

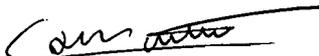
**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDO DAS LIGAS QUATERNÁRIAS Al-Fe-Si-B  
PRODUZIDAS POR MECANOSSÍNTESE**

**DENIS REZENDE DE JESUS**

**Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.**

**Comissão Examinadora:**

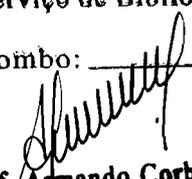
  
**Profa. Dra. Carmen S. de M. Partiti (IFUSP – orientadora)**  
**Prof. Dr. Carlos Larica (UFES)**  
**Profa. Dra. Helena M. Petrilli (IFUSP)**  
**Prof. Dr. Lívio Amaral (UFRGS)**  
**Profa. Dra. Rosângela Itri (IFUSP)**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Serviço de Biblioteca e Informação**

**Tombo: 3824**

**SÃO PAULO  
2003**

  
**Prof. Armando Corbani Ferraz**  
**Presidente da Comissão de Pós Graduação**

*def 22/04*

537.5352  
J58e  
D  
ex. 1

**FICHA CATALOGRÁFICA**

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Jesus, Denis Rezende

Estudo das Ligas Quaternárias Al-Fe-Si-B produzidas  
por Mecanossíntese. São Paulo, 2003.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo  
Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e  
Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Carmen Silvia de Moya Partiti  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Mecanossíntese;  
2. Espectroscopia Mössbauer;  
3. Al-Fe-Si-B.

USP/IF/SBI-026/2003

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup> Carmen Partiti pela orientação deste trabalho e pela amizade.

Ao Prof. Gerardo Goya pelas valiosas discussões acerca da técnica de mecanossíntese e propriedades magnéticas dos materiais.

Ao Prof. Hercílio Rechenberg pelos ensinamentos de Mössbauer e sobre os programas de ajustes.

Aos técnicos de nível superior Renato Cohen e Sérgio pelos ensinamentos no Laboratório Mössbauer e Laboratório de Materiais Magnéticos.

Ao secretário Iran por todos os serviços burocráticos.

Aos técnicos da Oficina Mecânica Marcos e Paulo pela presteza e eficiência na confecção e conserto de peças do laboratório

Ao técnicos da Criogenia Rui, Wagner e José pelo fornecimento de nitrogênio e hélio líquido necessários à medidas a baixa temperatura.

À Gabriela, Manoela e Eliana, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, pelas medidas de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.

Ao Prof. José Roberto Leite pelos cursos ministrados na pós-graduação.

Aos demais professores e funcionários do IFUSP que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de magnetismo pelo companheirismo.

Ao CNPq pelo apoio financeiro indispensável na realização deste trabalho.

A todos os amigos de São Paulo que contribuíram de uma forma ou de outra para o sucesso deste trabalho.

## SUMÁRIO

	<b>RESUMO</b> .....	vii
	<b>ABSTRACT</b> .....	viii
	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	ix
<b>1</b>	<b>MECANOSSÍNTESE</b> .....	<b>1</b>
1.1	MECANOSSÍNTESE DE MATERIAIS.....	1
1.1.1	Síntese de intermetálicos.....	2
1.1.2	Fases Amorfas.....	3
1.1.3	Síntese de materiais nanocristalinos.....	4
1.1.4	Síntese mecanoquímica.....	5
1.2	TIPOS DE MOINHOS.....	6
1.2.1	Moinho Vibratório.....	6
1.2.2	Moinho Planetário.....	7
1.2.3	Moinho Atritor.....	8
1.2.4	Moinho Horizontal.....	9
1.3	PARÂMETROS DE MOAGEM.....	11
1.3.1	Contêiner de Moagem.....	11
1.3.2	Esféras de moagem.....	12
1.3.3	Velocidade de moagem.....	13
1.3.4	Relação entre as massas das esferas e pós.....	13
1.3.5	Tempo de moagem.....	14
1.3.6	Atmosfera de moagem.....	14
1.3.7	Agentes controladores de processo.....	15
1.3.8	Temperatura da moagem.....	15
1.4	CONTAMINAÇÃO DOS PÓS.....	16
1.5	MODELAGEM PARA MECANOSSÍNTESE.....	17
1.5.1	Cinética do impacto.....	17
1.5.2	Modelo Termodinâmico.....	19
1.5.3	Modelo da Dinâmica Molecular.....	21
<b>2</b>	<b>PROPRIEDADES ESTRUTURAIS</b> .....	<b>22</b>
2.1	INTRODUÇÃO.....	22
2.2	DEFEITOS ESTRUTURAIS.....	23
2.3	TENSÕES RESIDUAIS.....	24

2.4	CONTORNOS DE GRÃO.....	25
2.5	EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA.....	27
2.5.1	Elementos com alta ductilidade.....	28
2.5.2	Elementos com ductilidade diferente.....	29
2.5.3	Elementos quebradiços.....	30
2.6	EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO.....	30
<b>3</b>	<b>PROPRIEDADES MAGNÉTICAS.....</b>	<b>32</b>
3.1	INTRODUÇÃO.....	32
3.2	ANISOTROPIA MAGNÉTICA.....	33
3.2.1	Anisotropia Magnetocristalina.....	33
3.2.2	Anisotropia Magnética de Forma.....	34
3.2.3	Anisotropia Magnetoelástica.....	35
3.2.4	Anisotropia Magnética de Superfície.....	36
3.3	COERCIVIDADE EM PARTÍCULAS PEQUENAS.....	36
3.4	MECANISMOS DE COERCIVIDADE.....	41
3.4.1	Inversão da Magnetização por Rotação de Spin.....	41
3.4.2	Inversão da Magnetização por Movimento da Parede de Domínio.....	45
3.5	MAGNETORESISTIVIDADE GIGANTE.....	46
3.6	RELAXAÇÃO MAGNÉTICA EM PARTÍCULAS PEQUENAS.....	47
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>48</b>
4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	48
4.1.1	Difração em Materiais Nanocristalinos.....	49
4.1.2	Difração em materiais submetidos a moagem.....	51
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	53
4.3	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	54
4.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	55
4.5	SQUID (Superconducting QUantum Interference Devices).....	59
4.5.1	Magnetização ZFC.....	60
4.5.2	Magnetização FC.....	60

