₅₀	43
B) Estudo Preliminar da Segregação	47
C) Mapeamento da Segregação no Diagrama de Fases	51
D) Refinamento das Medidas	56
E) Medidas com Raios X	60
F) Medidas do Campo Hiperfino	70
G) Cinética da Segregação	78
CONCLUSÕES	86
APÊNDICE - DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL E EFEITO MÖSSBAUER .	89
BIBLIOGRAFIA	96

R E S U M O

Investigamos o fenômeno da segregação de fases em ligas ferro-níquel de estrutura cúbica de faces centradas, na região do invar (~ 35 a 50% Ni). As amostras foram preparadas pela decomposição térmica de oxalatos mistos $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a temperaturas selecionadas; este método de preparação assegura que o equilíbrio termodinâmico é atingido muito mais rapidamente que pelos métodos convencionais.

As amostras foram examinadas por espectroscopia Mössbauer; evidências anteriores mostraram que as duas fases re-sultantes da segregação diferem notavelmente em suas propriedades magnéticas, mas são idênticas do ponto de vista estrutural, o que impossibilita a sua distinção pelas técnicas usuais de raios X.

Amostras foram preparadas com concentrações entre 36 e 50% Ni e a temperaturas entre 350 e 600°C . O aparecimento de uma linha central no espectro Mössbauer foi usado como cri-tério para a ocorrência de segregação. Dessa forma, mapeamos a fronteira do "gap" de miscibilidade nessa região do diagrama de fases do Fe-Ni.

A B S T R A C T

We have investigated the phenomenon of phase segregation in iron-nickel alloys with a face-centered cubic structure, in the invar region (~ 35 to 50% Ni). The samples were prepared by thermal decomposition of mixed oxalates, $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, at selected temperatures. This method ensures that thermodynamic equilibrium is reached much more rapidly than by conventional methods.

The samples were examined by means of Mössbauer spectroscopy; previous evidence has shown that the two phases resulting from segregation differ markedly in their magnetic properties but are structurally identical, which renders their distinction impossible by usual X-ray techniques.

Samples were prepared at concentrations between 36 and 50% Ni and at temperatures ranging from 350 to 600°C. The appearance of a central line in the Mössbauer spectrum was taken as the criterion for segregation occurrence. We thus mapped the miscibility gap boundary in this region of the Fe-Ni phase diagram.

CAPÍTULO I

O SISTEMA FERRO-NÍQUEL

A) INTRODUÇÃO

O sistema Ferro-Níquel está presente em muitas ligas de aplicação industrial tais como as ligas Invar (composição de 30 a 40% de Níquel), caracterizadas por um baixo coeficiente de expansão térmica, os aços austeníticos e as ligas magnéticas conhecidas como Permalloys, usadas por exemplo em núcleos de transformadores.

Por este motivo, as ligas deste sistema foram extensivamente estudadas nas últimas décadas. Seu diagrama de fases, mostrado na Figura 1, apresenta, em sua porção sólida, um extenso domínio de concentrações e temperaturas em que ocorre a fase cúbica de fase centrada. Na região rica em ferro, a temperaturas suficientemente baixas, há uma região de coexistência de fases γ (F C C) e α (B C C) e finalmente uma região em que ocorre apenas a fase α , que é a estrutura cristalina do ferro puro à temperatura ambiente.

Também na região rica em ferro, o sistema Fe-Ni possui uma transformação cristalina denominada transformação martensítica, que ocorre independentemente da difusão, mesmo à temperatura do nitrogênio líquido, por meio de deslizamento de planos da rede cristalina. Tratando-se de uma transformação que envolve grandes porções do cristal, ocorre de maneira rápida, ao contrário dos mecanismos usuais de nucleação.

A temperatura da transformação martensítica (M_s) e sua transformação inversa (A_s) podem diferir de várias centenas de graus, como se vê na Figura 2. Esta grande histerese

Fe-Ni

678

FIGURA 1. Diagrama de fases do ferro-níquel. Extraído de (1).

Fig. 380. Fe-Ni. (See also Fig. 379.)

FIGURA 2. Dependência da temperatura da transformação martensítica (M_s) e sua inversa (A_s) com a concentração (1).

térmica gera uma ambigüidade no que concerne ao estado de equilíbrio, quando estamos entre as duas temperaturas de transformação. Nesta faixa, a estrutura cristalina depende fortemente da história térmica do material.

O diagrama de fases mostrado na Figura 1 está bem estabelecido apenas para temperaturas acima de $\approx 400^{\circ}\text{C}$. Abaixo desta temperatura, a lentidão das transformações de fase dificulta a determinação segura do estado de equilíbrio termodinâmico, a despeito de tratamentos prolongados (até centenas de dias), sendo muitas vezes necessário recorrer a extrapolações.

Descreveremos a seguir diversos métodos usados para o estudo do estado de equilíbrio do Fe-Ni por diversos autores. Inicialmente mencionaremos as técnicas usuais para determinação do diagrama de fases que, juntamente com os métodos tradicionais de metalurgia, fornecem os resultados conhecidos acima de 400°C ; em seguida, descreveremos métodos tentativos para a obtenção do equilíbrio abaixo deste limite.

B) MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA O ESTUDO DO DIAGRAMA DE FASES

1) Difração de raios X

O método mais usual para a obtenção de diagramas de fases consiste em tirar um diagrama de Debye-Scherrer das ligas em questão e observar as linhas correspondentes às várias fases, determinando as regiões do diagrama de concentrações versus temperaturas correspondentes a uma ou mais fases. O resultado de um estudo desse tipo acha-se ilustrado na Figura 3. As ligas usadas neste caso foram homogeneizadas a 1000°C , mergulhadas em água para um resfriamento rápido (quenching) e em se

FIGURA 3. Determinação do diagrama de fases do ferro-níquel por meio de difração de raios-X. Extraído de (2).

guida tratadas por longos períodos (até 300 dias) em vácuo, nas temperaturas escolhidas. Posteriormente reduzidas a pó, tiveram seus diagramas de Debye-Scherrer analisados. Com um grande número de medidas desse tipo, foi possível delimitar as fronteiras no diagrama de fases acima de 400°C .

2) Métodos Magnéticos

O sistema Fe-Ni apresenta peculiaridades em suas propriedades magnéticas, chegando a tornar-se paramagnético à temperatura ambiente em uma pequena faixa de concentrações. Tais peculiaridades manifestam-se tanto em propriedades macroscópicas (por exemplo, a magnetização de saturação) quanto microscópicas (campo hiperfino). Fazendo-se uso dessas propriedades, medidas magnéticas podem também trazer informação sobre o comportamento do Fe-Ni.

a) Curvas de magnetização

Nas ligas Fe-Ni, tanto a magnetização de saturação como a temperatura de Curie dependem fortemente da concentração e da fase cristalina, como podemos ver nas Figuras 4 e 5. Consequentemente, ligas homogêneas apresentam uma curva de magnetização de saturação em função da temperatura característica de sua composição e estrutura. Uma amostra que porventura seja constituída de mais de uma estrutura cristalina terá uma curva de aspecto mais complexo, apresentando pontos de inflexão às temperaturas de Curie de seus componentes. Nas Figuras 6 e 7 vemos os dois tipos de curvas. Por meio de curvas como essas, a presença de mais de uma fase pode ser detectada e, com isso, determinado o diagrama de fases. Estudos desse tipo levaram essencialmente aos mesmos resultados na difração de raios

FIGURE 7. (a) The variation of the magneton number of b.c.c. (solid points) and f.c.c. (open points) with composition for iron + nickel alloys, according to the present measurements. (b) The initial part of figure 7 (a) for low nickel contents drawn on a magnified scale.

FIGURA 4. Dependência da magnetização de saturação com a concentração de níquel nas ligas FeNi. Extraído de (3).

FIGURE 8. The dependence of Curie temperature on composition for f.c.c. iron + nickel alloys.

FIGURA 5. Dependência da temperatura de Curie com a concentração de níquel. Extraída de (3).

FIG. 1.—Magnetic-Intensity/Temperature Curves of Quenched Alloys, (a) 23% nickel, α phase (body-centred cubic); (b) 50% nickel, γ phase (face-centred cubic).

FIGURA 6. Curvas típicas de magnetização em função da temperatura para duas ligas homogêneas de diferentes estruturas cristalográficas (5).

FIG. 2.—16% Nickel Alloy. (a) Quenched, pure α ; (b) after 18 days' anneal at 525°C, $\alpha + \gamma$.

FIGURA 7. Comparação de curvas de magnetização versus temperatura de uma liga homogênea e de uma liga contendo fases α e γ (5).

X e também se restringiram a temperaturas superiores a 400°C , devido à lentidão dos processos de recozimento a temperaturas mais baixas.

b) Espectroscopia Mössbauer

Também o efeito Mössbauer pode ser usado para observar diferentes fases no Fe-Ni. O campo hiperfino nos sítios do ferro acha-se em estreita ligação com a magnetização local e portanto com a magnetização de saturação macroscópica. Também o campo hiperfino varia com a composição da liga e depende de sua estrutura cristalina, como podemos ver na Figura 8.

Para ilustrar esta dependência, reproduzimos (Figura 9) alguns espectros de ligas Fe-Ni, à temperatura ambiente. Todos eles correspondem a ligas FCC, homogeneizadas a altas temperaturas e temperadas para evitar mudanças de fase. Podemos ~~ver em quase todos os espectros um~~ sextupletto de linhas largas, cujo desdobramento diminui à medida que nos aproximamos da faixa de concentrações em que a liga se torna paramagnética, na qual o sextupletto se reduz a uma única linha alargada até tornar-se um singleto paramagnético.