<b>5</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>63</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>68</b>
6.1	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....	68
6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	75
6.3	MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	80
6.4	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	88
6.5	ANÁLISES TÉRMICAS.....	112
6.5.1	Efeitos do Tratamento Térmico.....	116
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>123</b>
7.1	CONCLUSÕES FINAIS.....	123
7.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	125
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>135</b>

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a síntese da liga  $\text{Fe}_{78-x}\text{Al}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , com  $x=0, 10, 20, 30$  e  $50$ , através da moagem utilizando para isto um moinho de bolas de alta energia. As técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, SQUID, análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia Mössbauer são utilizadas na verificação da dependência da estrutura e propriedades magnéticas com o tempo de moagem e diferentes concentrações de Al. Com a moagem uma solução sólida com estrutura BCC é formada, com os átomos sendo distribuídos de forma aleatória na rede. O tamanho de grão decresce rapidamente nos primeiros estágios de moagem e depois, com a continuação da moagem, permanece aproximadamente constante. Os espectros Mössbauer apresentam linhas alargadas, uma característica dos materiais submetidos a moagem, e foram ajustados considerando sítios paramagnéticos, sextetos cristalinos e distribuições Gaussianas de campos hiperfinos. As medidas magnéticas mostram que as ligas possuem propriedades de material magnético mole. A magnetização e a coercividade diminuem com o tempo de moagem, indicando um aumento no número de átomos não-magnéticos em torno do átomo de ferro e a diminuição do tamanho de grão, respectivamente. Com o aumento da concentração de Al, o tamanho de grão da solução sólida tende a diminuir e o sistema perde seu ordenamento magnético. As curvas DTA mostram uma transformação exotérmica associada à cristalização de fases amorfas e ao ordenamento da solução sólida  $\text{Fe}(\text{Al},\text{Si},\text{B})$  para formar outros compostos. O tratamento térmico dos pós moídos forma os intermetálicos  $\text{FeAl}$  e  $\text{FeAl}_2$ . As amostras submetidas a tempos de moagem maiores dão origem a fases nanocristalinas e amorfas com alto grau de contaminação pelos componentes do moinho.

## ABSTRACT

The purpose of the present work is the synthesis of  $\text{Fe}_{78-x}\text{Al}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$  alloy, with  $x=0, 10, 20, 30$  e  $50$ , by mechanical alloying in a high energy planetary ball mill. The effect of the milling time and Al content on the structure and magnetic properties has been studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, SQUID, differential analysis thermal (DTA) and Mössbauer spectroscopy. After milling a Fe-Al-Si-B solid solution with a bcc structure is formed. The atoms are assumed to be randomly distributed in lattice. The grain size decrease dramatically at the early milling stages with further milling to remain relatively stable at the late stages. The Mössbauer spectra show lines broad, a characteristic of milled materials, and were fitted by considering paramagnetic phases, crystalline sextet and Gaussian distributions of hyperfine fields. The magnetic measurements show soft magnetic properties. The magnetization and coercivity decrease with milling time, indicating an increasing number of nonmagnetic atoms around the iron atoms and decrease of grain size, respectively. With increasing Al content, the grain size of the solid solutions decreased, and the system loses its magnetic order. The DTA curves show the exothermic transformation associated to crystallization of amorphous phase and ordering of the Fe(Al,Si,B) solid solutions to form other compounds. The annealing of milled powders form the ordered FeAl and FeAl<sub>2</sub> intermetallics. Long milling times resulted in nanocrystalline and amorphous phases highly contaminated by the milling tools.

## INTRODUÇÃO

A ciência de materiais tem como objetivo principal a criação e/ou modificação das propriedades químicas ou físicas dos materiais a fim de melhorar sua performance nas diferentes aplicações.

Métodos de processamento, que trabalham sob condições de não-equilíbrio, promovem as modificações precisas (químicas, estruturais ou mecânicas) necessárias a uma aplicação específica. Estes processos de não-equilíbrio, como *melt-spinning*, processamento por plasma, deposição a vapor e moagem já são bastante usados na produção de materiais comerciais e também em estudos de pesquisa básica.

A base do processo de não-equilíbrio é a síntese do material provocando a sua energização e o posterior *quenching*. Na energização leva-se o material até uma condição de mais alta energia de não-equilíbrio (estado metaestável) com o uso de alguma força externa, como, por exemplo, irradiação ou aquecimento. Uma outra forma de se promover a energização é armazenar, no material, uma energia mecânica provocada por uma deformação plástica.

A técnica de mecanossíntese é a mais indicada para este armazenamento de energia por que deixa o material a ser processado mais distante da posição de equilíbrio que a técnica de solidificação rápida, por exemplo.

Quando o assunto é a criação de materiais nanométricos, a vantagem da mecanossíntese é a de produzir um sólido nanocristalino pela geração de

contornos de grãos a partir de um policristal, ao contrário do método de condensação de gás inerte que gera a estrutura nanocristalina, juntando cristais individualmente. Nos sistemas nanocristalinos, dois parâmetros cruciais para as propriedades físicas são o tamanho médio de grão e a presença de uma alta fração volumétrica de contorno de grão. A diminuição do tamanho de grão aumenta a dureza dos materiais.

A mecanossíntese, *mechanical alloying*, ou simplesmente, moagem é uma técnica de processamento de materiais, num moinho, que se inicia com a mistura dos elementos, na proporção desejada, dentro de um contêiner com esferas (frequentemente chamadas apenas de bolas). A sucessão de impactos das esferas com os pós no moinho provoca, continuamente, achatamento, soldagem e trituração nas partículas transferindo energia suficiente para a formação da liga.

A mecanossíntese foi desenvolvida, inicialmente, por John Benjamin e seus colaboradores da Paul D. Merica Research Laboratory of The International Nickel Company (INCO) na produção de ligas à base de ODS (Oxide-Dispersion Strengthened) para aplicação na indústria aeroespacial, por volta de 1966 [Suryanarayana 2001]. É capaz de sintetizar vários tipos de materiais, incluindo amorfos [Harada e Kuji 1996] e [Weeber e Bakker 1988], quasicristais [Suryanarayana 2001], nanocristalinos [Oleszak e Shingu 1996], novas fases desordenadas de intermetálicos ordenados [Lisboa *et al.* 2002], ímãs permanentes de terras raras [Geng *et al* 2001], materiais magneticamente moles [Arrot 1999], ligas com elementos normalmente imiscíveis [Smith e Coey 1999] e [Yavari *et al* 1992], compostos ternários [Burzynska-Szysko *et al* 1997] e ligas de até seis elementos [Chiriac *et al* 1999]. Além disto, a moagem pode induzir reações

químicas, à temperatura ambiente [Bonetti *et al* 2001] e [Ding *et al* 1998], ampliar a solubilidade de sólidos [Perez *et al* 1995], refinar tamanhos de grãos em escalas nanométricas [Börner e Eckert 1997] e, também, provocar cristalização parcial em fitas amorfas [Kollár *et al* 2000]. Devido a todos estes atributos, a mecanossíntese pode ser aplicada tanto na produção de metais, quanto de cerâmicas, polímeros e materiais compostos.

Outras vantagens da técnica: (i) é um método barato, sendo realizado a temperatura ambiente com equipamento simples e (ii) produz relativamente altas quantidades de pós.

Frequentemente, o material mecanossintetizado consiste de grãos nanométricos, em sistemas desordenados de partículas, com grande distribuição de tamanho e significativa interação interpartículas. O produto final é determinado pela energia de entrada, durante a moagem. A introdução de defeitos pela moagem é responsável pela origem da energia livre dos materiais nanocristalinos e, em muitas ligas, a energia armazenada é a força motora para a amorfização.

O objetivo deste trabalho é produzir, através da moagem, ligas Al-Fe-Si-B e estudar suas propriedades como função do tempo de moagem e também da concentração de Al. Um grande obstáculo na formação de uma liga Al-Fe-Si-B é a dificuldade em promover a dissolução de B em Fe. Isto pelo fato de ser quase desprezível essa solubilidade e devido a grande diferença na dureza dos dois elementos. Harada e Kuji (1996) conseguiram produzir o amorfo Nb-Fe-B por mecanossíntese.

Ao contrário, o Al possui alta difusividade em Fe e este é o motivo do grande número de trabalhos publicados sobre ligas intermetálicas de Fe-

Al produzidas por mecanossíntese [Amils *et al* 1999], [Eelman *et al* 1998], [Jartych. *et al.* 1996], [Pekala e Oleszak 1996].

Os materiais magnéticos, com base em Fe-B-Si, apresentam propriedades magnéticas moles, os mais detalhadamente estudados são os vidros metálicos (FINEMET). As propriedades magnéticas moles são relacionadas à formação de grãos nanométricos. Tais nanogrãos levam a uma diminuição da anisotropia e magnetostricção dos materiais. O método de tratamento e os parâmetros de *annealing* são alguns dos fatores que contribuem nas propriedades dos grãos ultrafinos. Outro fator que influencia é a adição de elementos no sistema de base FeSiB. Por exemplo, o cobre aumenta os centros de nucleação nos cristais. A adição de metais de transição como Nb, Zr e Mo, ao contrário, dificulta o processo de crescimento [Grognet *et al* 1999].

Espera-se que a adição de alumínio no sistema Fe-B-Si melhore a resistência à altas temperatura e à oxidação destes materiais. Assim, eles são úteis, por exemplo, em câmaras de combustão de turbinas. Além disto, devido às propriedades de material magnético mole, o sistema Fe-Si-B-Al amorfizado pode ser usado industrialmente na fabricação de transformadores.

Um aumento na ductilidade é consequência do processo de nanoestruturização quando a deformação plástica ocorrer por deslizamento de contorno de grão [Reimann e Schaefer 1999]. A composição nanoestrutura também é responsável por altos valores de resistência mecânica em ligas com base de Al.

Uma possibilidade de promover nanocristalização é ligar fases amorfas, com base de Fe-B por dois ou mais elementos, que facilitem os

primeiros estágios da cristalização e, simultaneamente, ligar a outros elementos que dificultam o segundo estágio de cristalização [Kaloshkin 1999]. Um bom exemplo disto é fazer a liga Fe-Si-B somada à Cu e Nb. O cobre melhora e o nióbio dificulta a cristalização.

Kaloshkin (1999) investigou as condições de formação de uma nanoestrutura “amorfa-cristalina”, através do aquecimento da liga amorfa Fe-Si-B adicionando Nb, Cu, Mo, S e P.

Huang *et al* acrescentaram Ni numa moagem criogênica da fita amorfa Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub>, o que levou a uma cristalização das fases  $\alpha$ -Fe e Fe<sub>2</sub>B.