Na região ferromagnética, o sextupletto exibe linhas alargadas se comparadas com as linhas do ferro puro. Ocorre que, tratando-se de uma liga desordenada, cada um dos 12 sítios vizinhos a um átomo de ferro pode ser ocupado aleatoriamente por um átomo de ferro ou níquel. Isto dá origem a um conjunto de vizinhanças possíveis para os átomos de ferro, com ocorrências ponderadas pela concentração relativa de níquel e pela multiplicidade de maneiras com que dada vizinhança pode ocorrer. O espectro resultante é a soma ponderada desses "espectros elementares", cada um dos quais com um campo hiperfino e um desdo

Figure 3. Variation of the hyperfine field at ^{57}Fe nucleus in Fe-Ni alloys.

FIGURA 8. a) Campo hiperfino $\tilde{a}$ temperatura ambiente em função da concentração de níquel de ligas Fe-Ni homogêneas (6).

FIGURA 8. b) Campo hiperfino em função da concentração (detalhe) (18).

bramento quadrupolar próprio. Daí o alargamento característico das linhas.

A presença de mais de uma fase, ou de Fe-Ni com mais de uma composição, pode ser, em princípio, detectada pelo seu espectro Mössbauer, se este se apresentar como a superposição de dois ou mais espectros de ligas homogêneas como os da Figura 9. Assim, o segundo espectro mostrado na Figura 10 corresponde à superposição de um espectro de Fe-Ni fase α (B C C) e um espectro de fase γ (F C C), em uma região de concentrações em que a última é paramagnética. Na prática, este processo não foi usado sistematicamente para o estudo do diagrama de fases, tendo a difração de raios X sido utilizada pela maioria dos autores.

C) MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DO EQUILÍBRIO

Os experimentos até agora descritos envolviam ligas preparadas pelos métodos usuais da metalurgia, a saber, fusão dos metais, têmpera (quenching), recozimentos (annealings) e, eventualmente, encruamentos (cold work). Em experimentos mais recentes, essas mesmas técnicas foram aperfeiçoadas utilizando-se cadinhos de levitação magnética e metais de grande pureza, embora conceitualmente o método de preparação permanecesse o mesmo. Da mesma forma, métodos mais modernos de observação dos espécimes tais como Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Micro Análise (EPM) vieram a ser utilizados como alternativa aos métodos metalográficos convencionais. Apesar desses refinamentos que melhoram a sensibilidade da experiência e controlam mais rigorosamente a preparação das amostras, a lenti -

Fig. 2. Mössbauer spectra of laboratory prepared disordered iron-nickel alloys with varying nickel concentration. The spectra were recorded at room temperature. Source ^{57}Co in Rh.

FIGURA 9. Espectros Mössbauer à temperatura ambiente de ligas homogêneas FeNi (7).

Fig. 3. Typical Mössbauer spectra at various temperatures of examined alloys. FeNi 22% (a) quenched, (b) annealed, and (c) cooled to 100 K

FIGURA 10. Espectros Mössbauer de ligas FeNi com 22% de Ni. Notar os dois sub-espectros, correspondendo às fases α e γ , na liga recozida (annealed) (8).

dão da difusão, inerente aos tratamentos térmicos continua a ser um entrave.

Nas décadas de 60 e 70, uma série de estudos envolvendo ligas Fe-Ni obtidas de maneiras não tradicionais foram levadas a cabo, buscando-se a produção da liga em seu equilíbrio termodinâmico. Dentre as técnicas utilizadas, mencionamos:

- Métodos químicos de obtenção da liga.
- Irradiação das ligas com elétrons ou nêutrons.
- Amostras naturais, encontradas em meteoritos.

Estas técnicas podem, de maneiras diversas, contornar o problema da lentidão das transformações cristalinas da liga abaixo de 500°C , possivelmente a principal causa das discrepâncias existentes entre os resultados de muitos autores.

No caso dos métodos químicos, a liga pode ser produzida a temperaturas relativamente baixas, eventualmente à temperatura em que se deseja obter o equilíbrio termodinâmico. Espera-se com isto obter a liga em um estado mais próximo do equilíbrio do que com uma fusão seguida de têmpera e recozimento. A própria reação química na qual a liga se forma pode dar origem a um grande número de defeitos na rede cristalina que têm o efeito de acelerar a difusão.

As ligas submetidas à irradiação por elétrons ou nêutrons têm sua difusão atômica artificialmente acelerada pois as partículas, atingindo com grande energia o material, deslocam átomos de seus sítios na rede, e as lacunas assim criadas somam-se às que normalmente existem no equilíbrio térmico. Como o principal mecanismo da difusão atômica é a migração de lacunas (9), resulta um aumento do coeficiente de difusão que acelera a obtenção do estado de equilíbrio térmico.

Em amostras obtidas nos meteoritos ricos em FeNi, o resfriamento extremamente lento (da ordem de 1°C a cada milhão de anos) permite que a liga atinja estados mais próximos do equilíbrio termodinâmico, embora a temperatura não seja constante durante esse prolongado recozimento natural.

A evaporação conjunta dos metais em um substrato frio e a eletrodeposição (10) também foram usadas tentativamente para a obtenção da liga a frio e próxima do equilíbrio.

Descreveremos brevemente os principais resultados obtidos em alguns destes experimentos.

1) Métodos Químicos

Um dos métodos usados para estudos do diagrama de fases foi a redução a quente dos oxalatos mistos de Fe Ni (11). ~~Utilizando-se o método de preparação descrito em (12), foi obtido,~~ por meio de difração de raios X, o diagrama de fases da Figura 11. As fronteiras entre as fases foram ligeiramente modificadas com relação ao diagrama anteriormente obtido por métodos metalúrgicos. Além disso, descobriu-se que as partículas finas produzidas por este método têm a propriedade de suprimir a transformação martensítica em regiões do diagrama de fases em que ela ocorreria para ligas maciças, o que estendeu as regiões do diagrama acessíveis por este método.

Outro método para a obtenção das ligas foi a destilação dos amálgamas mistos de ferro e níquel (13). Eliminando-se o mercúrio dos amálgamas, a liga é produzida a temperaturas relativamente baixas. Também para estas ligas foi usada a difração de raios X. Utilizando-se esta técnica, bem como a redução dos formatos mistos de ferro e níquel, foi obtido o diagrama de fases da Figura 12. As fronteiras deste diagrama di-

Fig. 4. Equilibrium diagram of Fe-Ni.
 — by present authors,
 ---- by Owen and Liu.

FIGURA 11. Diagrama de fases do FeNi determinado com ligas preparadas a partir de oxalatos mistos (11).

FIG. 1. Partial-phase diagram of the iron-nickel system showing the relocated $\gamma/\gamma+\alpha$ boundary. The old boundary by Owen and Liu² (---△---△---) is also shown for comparison.

FIGURA 12. Diagrama de fases do FeNi determinado com ligas preparadas a partir de amalgamas e de oxalatos mistos (13).

ferem consideravelmente do tradicional diagrama proposto por Hansen (1).

Também a decomposição de carbonilas dos dois metais na forma gasosa (14) possibilitou a elaboração de um diagrama de fases. Este diagrama possibilitou uma revisão no proposto por Hansen, adotado no suplemento de 1969 do *Constitution of Binary Alloys* (15).

2) Ligas Irradiadas

Como mencionamos acima, um dos efeitos da irradiação na liga Fe-Ni é o de acelerar a difusão atômica. Com tal aceleração da cinética dos átomos na liga, foi possível a observação de dois efeitos distintos, a saber, o ordenamento da liga e a sua segregação em regiões de diferentes composições.

Antes das experiências com irradiação, a única superestrutura conhecida no sistema ferro-níquel era a correspondente ao composto intermetálico FeNi_3 . O bombardeio da liga com nêutrons (16) sob um campo magnético deu origem a uma anisotropia magnética que poderia ser interpretada como o surgimento de uma superestrutura no FeNi. O exame por difração de raios X revelou a presença de uma superestrutura do tipo Au-Cu (Fig. 13).

O ordenamento da liga somente ocorria se a irradiação se realizasse abaixo de 320°C , valor que passou a ser adotado como temperatura crítica para a transição ordem-desordem.

A presença de uma superestrutura de ordenamento também se evidencia através da espectroscopia Mössbauer (17). Uma das grandezas mensuráveis por este método é o gradiente de campo elétrico nos sítios dos átomos de ferro. Nas ligas desordenadas, a simetria cúbica da vizinhança dos átomos de ferro resulta num gradiente de campo nulo. No caso de uma liga FeNi

FIGURA 13. Célula unitária do FeNi ordenado, evidenciando o eixo quaternário de simetria.

ordenada, a célula unitária tem sua simetria reduzida de cúbica para axial, o que dá origem a um gradiente de campo. O deslocamento quadrupolar resultante depende deste gradiente de campo e da direção da magnetização local segundo a relação:

$$\Delta = \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

onde eq é o gradiente de campo, eQ é o momento de quadrupolo elétrico e θ é o ângulo entre o eixo de simetria quaternária local e a direção do campo magnético hiperfino (ou da magnetização). A magnetização não pode assumir direções arbitrárias, mas apenas as direções dos eixos "fáceis" que, por sua vez, estão ligados ao eixo de simetria quaternária. Apenas duas orientações relativas são possíveis, a paralela e a perpendicular ($\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$). O ordenamento dá, portanto, origem a dois sub-espectros distintos.

Também o campo hiperfino é modificado pelo ordenamento. Na liga ordenada, o número de átomos de níquel nos sítios de primeiros vizinhos do ferro é maior do que a sua média na liga desordenada. A contribuição efetiva para o campo hiperfino devida aos átomos de níquel é menor do que a dos átomos de ferro, o que resulta em uma diminuição do campo hiperfino medido. Espectros de ligas de 50% de níquel submetidas a altas doses de radiação acham-se reproduzidos na Figura 14. Podemos ver que nas ligas irradiadas, linhas que eram únicas na liga desordenada passam a aparecer divididas, refletindo os dois tipos de vizinhanças dos átomos de ferro.

A radiação também produz efeitos em ligas de concentrações diferentes de 50% (18). Espectros de ligas Fe-Ni antes e depois de uma irradiação por elétrons são mostrados na Figura 15. Os espectros das ligas irradiadas mostram-se como

FIG. 2. — Spectres Mössbauer des échantillons d'alliage Fe-Ni
a) polycristal non irradié ; b) monocristal irradié aux neutrons ;
c) monocristal irradié aux électrons ; d) polycristal irradié aux
électrons.

FIGURA 14. Espectros Mössbauer de ligas FeNi 50-50
irradiadas (17).

FIGURA 15. Espectros Mössbauer de ligas FeNi não estequiométricas antes e depois de uma irradiação por elétrons (18).

uma superposição de dois sub-espectros, a saber, um sextupletto e um singleto central. Estes dois sub-espectros podem ser considerados, por comparação com as ligas não irradiadas, como correspondentes a ligas homogêneas de diferentes concentrações de níquel. Assim, o sextupletto se originaria de regiões ferromagnéticas ricas em níquel, e o singleto de regiões enriquecidas em ferro e paramagnéticas.

Estas observações levaram à conclusão (18) de que ocorre uma segregação em regiões de diferentes composições quando a liga é irradiada. Curiosamente, a difração de raios X mostrou que se forma uma única rede cristalina FCC (18) com um só parâmetro de rede, de valor sempre inferior ao da liga homogênea correspondente.

A difração de nêutrons (19), sensível a flutuações periódicas de magnetização, forneceu informações sobre a geometria destas variações de concentração, uma vez que estas têm uma contrapartida magnética: regiões ricas em ferro são paramagnéticas e têm magnetização local nula, o contrário ocorrendo com as regiões ricas em níquel. Na Figura 16 vemos o resultado de medidas de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo, mostrando que há certa periodicidade nas flutuações de concentração.

Também nas ligas não estequiométricas ocorre o ordenamento, quando submetidas à irradiação. A subdivisão das linhas mencionada há pouco só pode ser detectada por meio de uma análise do espectro por computador. A liga 40% permite, entre tanto, ver a divisão das linhas (Figura 17), de maneira mais clara do que uma liga estequiométrica submetida a uma dose equivalente de radiação. Também neste caso o ordenamento pode ser comprovado por difração de raios X.

Fig. 3. Low angle scattering for a 65-35 and a 70-30 FeNi alloy at 25°C $H = 1000$ Oe. Scattering cross-section corresponding to longitudinal (▲) and transverse (●) fluctuations for the irradiated sample. The same (△ and ·) for the annealed sample.

FIGURA 16. Medidas de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo, revelando flutuações pseudo periódicas de ~ 50 Å na magnetização em uma liga FeNi irradiada (19).

FIG. 2. Equilibrium phase diagram of fcc iron-nickel alloys: 1) inhomogeneous state of γ -solid solution; 2) homogeneous γ -solid solution.

FIGURA 18. Diagrama de fases do FeNi esboçado a partir de medidas de espectroscopia Mössbauer de ligas FeNi irradiadas a diversas temperaturas (20).

FIGURA 17. Espectros de ligas FeNi de 40 e 50% de Ni antes e depois de uma irradiação com elétrons (18).

Foram feitas tentativas para mapear o efeito da segregação e de ordenamento no diagrama de fases por meio de irradiações efetuadas a diversas temperaturas com ligas de diferentes concentrações (20). O diagrama de fases obtido (Figura 18) distingue regiões em que, a despeito da irradiação, a liga permanece homogênea, e regiões em que ocorre segregação/ordenamento. Apesar de tal diagrama basear-se em poucos pontos experimentais, ele nos dá uma idéia qualitativa das condições em que ocorre a segregação, mostrando que acima de 400°C a liga permanece sempre homogênea.

3) Amostras de Meteoritos

A análise por espectroscopia Mössbauer de amostras de meteoritos ricos em Fe-Ni mostra que estes apresentam ambos os fenômenos descritos há pouco nas ligas irradiadas, ou seja, segregação e ordenamento. Os meteoritos possuem uma estrutura morfológica em que se formam lâminas alternadas de fase α e fase γ (estrutura de Widmanstätten)(21). As lâminas γ (FCC) são facilmente separáveis do restante do meteorito e prestam-se diretamente à espectroscopia Mössbauer. Tal peculiaridade estrutural torna possível o estudo das amostras sem submetê-las a deformações plásticas que poderiam modificar sua estrutura cristalina.

Na Figura 19 mostramos diversos espectros de lâminas de meteoritos. Tanto a segregação como o ordenamento podem ser notados. A segregação se evidencia pela presença simultânea do sextupletto e do singleto, e o ordenamento pela clara assimetria do espectro, conseqüente da presença de um gradiente de campo. É interessante notar que neste caso, das duas orientações possíveis entre o eixo quaternário de simetria e a magne-

Fig. 3. Mössbauer spectra of taenite from the iron meteorites Toluca (I A), Cranbourne (I A) and Cape York (III A). The spectra were recorded at room temperature. Source ^{57}Co in Rh.

FIGURA 19. Espectros Mössbauer de meteoritos. Nota-se a assimetria do sextupletto devida ao ordenamento da liga (7).

tização local, apenas uma está presente nestes espectros. Isto pode ser uma indicação de que tal orientação é mais favorável do ponto de vista termodinâmico.

Ainda que tais amostras tenham sido submetidas a tratamentos térmicos por tempos experimentalmente impraticáveis, a ausência de controle da composição e da temperatura de tratamento não permitem uma investigação sistemática. A semelhança do efeito desse resfriamento lento com os efeitos da radiação sugerem que ambos se caracterizam por aproximação ao equilíbrio termodinâmico.

D) A SEGREGAÇÃO NO SISTEMA Fe-Ni

A hipótese da tendência à segregação nas ligas Fe-Ni, sugerida pelos experimentos anteriormente descritos, tem sido encorajada por algumas evidências experimentais indiretas, e por considerações teóricas.

Medidas da entalpia de mistura a altas temperaturas exibem uma anomalia na faixa do Invar (22), como se pode ver na Figura 20. Há uma brusca alteração na curvatura do gráfico em torno de 30% de níquel. Essa anomalia foi interpretada (23) como uma tendência à segregação, pois pela teoria da precipitação espinodal (ver Apêndice), a concavidade negativa pode implicar numa instabilidade da liga com relação a flutuações de concentração que, neste caso, diminuiriam a energia livre do material.

Um esboço do "gap" de miscibilidade, baseado em parâmetros tentativos propostos pelos autores do modelo (23), acha-se reproduzido na Figura 21. Os autores enfatizam que se tra

Fig. 7. A tentative phase diagram of Fe-Ni (fcc) alloys. (O) T_c determined in Fig. 3, (x) T_1 determined in Fig. 4, (+) T_2 determined by specific heat measurement,¹⁶⁾ (Δ) T_c determined by magnetic measurement.¹⁴⁾ Austenite-martensite transformation temperatures, A_1 , A_2 , M_1 , and M_2 , are due to Hansen's book.¹⁷⁾

Fig. 6. Miscibility gap in the Fe-Ni system calculated from free energies shown in fig. 5a.

FIGURA 21. Esboços hipotéticos do "gap" de miscibilidade do FeNi (23,24).

FIGURA 20. Curvas de entalpia de mistura do FeNi a altas temperaturas. Nota-se a anomalia em torno de 30% de níquel (22).

ta apenas de um esboço hipotético e que uma outra escolha de parâmetros poderia estender o "gap" até 1000°C . O modelo consiste essencialmente na aproximação quase química modificada para levar em conta certas peculiaridades da estrutura de bandas do Fe Ni.

Também o coeficiente de interdifusão tem uma anomalia na faixa do Invar que poderia, por sua vez, implicar em uma tendência à segregação a temperaturas suficientemente baixas (23).

O mesmo ocorre com o potencial termoelétrico (24), o que também foi interpretado como evidência indireta de uma tendência à segregação no Fe-Ni.

As peculiaridades dos parâmetros de rede e das constantes elásticas das ligas, que também exibem anomalias na faixa do Invar, agem no sentido de facilitar a segregação (25). Segundo a teoria da precipitação espinodal (Apêndice), os desajustes de parâmetro de rede criados pela variação deste com a concentração agem usualmente no sentido de inibir a segregação, devido à criação de uma energia elástica extra. O Fe-Ni exibe, entretanto, um máximo do parâmetro de rede na faixa do Invar (Figura 22), de modo que variações de concentração têm sempre o efeito de diminuir o parâmetro de rede, sem causar um desajuste elástico entre as fases segregadas. Isto condiz com o fato de que nas ligas irradiadas em que se observou a segregação também ocorreu uma diminuição do parâmetro de rede.

Com base em dados de constantes elásticas e parâmetros de rede do Fe-Ni, alguns autores (25) calcularam as regiões do diagrama de fases em que se anula a contribuição das forças elásticas no sentido de inibir a segregação. Na Figura 23 mostramos o resultado destes cálculos. Espera-se que nestas

Figure 1. Parameters of γ alloys at different temperatures.

FIGURA 22. Parâmetro de rede das ligas FeNi a várias temperaturas. Observar a existência de um máximo entre 40 e 50% de níquel (26).

Figure 4. Conditions for $\phi = 0$ in Fe-Ni Invars.

FIGURA 23. Regiões do diagrama de fases em que as forças elásticas não inibem a segregação no FeNi (25).

regiões deva ocorrer a segregação, se esta for favorável do ponto de vista da energia livre química.