Já foram publicados muitos trabalhos que tratam de sistemas binários produzidos por mecanossíntese. Sistemas ternários são menos constantes, mas sistemas quartenários raramente são apresentados na literatura. Como a maioria dos materiais, em uso corrente, são sistemas com muitos componentes, é importante que se investigue sistemas quartenários produzidos por mecanossíntese. Além disso, com já foi dito, a mecanossíntese gera sistemas nanocristalinos, provendo a possibilidade de estudar as propriedades de contornos de grãos que são muito importantes, tanto do ponto de vista científico como do tecnológico, na preparação do material para aplicações industriais.

No capítulo 1 deste trabalho são apresentados detalhes da técnica de mecanossíntese para produção de amostras. São mostrados alguns tipos de equipamentos usados na mecanossíntese, definidos os parâmetros de moagem, alguns tipos de materiais que podem ser sintetizados, bem como, alguns modelos que tentam explicar o fenômeno e a formação das ligas.

As propriedades estruturais de um material submetido a moagem, a evolução morfológica com o tempo de moagem, que depende da ductilidade

dos elementos e os efeitos de tratamentos térmicos, são apresentados no capítulo 2.

O capítulo 3 traz as propriedades magnéticas e os elementos que as influenciam como a redução do tamanho de grão e os efeitos de relaxação magnética.

Uma descrição das técnicas experimentais utilizadas na caracterização das ligas Al-Fe-Si-B (difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia Mössbauer e SQUID) e como estas técnicas são usadas na caracterização das ligas produzidas por mecanossíntese, estão apresentadas no capítulo 4.

O capítulo 5 mostra detalhes dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho e a descrição das amostras.

O capítulo 6 apresenta os resultados experimentais e discussões acerca da liga estudada.

E, finalmente, as conclusões deste trabalho e as recomendações para trabalhos futuros estão apresentadas no capítulo 7.

# CAPÍTULO 1

## MECANOSSÍNTESE

Neste primeiro capítulo é apresentada a técnica de mecanossíntese para produção de amostras. São mostrados alguns tipos de equipamentos mais usados na mecanossíntese, definidos os parâmetros de moagem, alguns tipos de materiais que podem ser sintetizados, bem como, alguns modelos que tentam explicar o fenômeno e a formação das ligas.

### 1.1 MECANOSSÍNTESE DE MATERIAIS

Para que ocorram mudanças estruturais ou reações químicas em sólidos, é necessário que haja a difusão, ou seja, os átomos e moléculas devem migrar de suas posições iniciais e ocupar outro sítio na rede cristalina. Estes átomos e moléculas devem receber energia suficiente para quebrar as ligações que os mantêm na posição inicial de equilíbrio.

A difusão pode ocorrer de duas maneiras:

- 1) Os átomos saem do sítio inicial e ocupam uma lacuna próxima.
- 2) Os átomos migram de seu sítio intersticial para outro.

O fluxo líquido de átomos numa difusão ( $J_N$ ), ou seja, o número de átomos que atravessam uma unidade de área numa unidade de tempo, é dado pela Lei de Fick [Kittel 1996]:

$$J_N = -D \text{ grad } N \quad (1.1)$$

onde  $N$  é a concentração de átomos e  $D$  é o coeficiente de difusão em unidades de área por unidade de tempo. O sinal negativo indica que a direção de difusão é contrária ao gradiente de concentração, ou seja, o movimento se dá de uma região de alta concentração para uma de baixa concentração.

O coeficiente de difusão varia com a temperatura ( $T$ ) da seguinte maneira [Kittel 1996]:

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T) \quad (1.2)$$

onde  $D_0$  é a parte do coeficiente independente da temperatura,  $E$  é a energia de ativação para a difusão e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

A seguir são apresentadas as características de algumas sínteses onde ocorrem difusões provocadas por moagem, mostrando as vantagens de se usar a técnica. Na seção 1.5, sobre modelamento, são apresentados mais detalhes sobre os mecanismos de formação de fases em mecanossíntese.

### 1.1.1 Síntese de intermetálicos

Com a redução do tamanho de grão, o desordenamento da rede cristalina, através do movimento de discordâncias e a modificação da estrutura cristalina da fase em uma mais simétrica (a rede cúbica, por exemplo), pode melhorar a ductilidade dos materiais intermetálicos [Suryanarayana 2001]. A moagem pode gerar todos estes efeitos ao mesmo tempo.

Vários tipos de intermetálicos podem ser produzidos por mecanossíntese, incluindo os cristalinos e os quasicristalinos, sendo que

dentro dos intermetálicos cristalinos, ainda, podemos ter fases em equilíbrio e fases metaestáveis, ordenadas e desordenadas.

O parâmetro de ordenamento de longo alcance ( $S$ ) de um intermetálico cristalino é reduzido gradualmente com a moagem. Em muitos casos a liga fica totalmente desordenada ( $S=0$ ). A liga pode também ficar parcialmente desordenada ( $0 < S < 1$ ), e há casos em que este parâmetro permanece constante ( $S=1$ ) tornando a liga amorfa com a continuação da moagem.

Assim, após a moagem, o intermetálico ordenado pode transformar-se em um sólido cristalino completa ou parcialmente desordenado ou um amorfo. Isto vai depender da magnitude da energia fornecida pelo moinho comparada com a diferença de energia livre entre as fases amorfa e cristalina.

Uma fase intermetálica cristalina, também, pode se formar a partir de uma fase amorfa moída, sob certas condições [Ok e Morrish 1980a].

Intermetálicos ordenados e desordenados, em alguns casos são sintetizados diretamente por mecanossítese mas, em outros, é necessário fazer um tratamento térmico, para se formar o composto [Harada e Kuji 1996]

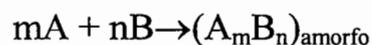
### **1.1.2 Fases Amorfas**

A amorfização num sólido moído acontece porque a moagem aumenta a difusão do material, através da inclusão de defeitos estruturais como: vacâncias e discordâncias intersticiais. Além disso a diminuição do tamanho de grão (e o conseqüente aumento dos contornos de grãos) e a expansão da rede ajudam a aumentar a energia livre do sistema para níveis em torno de 50 % da entalpia de fusão [Suryanarayana 2001].