E) OBJETIVOS DESTE TRABALHO

No presente trabalho nos propusemos a estudar o comportamento das ligas Fe-Ni obtidas a partir dos oxalatos mistos destes metais, tendo em vista sugestões (18) de que este método de preparação daria origem a ligas mais próximas do equilíbrio termodinâmico do que as ligas preparadas por fundição.

A ênfase inicial foi na procura de sinais de ordenamento da liga, já observado em meteoritos e em ligas irradiadas, supostamente correspondendo a um estado próximo ao de equilíbrio. Embora o ordenamento não tenha se apresentado em nossas ligas, outro traço característico tanto em meteoritos quanto das ligas irradiadas, a segregação, apresentou-se em nossos espectros.

Dirigimos portanto nossos esforços no sentido de explorar o fenômeno de segregação do material.

A relativa simplicidade do método de obtenção das amostras, quando comparadas com a irradiação, nos dava oportunidade de produzir ligas sob uma variedade de condições de preparação.

As evidências anteriormente mencionadas de que o sistema Fe-Ni possui de fato uma tendência à segregação nos encorajaram a seguir esta direção em nosso trabalho.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

A) PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Nossas amostras foram preparadas pelo processo descrito por Schuele (12). Soluções molares de sulfatos de ferro e níquel são misturados na proporção desejada dos metais. Uma solução molar de ácido oxálico é acrescentada ligeiramente em excesso. Com isto precipita-se o oxalato misto $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que é filtrado e lavado repetidas vezes em água destilada, e finalmente secado em estufa.

O produto assim obtido não é uma mera mistura mecânica dos dois oxalatos, mas uma solução sólida de oxalatos (oxalato misto), como já foi demonstrado (11) através de medidas do parâmetro de rede. Este obedece a lei de Vegard, ou seja, é uma interpolação linear dos parâmetros de rede dos oxalatos simples, ponderados pela concentração.

Tais oxalatos possuem uma graduação de coloração de acordo com a sua composição, variando desde o amarelo gema para o oxalato de ferro até o verde claro para o de níquel. Se aquecidos a algumas centenas de graus centígrados sob atmosfera redutora, liberam H_2O e CO_2 , dando origem às ligas $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ em partículas finas de coloração preta. As dimensões das partículas, de acordo com a Ref. 11, situam-se entre $0,1 \mu\text{m}$ e $100 \mu\text{m}$. Dispensando-se a atmosfera redutora e aquecendo-se ao ar, obteríamos diversos óxidos mistos de Fe Ni (ferrites).

Além da atmosfera redutora, é necessário para nosso trabalho um controle preciso da temperatura de tratamento das amostras. Uma condição adicional para nossos tratamentos ter-

micos é a possibilidade de se efetuar um "quenching", um resfriamento súbito da amostra mediante imersão do seu recipiente em água. Finalmente, é necessário permitir a entrada de benzeno no tubo já frio para evitar a oxidação da liga em contato com o ar.

Para atender às exigências acima, construímos um pequeno forno de cerâmica refratária, aquecido por uma resistência elétrica comercial. O forno possuía um orifício que permitia a entrada de um tubo de ensaio de até 1" de diâmetro.

Os tubos de ensaio utilizados eram de quartzo, possuindo em sua entrada uma peça de latão que, por meio de um anel de borracha tipo "O-ring", vedava a atmosfera no interior do tubo. Nessa peça havia uma entrada e uma saída para o hidrogênio e acesso a um termopar. A entrada de hidrogênio era dotada de um tubo de latão que o levava até o fundo aquecido do tubo, onde se encontrava a amostra.

A temperatura da amostra foi controlada por meio de um termostato de construção própria e monitorada por um voltímetro digital. Este sistema tinha acesso ao interior do tubo por meio de um termopar ferro-constantan, diretamente em contato com a amostra. A evolução da temperatura podia ser registrada em um traçador de gráfico Hewlett-Packard.

O hidrogênio passava, antes de chegar ao tubo, por um recipiente de Sílica-Gel para retirar a umidade. Após passar pelo tubo de tratamento, o hidrogênio borbulhava em um erlen-meyer que evitava a entrada de ar no sistema. O arranjo experimental está esquematizado na Figura 24.

Em alguns experimentos, foi usado um pequeno motor de corrente contínua equipado com um excêntrico, com o fim de fazer vibrar o tubo durante o experimento e homogeneizar o pó.

FIGURA 24. Arranjo experimental utilizado na preparação das amostras.

Isso era conseguido fixando-se o motor ao suporte do tubo. A velocidade do motor podia ser ajustada por meio de uma fonte regulável. Com uma rotação adequada, o pó assumia um comportamento semelhante ao de uma gota líquida, devido à redução do atrito.

B) ESPECTRÔMETRO MÖSSBAUER

Os princípios e métodos da espectroscopia Mössbauer encontram-se descritos em várias obras, citadas na Bibliografia (Refs. M-1 a M-4).

Nossas medidas foram efetuadas em um equipamento comercial de espectroscopia Mössbauer. Um transdutor modelo Elscint MVT-3 movimenta uma fonte de ^{57}Co em ródio. A varredura em velocidades ~~era~~ ^{era} efetuada por um gerador de funções Elscint MD-3A, em regime de aceleração constante. O acoplamento do gerador de funções ao transdutor foi efetuado por um "driver" Elscint MD-3. Um multicanal Elscint-Meda 10 sincronizado com o gerador de funções, coleta as contagens oriundas do monocanal. Assim, os canais do multicanal vão sendo abertos à medida que varia a velocidade da fonte radioativa, de modo que a cada canal corresponda um estreito intervalo de velocidades.

A detecção dos raios γ é efetuada por um contador proporcional Reuter-Stokes alimentado por uma fonte de alta tensão Tectrol TCH 3000. O sinal do detetor passa por um pré-amplificador Canberra 806 e um amplificador Canberra 816, sendo em seguida selecionado em energia por um analisador monocanal Hamner NC II e enviado ao multicanal.

Uma vez encerrada a medida, o espectro era transferido da memória do multicanal para um teletipo TTY-33-R0 da Tele

type Corporation, que meramente imprime em um formato padronizado o conteúdo do grupo de memórias especificado. A saída de fita perfurada do teletipo não foi usada, por inexistir uma leitora adequada no Centro de Computação Eletrônica da USP. Cada um dos espectros era por sua vez transferido do papel para cartões perfurados pela equipe de perfuração do CCE da USP. Com isso, pudemos processar os dados de cada espectro, bem como mantê-los armazenados para análises posteriores.

C) ANÁLISE DOS ESPECTROS

A análise dos espectros foi efetuada no computador Burroughs B-6700 do CCE da USP, através do programa "MOSSBAU", cedido pelo grupo de espectroscopia Mössbauer de Belo Horizonte (UFMG). Esta análise compreendia três etapas:

- Dobramento (folding) dos espectros.
- Análise dos picos por mínimos quadrados.
- Calibração.

1) Dobramento

O espectro registrado pelo multicanal possui duas porções que são aproximadamente imagens especulares. Uma das porções corresponde à varredura com aceleração na direção da fonte e a outra com aceleração contrária à fonte. A mesma velocidade ocorre, portanto, duas vezes em cada ciclo completo, a distâncias diferentes da fonte, o que altera ligeiramente a taxa de contagens devido à variação geométrica do ângulo sólido do detetor. Assim, aos dois semi-espectros quase gêmeos é somada uma curva suave que se aproxima de uma senóide. Quando "dobra-

mos" o espectro no seu canal de simetria, este efeito geométrico é cancelado e obtemos um novo espectro sem a senóide de fundo e com uma estatística melhorada. A determinação do canal de simetria (que nem sempre é um canal inteiro) foi feita por computador pelo programa "MOSSBAU". Como saída do processamento, obtínhamos o espectro já dobrado, graficado pela impressora. Esse espectro impresso permitia um melhor exame do que a pequena imagem da tela do multicanal, além de poder ser conservada indefinidamente.

2) Ajuste dos Espectros

Em uma segunda etapa, cada espectro era ajustado pelo método dos mínimos quadrados, como uma superposição de curvas lorentzianas cujos parâmetros de largura, intensidade, e posição central podem variar independentemente. O programa utilizado é bastante flexível, permitindo que entre as variáveis se estabeleçam inúmeros tipos de vínculos que dependem de hipóteses preliminares sobre a natureza dos espectros. Assim, se temos boas razões para supor que se trata de um sextupletto de origem magnética, são vinculadas as posições e intensidades relativas de seis curvas lorentzianas. Nesse caso, o programa procurará a melhor escolha de parâmetros que respeite os vínculos propostos. Por razões que serão explicadas adiante, muito poucas premissas foram feitas quanto aos espectros e nossa opção foi, na maioria dos casos, a de não impor qualquer vínculo entre as linhas, mas permitir que seus parâmetros se ajustassem independentemente.

3) Calibrações

Os ajustes são efetuados não nas unidades fisicamente relevantes, de velocidades, mas em número de canais. O fator de conversão conveniente para as unidades de velocidade era determinado por meio de calibrações de amostras padrão, em nosso caso, o ferro metálico. O espectro da amostra padrão é ajustado pelo método já descrito, fornecendo, através de uma sub-rotina específica, o fator de conversão de unidades de canal para milímetros por segundo, bem como o erro associado a este fator. Com isso, podemos converter as variáveis ajustadas dos espectros para as unidades convenientes.