Pode-se formar fases amorfas em sólidos, pelo uso da moagem, das seguintes maneiras:

- 1) Moendo os pós a partir dos elementos individuais;
- 2) Pela moagem de um composto ou um (ou mais) intermetálico pré-formado;
- 3) Pela moagem de uma mistura de intermetálicos e elementos individuais.

Na moagem da mistura de dois pós elementares (A e B) podem ocorrer dois caminhos possíveis até a amorfização, como mostra o esquema:



No caso da moagem de compostos ou ligas ordenados, o caminho até a amorfização é o seguinte:

Fase ordenada  $\rightarrow$  fase desordenada (perda de ordenamento de longo alcance)  $\rightarrow$  refinamento granular (fase nanocristalina)  $\rightarrow$  fase amorfa.

Weeber e Bakker (1988) publicaram um artigo de revisão sobre amorfização de materiais provocada por moagem.

### 1.1.3 Síntese de materiais nanocristalinos

Materiais nanocristalinos são cristais com tamanho de partícula no intervalo entre 1 e 100 nm. Estes materiais apresentam alta resistência mecânica e alto coeficiente de difusão, o que facilita a inclusão de defeitos, necessária em alguns casos para uma otimização das propriedades do nanocristal. Este aumento da difusão é o principal responsável pela formação de soluções sólidas supersaturadas.

A vantagem no uso da mecanossíntese na produção de materiais nanocristalinos é que se pode produzir uma grande quantidade deste material no estado sólido e à temperatura ambiente.

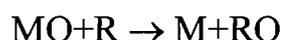
Grãos nanométricos são alcançados em quase todas as amostras moídas: metais puros, intermetálicos e as ligas que ainda se mantêm cristalinas. Ou seja, devido a trituração provocada pela moagem, qualquer material cristalino sintetizado mecanicamente apresentará uma certa proporção, mesmo que insignificante, de fases nanocristalinas.

Existe um tamanho de grão mínimo que se pode obter com a moagem e este tamanho é determinado pela relação entre a deformação plástica e a capacidade de recristalização ou resoldagem do material, já que quando os grãos possuem pequenas dimensões, há maior facilidade em se formar agregados.

Börner e Eckert (1997) e Balogh *et al.* (2000) mostraram a preparação de ferro nanocristalino (13-30 nm) por mecanossíntese.

#### **1.1.4 Síntese mecanoquímica**

A maioria das reações químicas provocadas por moagem é do tipo:



onde um óxido metálico (MO) reage com um redutor (R) e é reduzido a um metal puro M [Suryanarayana 2001].

A moagem é o agente da reação química pois aumenta a superfície de contato entre os reagentes e os redutores através das fraturas e posteriores soldagens dos pós. Além disto, a alta densidade de defeitos induzidos acelera o processo de difusão, como dito anteriormente na seção 1.1.2.

A principal característica das reações químicas produzidas por moagem é que as reações que normalmente exigem altas temperaturas podem ser feitas sem se aplicar nenhum aquecimento externo.

Às vezes, numa reação mecanoquímica, onde há uma certa elevação da temperatura, ocorre uma auto combustão. O fenômeno ocorre quando a temperatura gerada na moagem é maior que a temperatura de ignição do material moído.

A temperatura de ignição é função da variação de entalpia e de parâmetros microestruturais como o tamanho de partícula e tamanho de cristal. Portanto, a variação de entalpia ocorrida na reação química e a diminuição do tamanho de partícula são as responsáveis pela redução da temperatura de ignição e a consequente ocorrência de combustão [Suryanarayana 2001].

## **1.2 TIPOS DE MOINHOS**

Vários tipos de moinhos são usados na mecanossíntese. Os moinhos diferem entre si em sua capacidade, velocidade de operação e energia de impacto. Alguns possuem, também, controladores de temperatura e de atmosfera de moagem. Os tipos de moinho mais utilizados são o vibratório, o planetário, o atritor e o horizontal.

### **1.2.1 Moinho Vibratório**

Num moinho vibratório (figura 1.1) a carga de esferas e pós é agitada, dentro de um contêiner, em três direções perpendiculares entre si, com uma frequência de aproximadamente 1200 rpm. Este tipo de moinho é considerado um moinho de alta energia e, por não permitir a

moagem em grande quantidade (produz apenas alguns poucos gramas), é mais utilizado em pesquisas do que em indústrias.



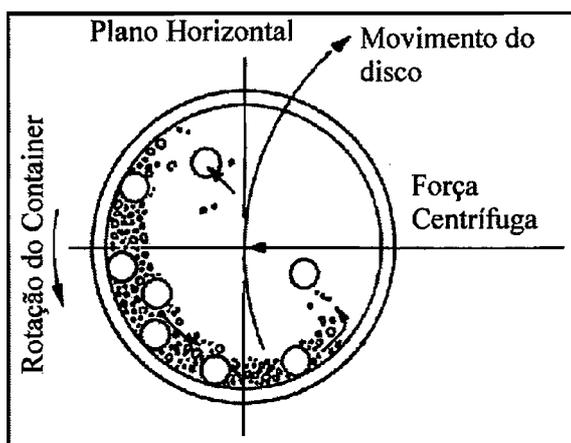
**Figura 1.1** - Moinho vibratório tipo SPEX 8000 [Suryanarayana 2001].