As calibrações foram efetuadas com bastante frequência, chegando a uma média de uma por semana nos períodos de utilização intensa do equipamento. Cada vez que a velocidade de varredura do sistema era mudada, fazia-se uma calibração.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A) TRANSIÇÃO ORDEM-DESORDEM EM LIGAS $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$

Nossas primeiras medidas foram feitas em ligas de 50% de níquel. A existência de uma superestrutura de ordenamento do FeNi nos meteoritos e nas ligas irradiadas sugeria que, com o aumento da difusão devido à preparação por via química, poderíamos observar tal superestrutura nas ligas estequiométricas 50-50. Dado que a temperatura crítica para o ordenamento observada nas ligas irradiadas era 320°C , preparamos uma série de ligas a temperaturas ligeiramente inferiores a esta.

O tratamento térmico dessas amostras consistiu em aquecê-las da temperatura ambiente até a temperatura escolhida, ali permanecendo por um tempo previamente determinado. Alguns espectros dessas amostras estão reproduzidos nas Figuras 25 a 27. Podemos ver um sextupletto ferromagnético esperado para ligas desta concentração, porém além deste, há no centro dos espectros um pico paramagnético. Esse tipo de espectro já fôra observado nos meteoritos e ligas irradiadas, mas em concentrações mais ricas em ferro. A presença de um pico paramagnético corresponde à existência de regiões com menos de 28% de níquel. Para as ligas irradiadas de concentração média de até 40% de níquel, a segregação produzia regiões de tal concentração. Em nosso caso, a presença de frações de tal modo ricas em ferro é surpreendente, correspondendo a um grande desvio com relação à concentração inicial.

Por outro lado, a superestrutura de ordenamento, que daria origem a uma assimetria nos espectros Mössbauer devido

FIGURA 25. Espectro Mössbauer do FeNi 50-50 preparado a 290°C e recozido por 2 horas.

CONT.

FIGURA 26. Espectro Mössbauer do FeNi 50-50 preparado a 290°C e recozido por 88 horas.

FIGURA 27. Espectro Mössbauer do FeNi 50-50 preparado a 370°C e recozido por 2 horas.

ao deslocamento quadrupolar característico da superestrutura FeNi, não foi observada. Na Tabela I sintetizamos os resultados da análise destes espectros por computador. O único efeito que pôde ser detectado foi um ligeiro alargamento das linhas (exemplificado pela 1ª linha), que poderia ser atribuído a um deslocamento quadrupolar não resolvido e, portanto, a um ordenamento incipiente.

TABELA I

Temp. Preparação (°C)	Tempo (horas)	1/2 largura da 1ª linha (mm/seg)	Campo hiperfino (kOe)	Deslocamento quadrupolar (mm/seg)	Área relativa do pico paramagnético
290	2	0,626±0,022	317±2	0,002±0,006	2,40%
290	88	0,638±0,015	318±2	0,005±0,006	2,44%
330	2	0,673±0,028	316±2	0,008±0,007	5,42%
350	2	0,611±0,024	316±2	0,005±0,006	11,18%
370	2	0,544±0,019	316±2	-0,005±0,005	6,18%

B) ESTUDO PRELIMINAR DA SEGREGAÇÃO

Até este ponto estudamos ligas de composições e temperaturas de preparação supostamente propícias para o ordenamento, que não foi observado. A presença do pico paramagnético constitui um objeto de interesse em si mesma, o que nos levou a estender a faixa de concentrações e temperaturas a ser explorada.

Efetuamos medidas em amostras de Fe-Ni de diversas concentrações e preparadas a diversas temperaturas, com o obje

tivo de verificar a influência desses fatores na presença do pico paramagnético. Observamos que, com temperaturas suficientemente elevadas de tratamento, era possível suprimí-lo. Assim, as variáveis ao nosso alcance eram suficientes para um estudo da ocorrência do pico paramagnético.

Alguns efeitos prejudiciais foram notados nessa nova série de experiências:

- A desidratação súbita do oxalato liberava vapor, que atirava o pó sobre as paredes do tubo de quartzo e para o interior das mangueiras de hidrogênio. O oxalato expelido, que não sofria o mesmo tratamento térmico do restante do pó acabava por misturar-se com a liga metálica quando colocávamos o benzeno no interior do tubo, prejudicando a homogeneidade do produto final.
- Algumas amostras, sobretudo as preparadas às temperaturas mais baixas (350°C), apresentavam espectro com um sextupletto magnético correspondente a campos hiperfinos de $\sim 500 \text{ kOe}$, o que corresponde não a ligas metálicas mas a um óxido. Este fenômeno foi atribuído ao acesso deficiente da atmosfera redutora à amostra, que formava no tubo de 1/2 polegada uma coluna de aproximadamente 1 cm, ficando sua porção inferior isolada da atmosfera de H_2 . Com isso, os gases provenientes da redução do oxalato ocasionariam sua re-oxidação.

Estes efeitos puderam ser evitados mediante modificações no tratamento térmico e no equipamento. Para evitar a oxidação, um tubo mais largo passou a ser utilizado, diminuindo com isso a espessura do pó. O tratamento térmico foi modificado de modo a evitar o "borbulhamento" do pó durante a desidratação. Uma desidratação prévia da amostra, a uma temperatura inferior à de redução, foi introduzida, de modo que a libera -

ção de vapor devida à perda das águas se processasse lentamente.

Para a escolha da temperatura deste tratamento prévio, fizemos alguns experimentos com o fim de estimar a temperatura em que ocorre a desidratação. Para isto, acoplamos um traçador de gráficos ao termopar, de modo a obter a evolução temporal da temperatura. Nas temperaturas em que ocorrem transformações químicas, a temperatura aumenta mais lentamente, dando origem a patamares no gráfico da mesma. Na Figura 28 mostramos um destes gráficos. Não se observa um estacionamento da temperatura nos patamares, possivelmente devido a inércia térmica do termopar e a inhomogeneidades na temperatura do pó, em rápido aquecimento. Para uma determinação precisa da temperatura da desidratação, seria adequado um equipamento de análise térmica diferencial, desenhado e otimizado para este tipo de medida. Para a estimativa de que necessitávamos, nosso experimento mostrou ser suficiente. Os resultados, razoavelmente reprodutíveis, indicam que a desidratação ocorre em torno de 240°C , que foi a temperatura adotada para o tratamento prévio das amostras. Não pretendemos que estes resultados sejam uma determinação de uma constante física dos oxalatos, mas uma grandeza empírica, talvez fortemente condicionada pelo equipamento usado.

O tratamento prévio consistiu em manter a amostra a 240°C , já sob atmosfera redutora, por 10 a 15 minutos, tempo que mostrou ser suficiente para a desidratação se completar. Depois desse tratamento, o pó não apresentava mais o problema de "borbulhamento", embora possuísse ainda a coloração amarela dos oxalatos, o que nos certificava de que ainda não ocorreria a redução.

FIGURA 28. Evolução da temperatura no forno. Notar os "patamares" da desidratação e da redução.

Nas ligas de 50% de níquel, o tempo de recozimento a dotado fora de 2 horas. Em uma das amostras, um tempo mais longo foi utilizado para avaliar a influência do tempo de tratamento. Os espectros de 2 hs e de 88 hs apresentaram, dentro do erro experimental, os mesmos parâmetros de campo hiperfino, deslocamento quadrupolar e intensidade do pico paramagnético. Assim, mesmo a temperaturas relativamente baixas (290°C), o tempo de 2 hs pareceu suficiente para levar o processo a seu termo, sem que ocorressem transformações apreciáveis após esse período.

Uma vez que pretendíamos trabalhar a temperaturas superiores a 350°C , em que a difusão deve ser sensivelmente maior que a 290°C , o tempo de 1 hora para os processos de redução e recozimento foi adotado nas experiências subseqüentes.

C) MAPEAMENTO DA SEGREGAÇÃO NO DIAGRAMA DE FASES

Estabelecemos como rotina de preparação das amostras, a desidratação a 240°C e subseqüente tratamento por uma hora na temperatura escolhida. Seguiu-se a preparação sistemática de amostras pelo método descrito, com a posterior tomada do espectro Mössbauer à temperatura ambiente. Com isso foi possível obter um "mapeamento" da ocorrência do pico paramagnético e de sua intensidade relativa. O campo hiperfino do sextupleto ferromagnético foi levantado em cada caso.

Esta série de medidas abrangeu temperaturas de 350 a 600°C , a intervalos de 50°C e concentrações de 36, 40, 44 e 50% de níquel. O limite inferior de concentrações estudadas foi estabelecido pela ocorrência de fase α (BCC) na gama de

temperaturas estudadas, concomitante a uma brusca diminuição do campo hiperfino a concentrações inferiores a 30%. Estes dois efeitos impossibilitam a observação da segregação, uma vez que a própria liga homogênea passa a ser paramagnética. Por outro lado, a presença de um sextupletto ferromagnético devido a fase α mascara um eventual sextupletto atribuível a uma segregação da fase γ . Para ilustrar esta limitação, exibimos dois espectros de ligas de composições médias iguais (30% de níquel), submetidas a tratamentos térmicos diferentes. A primeira delas (Figura 29) foi, após a desidratação, aquecida violentamente em um forno pré-aquecido e, após um tratamento de poucos minutos a $\sim 600^{\circ}\text{C}$, resfriada em um "quench". Com isso pretendia-se obter uma liga o mais homogênea possível. Uma segunda amostra (Figura 30) foi tratada por 1 hora a 400°C , situação que dava ensejo tanto ao surgimento da fase α quanto à segregação. O espectro da primeira amostra apresenta-se como um único pico paramagnético, semelhante ao de ligas de preparação metalúrgica (18), ao passo que a segunda apresenta dois sub-espectros, um paramagnético e o outro ferromagnético. À primeira vista poderíamos pensar que se trata de um processo análogo ao das ligas 50-50, com a fase FCC segregada. Uma análise mais detalhada nos revela, entretanto, que o campo hiperfino tem um valor de 333 kOe, valor que não ocorre em ligas FCC de nenhuma concentração. Este dado indica que o sextupletto deva ser, ao menos em parte, atribuído à fase α encobrindo um eventual sextupletto de fase γ segregada. O pico paramagnético pode, por sua vez, ser atribuído à fase FCC, tanto em sua concentração inicial quanto em regiões segregadas. Consequentemente, uma eventual segregação ficaria mascarada. Tais efeitos limitam a concentração inferior de Ni adotada em nossas medidas, sen-

FIGURA 29. Espectro de FeNi 30% tratado a 600°C durante ~ 2 minutos.