### **1.2.2 Moinho Planetário**

Este moinho, como o próprio nome diz, imita o movimento planetário. É composto por jarras montadas sobre um disco que gira em torno do próprio eixo. As jarras giram no sentido contrário ao disco e as forças centrífugas criadas por estas rotações são aplicadas nas esferas e na mistura de pós conforme esquema na figura 1.2. O moinho planetário também é considerado um moinho de alta energia apesar de alcançar energias menores que os moinhos vibratórios.

Existem moinhos planetários que permitem o ajuste independente das velocidades de rotação do disco e da jarra. Com isto, os valores da

energia cinética das esferas e frequência de rotação podem ser controlados independentemente.

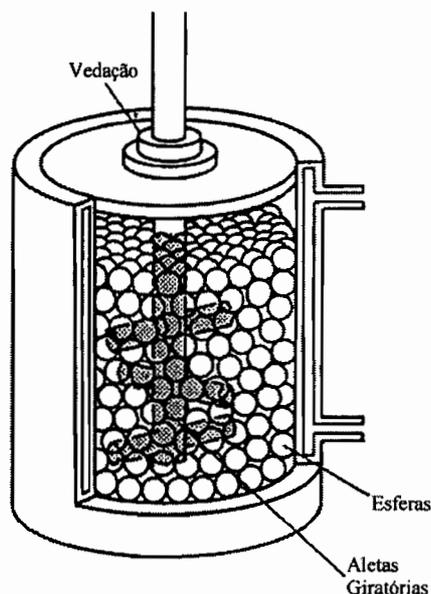


**Figura 1.2** – Representação esquemática do movimento das esferas e da mistura de pós num moinho planetário. A jarra e o disco em que ela está montada giram em direções contrárias [Suryanarayana 2001].

### 1.2.3 Moinho Atritor

O moinho atritor é composto por um tambor vertical e um eixo central com aletas que giram a alta velocidade provocando colisões e fricções entre as esferas e a mistura de pós. Uma representação esquemática é apresentada na figura 1.3. A amostra é moída pelo choque das esferas entre si, entre as esferas e a parede do contêiner e entre as esferas e as aletas. Apesar de alta (em torno de 250 rpm), a velocidade de rotação do moinho atritor é bem menor que as velocidades dos moinhos vibratório e planetário e, conseqüentemente, sua energia de moagem é menor além de ficar mais susceptível à contaminação devido ao grande movimento de fricção envolvido na moagem. Em contrapartida, o

moinho atritor pode moer uma grande quantidade de amostra ao mesmo tempo (até 40 kg) [Suryanarayana 2001].



**Figura 1.3** – Representação esquemática de um moinho atritor [Suryanarayana 2001]

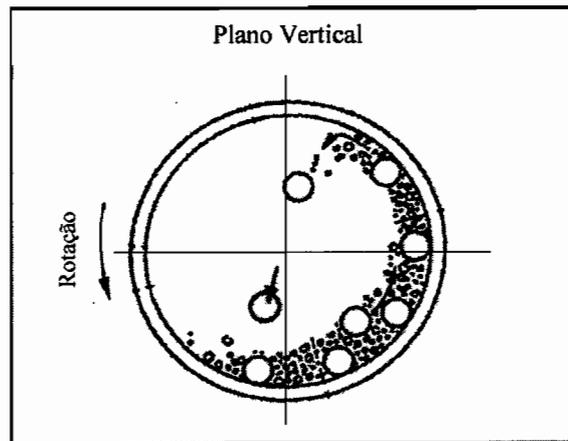
#### 1.2.4 Moinho Horizontal

O moinho horizontal é composto por um contêiner giratório disposto horizontalmente. O impacto nos pós é explicado da seguinte maneira:

Com a rotação do contêiner, as esferas sobem pela parede da jarra (por atrito) até uma altura máxima de onde caem provocando o choque. A figura 1.4 mostra um diagrama esquemático deste movimento.

A velocidade de rotação do moinho está limitada a uma pequena faixa de valores já que para velocidades baixas as esferas nem chegarão a subir até a parte de cima do contêiner e, para velocidades altas, as

esferas dão a volta completa coladas à parede do moinho não provocando impacto algum. Por causa desta limitação da velocidade de rotação a energia transferida das esferas aos pós fica limitada também.



**Figura 1.4** – Representação esquemática do movimento das esferas e pós num moinho horizontal.

A tabela 1.1 mostra as energias cinéticas, frequência de choque, e potência de cada tipo de moinho publicada por Suryanarayana (2001) (página 147).

**Tabela 1.1** – Velocidade das esferas, energia cinética, frequência e potência de choque para os diferentes tipos de moinho [Suryanarayana 2001].

Parâmetro	Moinho Vibratório	Planetário			Atritor	Horizontal	
	Pulverisette "O"	SPEX	P5	G7			G5
Velocidade das esferas (m/s)	0.14-0.24	<3.9	2.5-4.0	0.24-6.58	0.28 - 11.24	0-0.8	0-1.25
Energia cinética ( $10^{-3}$ J/colisão)	3-30	<120	10-400	0.4 - 303.2	0.53 - 884	<10	0-190
Frequência de choque (Hz)	15-50	200	~100	5.0 - 92.4	4.5 - 90.7	>1000	0-2.4
Potência (W/g/esfera)	0.005-0.14	<0.24	0.01-0.8	0 - 0.56	0 - 1.604	<0.001	0-0.1

### 1.3 PARÂMETROS DE MOAGEM

O tipo de moinho utilizado na moagem não é um único fator que influencia no produto final da mecanossíntese. O material de que é feita a jarra de moagem e as esferas, a velocidade e tempo de moagem, a relação das massas e pós, a atmosfera de moagem, a temperatura e agentes controladores são alguns dos parâmetros determinantes na liga ou composto produzido mecanicamente. A seguir são descritos, sucintamente, estes importantes parâmetros de moagem.