FIGURA 30. Espectro do FeNi 30% tratado por 1 hora a 400°C.

do 36% o valor escolhido.

Os resultados desta série de medidas são mostrados na Tabela II. De um modo geral, a área relativa do pico paramagnético tende a diminuir com o aumento da temperatura ou da concentração de níquel. A primeira dessas tendências é razoável, se considerarmos que a alta temperatura, devido ao aumento da energia livre atribuível à entropia, estados de maior entropia são favorecidos termodinamicamente. A entropia é maior quando ocorre a mistura dos componentes. A diminuição do pico paramagnético com o aumento da concentração de níquel é esperada, meramente pelo menor número de átomos de ferro disponíveis para a formação de regiões ricas neste elemento.

TABELA II

Área relativa do pico paramagnético (percentual)

$T[^\circ\text{C}] \backslash \% \text{Ni}$	36	40	44	50
600	6 ± 2	—	—	—
550	8 ± 1	—	1 ± 1	—
500	7 ± 2	5 ± 5	2 ± 2	—
450	9 ± 1	6 ± 1	3 ± 2	—
400	11 ± 1	11 ± 2	8 ± 2	—
350	11 ± 1	11 ± 2	7 ± 1	4 ± 2

Procuramos estabelecer os limites de ocorrência do pico paramagnético através de gráficos da intensidade deste pico em função da temperatura. Pretendíamos, por meio de extrapolações, obter a temperatura em que o pico deixa de ocorrer,

para cada concentração. Infelizmente, à medida que o pico paramagnético se torna menos intenso, o erro estatístico associada à sua intensidade torna-se comparável à mesma e sua realidade física torna-se por vezes duvidosa. Assim, a delimitação da ocorrência do pico paramagnético reduziu-se à classificação das amostras em que o erro em sua intensidade não fosse maior do que o valor da medida. Na Figura 31 mostramos uma classificação deste tipo. Ainda que este levantamento deixe uma incerteza de dezenas de graus na região de ocorrência da segregação, a localiza razoavelmente bem no diagrama de fase, se levarmos em conta que os esboços tentativos propostos em artigos teóricos (23,24) variam desde 300°C até 1000°C , dependendo do modelo adotado.

D) REFINAMENTO DAS MEDIDAS

Uma nova série de medidas, com uma malha mais fina de concentrações e temperaturas e com cuidados adicionais na preparação, permitiu melhorar nosso levantamento. Na preparação de algumas amostras, notamos que a região do oxalato situada imediatamente abaixo do sopro de hidrogênio apresentava a coloração amarelada por mais tempo do que o restante da amostra, o que equivale a dizer que a redução ocorria mais lentamente ali. Isso pode ser explicado pelo fato de o hidrogênio penetrar frio no tubo. O calor passa do fundo do tubo para a amostra principalmente por condução, e o sopro de hidrogênio resfria localmente a amostra.

Para homogeneizar o tratamento, revolvendo continuamente o pó, o mecanismo vibratório foi acoplado ao suporte do

FIGURA 31. Mapeamento da ocorrência de pico paramagnético (1ª série de medidas).

FIGURA 32. Mapeamento da ocorrência de pico paramagnético (2ª série de medidas).

tubo de quartzo. A corrente do motor, controlada por uma fonte regulada, podia ser ajustada para uma rotação conveniente, de modo que o pó circulasse. A porção do pó em contato com as paredes do tubo, bem como a região submetida ao sopro de hidrogênio frio, mudavam constantemente, homogeneizando a temperatura da amostra e melhorando o acesso do hidrogênio a ela.

Esta nova série de medidas não abrangeu a mesma gama de temperaturas da anterior, mas especializou-se na região limite da segregação, já esboçada na primeira série. Por outro lado, nesta região uma malha mais fina (tanto de temperaturas quanto de concentrações) foi usada. O intervalo de concentrações foi de 2% e o de temperatura de 25°C .

O mapeamento da ocorrência do pico paramagnético foi feito por exame visual dos espectros, antes mesmo da análise por computador. Os picos paramagnéticos, identificados pelo critério usado na série anterior de medidas, também são facilmente visíveis. Por outro lado, a detecção dos picos pouco visíveis por computador levava algumas vezes a resultados sem sentido, como larguras de pico incompatíveis com a experiência. Assim, julgamos que a qualidade do exame visual não é necessariamente inferior a um critério matemático rígido.

O resultado deste novo mapeamento está mostrado na Figura 32. Com exceção da concentração de 36% de níquel, o resultado é compatível com o anterior. O oxalato 36% foi refeito nesta série de medidas por apresentar o pico paramagnético em temperaturas até 600°C , em contraste com todos os demais. Aparentemente o oxalato com nominalmente 36% de níquel seria na realidade mais rico em ferro. Nesta série de medidas, a liga 36% não apresentou tal contraste.

Nas Figuras 33 a 40 mostramos alguns dos espectros

desta série. Podemos ver a dependência da intensidade do pico com a temperatura nas concentrações de 36% e 40%, bem como a dependência com a concentração, em uma série de espectros de ligas de 36 a 50% preparados a 350°C.

E) MEDIDAS COM RAIOS X

A região do diagrama de fases em que se situam nossas amostras é próxima à fronteira $(\alpha + \gamma)/\gamma$, cuja exata localização tem sido repetidamente questionada. Para uma melhor interpretação dos resultados de espectroscopia Mössbauer, sobretudo do campo hiperfino, seria desejável sabermos se existe fase α em nossas amostras.

Isto foi possível com a cooperação do grupo de Cristalografia e Raios X do Instituto de Física da USP, que prontificou-se a executar diagramas de Debye-Scherrer de nossas amostras.

Como vemos na Figura 41, apenas uma das amostras analisadas apresentou as linhas características da fase (BCC). As demais amostras possuíam, dentro da sensibilidade deste método de detecção, apenas a fase γ , o que simplifica consideravelmente a interpretação dos campos hiperfinos.

Os dados de raios X concordam com a fronteira $(\alpha + \gamma)/\gamma$ proposta no "Constitution of Binary Alloys" (1). Está além do escopo deste trabalho uma nova determinação do diagrama de fases. Ainda que nossos dados tenham sido tomados apenas em amostras da nossa segunda série de medidas, vamos supor a validade do tradicional diagrama proposto por Hansen em todas as nossas medidas.

1000 COUNTS

0149

0143

FIGURA 33. FeNi 36% recozido por 1 hora a 400°C.

1000 COUNTS

0672

0663

FIGURA 34. FeNi 36% recozido por 1 hora a 500°C.

1000 COUNTS

0332

0325

FIGURA 35. FeNi 36% recozido por 1 hora a 600°C.

FIGURA 36. FeNi 40% recozido por 1 hora a 400°C.

1000 COUNTS

0463

0449

FIGURA 37. FeNi 42% recozido por 1 hora a 400°C.

FIGURA 38. FeNi 44% recozido por 1 hora a 400°C.

1000 COUNTS

0306

0299

FIGURA 39. FeNi 48% recozido por 1 hora a 400°C.

1000 COUNTS

0403

0398

FIGURA 40. FeNi 50% recozido por 1 hora a 400°C.

FIGURA 41. Identificação das estruturas cristalinas presentes em nossas amostras por diagramas de Debye-Scherrer.

F) MEDIDAS DO CAMPO HIPERFINO

O campo hiperfino associado ao sextupletto foi determinado em todas as amostras da primeira série de medidas e em algumas das da segunda. Nas Tabelas III e IV mostramos os resultados dessas medidas. A liga 36% tem um campo hiperfino particularmente sensível à temperatura de tratamento, variando de 272 a 325 kOe na gama de temperatura explorada. Há alguma discrepância entre os dados para a liga 36%, embora o comportamento seja qualitativamente igual. Nas demais amostras, houve concordância entre os dados das duas séries, o que nos levou a considerar igualmente boas as medidas de ambas. Aparentemente o tratamento da 1ª série de medidas foi suficientemente homogêneo.

Na liga de 36% tratada a 400°C , o campo hiperfino levado pode ser atribuído à presença de fase α , cujos campos são da ordem de 330 kOe nesta faixa de concentrações. A temperaturas mais altas, em que ocorria apenas a fase γ , o campo hiperfino pode ser associado à concentração de níquel de sua fração ferromagnética. Assim, a 600°C o campo hiperfino é compatível com o de uma liga homogênea, o que condiz com o fato de que não ocorreu segregação nesta amostra. À medida que a temperatura diminui, aumenta o campo, evidenciando um maior enriquecimento em níquel das regiões ferromagnéticas, concomitante a um aumento de intensidade do pico paramagnético proveniente das regiões mais ricas em ferro.

Nas ligas de 50% de níquel, a situação se inverte, talvez por nessa região de concentrações um enriquecimento em níquel diminuir o campo hiperfino, como vemos na Figura 8.

Em ambos os casos, no limite de altas temperaturas o campo se aproxima de uma liga homogênea.

TABELA III

Campos hiperfinos das regiões ferromagnéticas
- 1ª série de medidas.

$T[^{\circ}C]$ \ %Ni	36	40	44	50
600	286		306	313
550	291	300	306	313
500	300	296	305	312
450	296	303	309	312
400	306	312	310	311
350	325	320	310	310

TABELA IV

Campos hiperfinos das regiões ferromagnéticas
- 2ª série de medidas.

$T[^{\circ}C]$ \ %Ni	36	38	40	42	44	46	48	50
600	272							
550	281	293						
500	282	294			309		309	
450		295	303		309			
400	320		310	310	307		312	

A liga de 44% apresenta um campo hiperfino pouco dependente da temperatura de tratamento, o que está de acordo com o fato de a esta concentração corresponder um máximo do campo hiperfino, sendo portanto pouco sensível a variações de composição. O valor medido do campo hiperfino $\bar{e}$, entretanto, sistematicamente inferior ao de uma liga homogênea desta composição, o que não pode ser explicado. Nas Figuras 42 a 46 graficamos a dependência do campo hiperfino com a temperatura para as várias concentrações de níquel.

Na Figura 46 mostramos a dependência do campo hiperfino com a concentração média, de amostras tratadas a 400 e a 600°C, ao lado da curva para liga homogênea. Vemos que o campo nas ligas tratadas a 400°C é pouco dependente da concentração, se confrontado com o das ligas homogêneas. Isso indica que a composição final das regiões ferromagnéticas depende fracamente da composição média. Note-se que excluimos a liga 36% tratada a 400°C, por esta possuir fase α .

Poderíamos, em princípio, obter a composição final das regiões ferromagnéticas, usando os dados da Figura 8 como curva de calibração. O fato da curva exibir um máximo em torno de 45% faz com que o campo hiperfino seja pouco sensível à concentração nesta faixa de composições, tornando imprecisa sua determinação.

A curva de 600°C está mais próxima da curvas das ligas homogêneas, embora não exiba um máximo como esta última. Este fato está de acordo com a hipótese de que, no limite de altas temperaturas de tratamento, nossas amostras são homogêneas.

FIGURA 42. Efeito da temperatura de preparação no campo hiperfino de amostras com 36% de Ni.

FIGURA 43. Efeito da temperatura de preparação no campo hiperfino de amostras com 40% de Ni.

FIGURA 44. Efeito da temperatura de preparação no campo hiperfino de amostras com 44% de Ni.

FIGURA 45. Efeito da temperatura de preparação no campo hiper

FIGURA 46. Campo hiperfino de nossas ligas preparadas a 400 e

G) CINÉTICA DA SEGREGAÇÃO

Nas ligas irradiadas (18) observou-se claramente a dependência do ordenamento e da segregação com relação às diferentes doses de radiação aplicadas. Procuramos obter resultados análogos submetendo as amostras a diferentes tempos de tratamento térmico. Esperávamos com isso observar o surgimento do pico paramagnético a partir da liga homogênea, e acompanhar o desenvolvimento da segregação. Após uma série de experiências preliminares, estabelecemos a temperatura de 300°C como um valor em que a velocidade do processo era suficientemente lenta para permitir sua interrupção em seus vários estágios. A temperaturas altas como 600°C , uns poucos segundos bastavam para que se completasse a redução. A 300°C , era possível observar a gradual mudança na coloração do pó, desde o amarelo do oxalato até o negro da liga metálica.

A história térmica das amostras era registrada em um "plotter" ligado ao termopar do tubo, de modo a permitir um controle preciso da mesma. Na Figura 47 mostramos um desses registros, os quais fornecem uma boa descrição pictórica do processo. Vemos um primeiro patamar que corresponde à desidratação, uma gradual elevação da temperatura e, em seguida, um novo patamar na temperatura de redução e recozimento. Esses patamares são devidos ao controle do termostato e não aos processos que ocorrem no interior do tubo. A duração do primeiro patamar não é crítica, devendo meramente ser o suficiente para a desidratação. A duração do segundo patamar caracteriza o que chamamos "tempo de tratamento" das amostras. No final do tratamento podemos ver o abrupto resfriamento de "quenching".

Nas Figuras 48 a 52 mostramos espectros significati-

vos desta série de amostras. Podemos ver inicialmente o double to do oxalato, seguido do surgimento do sextupletto da liga, cu ja intensidade aumenta, até que se complete a redução.

Afora a obtenção de uma ilustração qualitativa do pro cesso, pouca informação pode ser extraída destes espectros. Quando a redução se completa, a liga já apresenta o pico para- magnético, que parece formar-se durante a mesma. A região cen tral dos espectros intermediários, em que a redução não se com pletara (Figura 51), apresenta uma superposição de picos dema- siado complexa para uma análise por mínimos quadrados. Os dois picos centrais do sextupletto, o dubleto de oxalato ainda não reduzido e o singleto paramagnético acabaram por se superpor em um único pico complexo.

Por conseguinte, não foi possível isolar a evolução do pico paramagnético, vinculada à segregação, nem tampouco me dir o campo hiperfino, que poderia conter informação sobre a composição das regiões ricas em níquel.

FIGURA 47. Registro da tensão do termopar (ligada a temperatura) em função do tempo, em um dos tratamentos térmicos descritos no texto. Gráficos como estes foram usados para caracterizar a história térmica de uma série de amostras.

1000 COUNTS

0155

0147

FIGURA 48. Oxalato com 40% de níquel.

FIGURA 49. Oxalato com 40% de níquel tratado por 2 minutos a 300°C.

1230 COUNTS

0508

0495

FIGURA 50. Oxalato com 40% de níquel tratado por 8 minutos a 300°C.

1000 COUNTS

1807

1756

FIGURA 51. Oxalato com 40% de níquel tratado por 15 minutos a 300°C.

1000 COUNTS

0574

0563

FIGURA 52. Oxalato com 40% de níquel tratado por 30 minutos a 300°C.

C O N C L U S Õ E S

No presente trabalho, observamos o fenômeno da segregação nas ligas de Ferro-Níquel obtidas por decomposição térmica de oxalatos mistos, em uma variedade de condições de preparação. A segregação observada é comparável à que ocorre em meteoritos ricos em Fe-Ni e em ligas irradiadas com elétrons ou nêutrons. Algumas diferenças importantes foram constatadas entre nossas ligas e as mencionadas:

1. Não foi observado o ordenamento da liga com a formação de Fe-Ni, a despeito de termos trabalhado, em algumas medidas, a temperaturas abaixo da temperatura crítica de ordenamento.

2. Foi observada a segregação em ligas de até 50% de níquel, o que nas ligas irradiadas só ocorre até a concentração de 40%.

As diferenças acima não podem ser explicadas apenas em termos de uma maior difusão num dos tipos de preparação da liga. Por assim dizer, a difusão foi, em nosso caso, mais efetiva para a segregação e menos para o ordenamento. É possível que exista alguma diferença fundamental entre o aumento de difusão obtido pela irradiação e pela preparação química, do ponto de vista de sua atuação na estrutura do cristal. O ordenamento ocorre ao nível de um único espaçamento atômico, com uma escolha preferencial dos primeiros vizinhos de cada átomo, ao passo que a segregação atua em uma escala de maiores dimensões, agindo na concentração média de átomos em regiões que podem ter vários espaçamentos atômicos.

Na Figura 53 comparamos nossa determinação do gap de

FIGURA 53. Comparação entre o "gap" de miscibilidade obtido em nosso trabalho com hipóteses de outros autores (23, 24).

miscibilidade com estimativas de outros autores. As curvas propostas por tais autores eram, segundo os mesmos, meros esboços tentativos. Uma das curvas, baseada em um modelo simples, foi traçada aplicando parâmetros plausíveis ao modelo (23) mas, conforme se afirma no mesmo artigo, parâmetros diferentes poderiam alterar em centenas de graus centígrados o traçado da curva. Em outro artigo (24), a curva proposta é exibida sem uma descrição do método usado para calculá-la, tratando-se também de uma curva qualitativa. Acreditamos que a curva por nós determinada possa fixar, com dados experimentais, a localização do "gap" de miscibilidade.

Também fizemos a comparação de nossa curva com os cálculos de Guimarães et al. (25) em que se determina, a partir de propriedades físicas das ligas Fe-Ni, a localização da área do diagrama de fase em que a precipitação espinodal é facilitada pelas propriedades elásticas e dilatométricas do material (25). Observa-se uma boa concordância entre esta região e a fronteira por nós determinada para ocorrência da segregação. Tanto nossos dados como esta curva excluem a precipitação espinodal a temperaturas mais elevadas, da ordem de 1000°C.

O presente trabalho, embora tenha detectado a existência de uma segregação nas ligas Fe-Ni, não demonstra que essa segregação seja uma precipitação espinodal. Uma vez que não pudemos acompanhar o processo de segregação, como já se fez no caso da liga FeCr (27), não podemos dizer se esta ocorreu de forma contínua ou discreta a partir da liga homogênea, embora os dados de outros autores (25) apontem para uma provável segregação contínua, ou seja, a precipitação espinodal.

APÊNDICE

DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL E EFEITO MÖSSBAUER

A elevação da temperatura tem usualmente o efeito de aumentar a miscibilidade de dois componentes, sejam sólidos ou líquidos, por favorecer estados de maior entropia. Muitos pares de materiais solúveis um no outro a altas temperaturas não o são a temperaturas mais baixas. A formação de precipitados em ligas sólidas tem importância considerável na metalurgia, por exemplo. A termodinâmica envolvida, em muito semelhante à dos líquidos, teve seus aspectos fundamentais estudados já no século passado (28). Existem dois mecanismos fundamentais de precipitação, a saber, o da nucleação e a da decomposição espinodal. Neste Apêndice será dada maior ênfase ao segundo mecanismo.