#### 1.3.1 Contêiner de Moagem

O tipo de material usado na fabricação do contêiner ou jarra de moagem deve ser resistente o suficiente para resistir ao impacto das esferas e diminuir a contaminação. Se houver desgaste das paredes internas o material a ser produzido poderá sofrer alteração em sua

composição química. Aço endurecido, aço talhado, aço cromado e aço temperado são alguns tipos de materiais usados na fabricação de contêineres para moinho.

A forma do contêiner, principalmente o desenho interno, também é importante num melhor aproveitamento da moagem. Por exemplo, os moinhos de fundo esférico fazem com que o pó produzido seja mais homogêneo que os de fundo plano.

Com relação ao tamanho do contêiner, se a formação da liga ocorre devido ao impacto exercido sobre os pós, e a quantidade de amostra for grande, não haverá espaço suficiente para as esferas se moverem e tem-se perda de energia se o contêiner tiver pouco espaço livre por dentro. Sendo assim, a quantidade de pó colocada na jarra de moagem deve ser levada em consideração. Geralmente a quantidade ideal de preenchimento do contêiner é em torno de 50% [Suryanarayana 2001].

### **1.3.2 Esferas de moagem**

O material usado na fabricação das esferas de moagem tem a mesma importância do usado nos contêineres, ou seja, deve ser de um material resistente e que diminua a contaminação nos pós. É sempre desejável que as esferas sejam do mesmo material do contêiner para diminuir o número de elementos contaminantes.

Esferas mais volumosas e densas transferem mais energia aos pós no momento do impacto, melhorando assim a eficiência da moagem. Entretanto, esferas menores e menos densas são necessárias quando se deseja promover certas fases amorfas [Suryanarayana 2001].

A maioria dos trabalhos consultados mostram que as moagens foram feitas com todas as esferas do mesmo tamanho. Isto produz uma uniformidade na energia transmitida com o impacto, pois as esferas rolam numa trajetória bem definida. Esferas de tamanhos diferentes provocariam um movimento aleatório delas.

### **1.3.3 Velocidade de moagem**

É intuitivo dizer que quanto mais rápido o moinho girar, maior será a energia transferida das esferas para o pó. Porém, como já foi dito na seção 1.2.4, dependendo do tipo de moinho, existe um limite máximo para esta velocidade.

Uma outra limitação à velocidade é o aumento da temperatura provocada pelo atrito que pode ser prejudicial no caso de uma aceleração indesejada da decomposição da solução sólida. No entanto, este aumento pode ser vantajoso no caso de ser necessária uma elevação da temperatura com o objetivo de se homogeneizar a liga. O aumento da temperatura também pode causar uma recristalização da amostra amorfizada.

### **1.3.4 Relação entre as massas das esferas e pós**

Este é um importante fator no processo de moagem. Quanto maior a razão entre as massas das esferas e pós, menor é o tempo necessário para se produzir determinada fase já que o número de colisões por unidade de tempo aumenta e conseqüentemente, mais energia é transferida para o material a ser moído. Geralmente o valor ideal desta relação depende da capacidade do moinho.

### 1.3.5 Tempo de moagem

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante na moagem. Inúmeros trabalhos foram publicados mostrando as propriedades dos materiais produzidos por mecanossíntese como função do tempo de moagem [Börner e Eckert 1997], [Eelman *et al* 1998], [de Jesus e Partiti 2001] e [Kollar *et al* 2000].

O tempo necessário para se produzir um liga depende do potencial energético do moinho e da razão entre as massas das esferas e pós. Se o objetivo é produzir um intermetálico cristalino, a partir dos componentes individuais, o excesso no tempo de moagem resultará numa amostra amorfa. Além disto, o nível de contaminação aumenta muito com o tempo de moagem, portanto, não se deve exceder o tempo necessário para a formação da liga.

### 1.3.6 Atmosfera de moagem

O controle da atmosfera de moagem é necessário para a diminuição da contaminação, principalmente por oxidação, já que a quebra das partículas provoca nelas uma maior superfície de contato favorecendo a formação de óxidos. Outro contaminante que vem da atmosfera é o nitrogênio, presente em grande quantidade.

A moagem geralmente é feita numa atmosfera de gás hélio ou argônio de alta pureza. Em alguns casos, coloca-se nitrogênio líquido para a realização da moagem à baixa temperatura [Huang *et al* 1999].

### 1.3.7 Agentes controladores de processo

Alguns agentes controladores de processo (PCA-Process Control Agents), como ácido esteárico, metanol ou etanol, podem ser usados principalmente, para inibir a formação de agregados e reduzir efeitos da solda a frio. O problema é que eles também podem reagir com os elementos alterando a composição química desejada.

### 1.3.8 Temperatura da moagem

A temperatura dos pós durante a moagem tende a aumentar devido à energia cinética a que são submetidos e também devido à ocorrência de alguns tipos de reações exotérmicas. Este aumento pode ser perigoso e até causar explosão em alguns casos.

Pode-se, também, aumentar a temperatura do contêiner propositalmente, com o objetivo de provocar reações endotérmicas. A diminuição proposital da temperatura também pode ser feita com o uso de nitrogênio líquido, num processo criogênico [Huang *et al* 1999].

A temperatura do sistema, como um todo, é medida usando um termopar, mas a temperatura local ou temperatura microscópica (que pode ser alta em muitos casos) é muito difícil de ser medida. Porém, tal temperatura pode ser estimada, usando modelos teóricos, através de, por exemplo, observações de mudanças microestruturais, durante a moagem [Harada e Kuji 1996].

## 1.4 CONTAMINAÇÃO DOS PÓS

O maior problema da mecanossíntese, sem dúvida, é a contaminação. O pequeno tamanho de partícula, a grande superfície de contato e a formação de superfícies diferentes, durante a moagem são fatores que facilitam a inserção de elementos contaminantes na liga submetida a moagem.