Quando dois materiais não são completamente solúveis, o estado de dissolução completa não é o de mais baixa energia livre. A separação de uma solução de concentração c_0 em frações de certas composições c_1 e c_2 diminui a energia livre total, sendo portanto favorecida do ponto de vista termodinâmico. Para ilustrar como isso pode ocorrer, examinemos curvas representativas da energia livre em função da concentração. Na curva da Figura A1a, a concentração inicial c_0 está próxima de um máximo da energia livre. A precipitação da solução em frações de composições c_1 e c_2 , próximas de c_0 diminui a energia livre total do material. Isto pode ser mostrado usando-se um artifício geométrico proposto por Gibbs (28), pelo qual a energia livre de c_1 e c_2 está na interseção entre a reta que passa pelas energias livres dessas concentrações e a compo

FIGURA A1. Possíveis dependências da energia livre com a concentração.

sição média c_0 . Assim, o fato de F possuir uma concavidade negativa faz com que uma segregação de magnitude arbitrariamente pequena em regiões de diferentes concentrações seja favorecida. Deve ocorrer um aumento gradual da segregação, fazendo com que c_1 e c_2 se afastem continuamente de c_0 e diminuindo, consequentemente, a energia livre do sistema, até que esta atinja um mínimo.

O mesmo não ocorre no caso ilustrado na Figura A1b em que, embora exista um estado segregado de composições c_1 e c_2 de energia livre menor que a da composição média c_0 , segregações pequenas em torno desta têm o efeito de aumentar a energia livre do material. Neste caso, os precipitados surgem de forma discreta, crescendo em torno de núcleos de composição fixa de maneira análoga ao crescimento de cristais em torno de sementes a partir de uma solução.

Ao último processo dá-se o nome de precipitação por nucleação e, ao primeiro, precipitação espinodal. Para uma explicação detalhada sobre a precipitação espinodal ver Ref. 29.

Um análogo mecânico que ilustra os dois processos é dado pelos sólidos desenhados na Figura A2. A precipitação espinodal é análoga ao sólido em forma de cunha, de equilíbrio instável, ao passo que a nucleação é análoga ao paralelepípedo, de equilíbrio "meta-estável". Nesse último, embora a posição tombada diminua a energia potencial de sistema, ela só é atingida se o sistema sofrer certo deslocamento finito com relação à sua posição inicial.

Até o momento, consideramos apenas a energia livre associada a variações de composição. Podem existir outras contribuições, tais como a tensão superficial, energia magnetostática e tensões elásticas. As últimas são particularmente im-

FIGURA A2. Análogo mecânico dos mecanismos de precipitação em soluções: a) Equilíbrio instável; b) Meta-estável.

portantes nos sólidos pois, nestes, a uma variação de composição corresponde uma variação no parâmetro de rede, que dá origem a uma contribuição elástica à energia livre. Assim, a condição para que o sistema seja instável com relação a flutuações de concentração passa a ser:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2 Y \eta^2 = 0 ,$$

onde f é a energia livre por unidade de volume de um sistema de composição c , Y é um parâmetro ligado às constantes elásticas do material e η é a deformação linear por variação unitária de composição.

O segundo termo cresce com a sensibilidade do parâmetro de rede a variações de composição, e pode inibir a segregação mesmo que ela seja favorável do ponto de vista da energia livre "química".

A peculiar dependência do parâmetro de rede com a concentração no Fe-Ni faz com que existam no diagrama de fases regiões em que a contribuição da energia elástica se anule (25), favorecendo a decomposição espinodal.

Mencionaremos a seguir um exemplo em que a precipitação espinodal pode ser observada através do efeito Mössbauer. O sistema Fe-Cr possui uma região espinodal no seu diagrama de fases, já estudado e delimitado por outras técnicas metalúrgicas. Uma investigação por efeito Mössbauer pôde acompanhar a decomposição da liga quando submetida a um recozimento. Isto foi possível pela dependência do campo hiperfino com a concentração neste material (Figura A3a). Espectros de ligas tratadas por diferentes tempos (Figura 3Ab) exibem inicialmente um único sub-espectro, que gradualmente se divide em dois sub-espectros, correspondendo a diferentes composições da liga se-

Fig. 4(a)—Mössbauer spectra of Fe-60 Cr measured at room temperature: A—the as-quenched alloy; B, C, D—after 30, 80, and 1300 hr at 475°C. Solid curves are hand-drawn through the experimental points.

Fig. 4(b)—Mössbauer spectrum of Fe-60 Cr alloy after 2476 hr of aging at 475°C. The solid curve is hand-drawn through the experimental points.

FIGURA A3. Espectros Mössbauer de ligas FeCr, evidenciando a decomposição espinodal.

gregada. O modelo de precipitação espinodal, supondo flutuações senoidais de concentração (29) foi usado (27) para simular o espectro resultante. O espectro sintético reproduz satisfatoriamente o experimental.

BIBLIOGRAFIA

A) OBRAS GERAIS SOBRE O EFEITO MÖSSBAUER:

- M-1) G.K. Wertheim, Mössbauer Effect: Principles and Applications (Academic Press, New York, 1964).
- M-2) N.N. Greenwood e T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall, London, 1971).
- M-3) C. Janot, L'effet Mössbauer et ces Applications à la Physique du Solide et à la Métallurgie Physique (Masson, Paris, 1972).
- M-4) L.R.K. Rotenberg, Dissertação de Mestrado, IFUSP, 1981: o Cap. I é uma boa introdução, com ênfase nos aspectos operacionais da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe .

B) REFERÊNCIAS

- 1) Hansen, M. and Anderko, K.
"Constitution of Binary Alloys", McGraw-Hill Publ. Co., 1958.
- 2) Owen, E.A. and Liu, J.H.
J. Iron Steel Inst. 163 (1949) 132.
- 3) Crangle, J. and Hallam, G.C.
Proc. Royal Society 272 (1963) 119.
- 4) Johnson, C.E., Ridout, M.S. and Cranshaw, T.E.
Proc. Phys. Soc. 81 (1963) 1079.
- 5) Hoselitz, K.
J. Iron Steel 149 (1944) 193.
- 6) Yurchikov, E.E., Menshikov, A.Z. and Tzurin, V.A.
Proceedings of the Conference on Applications of the Mössbauer Effect (Budapest), p. 405 (1971).

- 7) Albertsen, J.F. and Knudsen, J.M.
Physica Scripta 22 (1980) 171.
- 8) Ferro, A., Griffa, G. and Ortalli, I.
Nuovo Cimento 3B (1971) 269.
- 9) Girifalco, L.A. "Atomic Migration in Crystals",
Blaisdell Publ. Co. (1964).
- 10) Stefec, R.
Czech. J. Phys. B23 (1973) 1249.
- 11) Kachi, Y., Bando, Y. and Higuchi, S.
Gap. J. of Applied Physics 1 (1962) 307.
- 12) Schuele, W.G.
J. Phys. Chem. 63 (1959) 83.
- 13) Ananthanarayanan, N.I.
J. Appl. Physics 38 (1967) 1333
- 14) Heumann, T. and Karsten, G.
~~Arch. Eisenhüttenw.~~ 34 (1963) 781.
- 15) Shunk, F.A. "Constitution of Binary Alloys", Second
Supplement, 1969.
- 16) Paulevė, J., Dautreppe, D., Laugier, J. et Néel, L.
C.R. Acad. Sci. Paris 254 (1962) 965
- 17) Gros, Y. et Paulevė, J.
Journal de Physique 31 (1970) 459.
- 18) Rechenberg, H.R. 1973, Thèse, Université Scientifique
et Médicale de Grenoble.
- 19) Chamberad, A., Roth, D. and Billard, L.
J. Magn. Magn. Mater. 7 (1978) 101.
- 20) Gruzin, P.L., Rodianov, Y.L. and Pryakhin, V.A.
Sov. Phys. Dokl. 25 (1980) 306.
- 21) Goldstein, J.I. and Axon, H.J.
Naturwissensch. 60 (1973) 313.

- 22) Kubachewski, O. and Geiger, K.H.
Z. Metallk. 68 (1977) 337.
- 23) Tanji, Y., Moriya, H. and Nagakawa, Y.
J. Phys. Soc. Japan 45 (1978) 1244.
- 24) Nagakawa, Y., Tanji, Y., Moriya, H., Hiroyoshi, H.
and Fujimori, H.
J. Magn. Magn. Mater. 10 (1979) 145.
- 25) Guimarães, J.R.C., Danon, J., Scorzelli, R.B. and
Souza Azevedo, I.
J. Phys. F: Metal Phys. 10 (1980) L197.
- 26) Owen, E.A. and Yates, E.L.
Proc. Phys. Soc. 49 (1937) 51.
- 27) Chandra, D. and Schwartz, L.H.
Metallurgical Transactions 2 (1971) 511.
- 28) "The Scientific Papers of J.W. Willard Gibbs"
p. 43, Dover (1961).
- 29) Cahn, J.W.
Transactions of the Metallurgical Society of AIME,
242 (1968) 166.

- 22) Kubachewski, O. and Geiger, K.H.
Z. Metallk. 68 (1977) 337.
- 23) Tanji, Y., Moriya, H. and Nagakawa, Y.
J. Phys. Soc. Japan 45 (1978) 1244.
- 24) Nagakawa, Y., Tanji, Y., Moriya, H., Hiroyoshi, H.
and Fujimori, H.
J. Magn. Magn. Mater. 10 (1979) 145.
- 25) Guimarães, J.R.C., Danon, J., Scorzelli, R.B. and
Souza Azevedo, I.
J. Phys. F: Metal Phys. 10 (1980) L197.
- 26) Owen, E.A. and Yates, E.L.
Proc. Phys. Soc. 49 (1937) 51.
- 27) Chandra, D. and Schwartz, L.H.
Metallurgical Transactions 2 (1971) 511.
- 28) "The Scientific Papers of J.W. Willard Gibbs"
p. 43, Dover (1961).
- 29) Cahn, J.W.
Transactions of the Metallurgical Society of AIME,
242 (1968) 166.