Os principais contaminantes dos pós são as partículas que se soltam das esferas e das paredes do contêiner de moagem provocados pela violência dos choques. Como afirmado anteriormente, uma maneira de diminuir a contaminação provocada pelas esferas e contêiner é utilizá-los do mesmo material do pó a ser moído. Porém, pode-se perder a estequiometria que se deseja alcançar. E além disto, na grande maioria dos casos, não se tem disponíveis jarras e esferas de materiais do tipo da amostra a ser moída.

Um paleativo seria o recobrimento dos meios de moagem (esferas e jarra) com uma fina camada do elemento a ser moído. Isto pode ser realizado moendo inicialmente uma pequena quantidade do elemento, até que se complete o recobrimento dos meios de moagem, descartando, em seguida, o pó excedente.

Uma outra maneira de se diminuir a contaminação é usando esferas e contêiner muito mais duros e resistentes que os pós a serem moídos. Mas, se o contêiner for muito mais duro que as esferas, estas sofrerão desgaste mais rapidamente e portanto o nível de contaminação nos pós aumenta.

Além dos componentes do moinho, os gases oxigênio e nitrogênio são grandes contaminantes da amostra por estarem presentes, em grande

quantidade, na atmosfera. O uso de vácuo ou de uma atmosfera inerte como hélio ou argônio evitaria, facilmente, este problema.

## **1.5 MODELAGEM PARA MECANOSSÍNTESE**

A mecanossíntese é uma técnica de preparação de materiais eficiente, porém, extremamente complexa, possuindo diversos parâmetros que podem influenciar no resultado final. Uma descrição quantitativa da mecanossíntese acaba sendo importante para se estabelecer uma forma de prever o resultado do processo, tanto no que diz respeito ao tamanho de grão, quanto às mudanças físico-químicas do material durante a moagem.

Apesar do processo empírico ser bem conhecido, as dificuldades em se descrever um processo de tal complexidade e de caráter probabilístico são uma barreira para um estudo mais aprofundado.

Diferentes teorias são usadas na explicação de como se forma a solução sólida. As principais abordagens para o problema são: a cinética do impacto, a termodinâmica das reações envolvidas e a dinâmica molecular.

A seguir são apresentadas, de maneira bastante sucinta, as idéias principais de cada modelo.

### **1.5.1 Cinética do impacto**

A energia cinética das esferas e a frequência de choque com o pó são os fatores físicos que determinam as reações que ocorrem no sistema de moagem. O choque é o principal responsável pela transferência de energia para o pó, e esta transferência dependente da geometria do

sistema. Por exemplo, o pó pode sofrer o choque entre duas esferas ou entre uma esfera e a parede do moinho e este choque pode se dar em ângulos variados de impacto.

Então, este modelo propõe a quantificação do fenômeno de transferência de energia, durante a mecanossíntese e relaciona as propriedades finais do material como função dos parâmetros de choque da moagem, como por exemplo, a energia cinética da esfera, a potência de choque e a intensidade de moagem.

O tempo durante o qual ocorrem os processos da mecanossíntese (tempo de choque), o raio que determina a área que sofrerá a compressão (raio de Hertz) e a pressão média máxima são outras quantidades calculadas neste modelo.

Todo sólido ao se chocar com uma superfície plana (raio infinito) sofre uma compressão gradual, chegando numa deformação máxima  $\delta_{m\acute{a}x}$ . Esta deformação é proporcional à energia cinética da esfera no momento do choque e inversamente proporcional à resistência do pó conforme a equação [Vasconcelos 1999]:

$$\delta_{m\acute{a}x} = \frac{1}{F} \frac{Mv_i^2}{2} \quad (1.3)$$

onde F é a força de resistência do material, M a massa da esfera e  $v_i$  a velocidade da esfera no início do choque.

A energia transferida para o pó, durante o choque, pode ser correlacionada às energias de ativação das várias reações que podem ocorrer no material. Portanto, a energia total transferida determina o tipo de reação que irá ocorrer.

O trabalho publicado por Kano e Saito (1998) mostra a correlação das propriedades dos pós, principalmente, a redução do tamanho de grão e mudanças estruturais, com a energia de impacto das esferas num moinho planetário, por meio de uma simulação do movimento das esferas de moagem, dentro do moinho, através do método “PEM” (*Particle Element Method*) usando esferas de diferentes dimensões.

### 1.5.2 Modelo Termodinâmico

O modelo termodinâmico baseia-se na aplicação dos conceitos termodinâmicos para a descrição dos processos que regem as transições de fases induzidas por mecanossíntese.

O método parte do princípio que num sistema submetido a moagem não acontecem apenas transformações de ordem estrutural, mas, também, transformações físico-químicas que podem ser descritas pela termodinâmica química.

Numa colisão de duas partículas, o movimento dos átomos ocorre principalmente nos contornos de grãos, resultando na formação de defeitos estruturais nas proximidades dos contornos e uma grande mistura dos componentes nesta região.

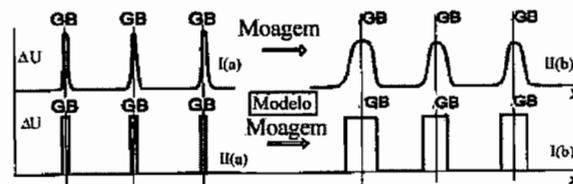
Kaloshkin (2000) propôs um modelo no qual considera que os contornos de grãos nos materiais policristalinos são sempre fases amorfas, ou seja, fases com propriedades diferentes daquelas da liga propriamente dita. Estas fases amorfas devem ter composição correspondente à composição média dos grãos vizinhos a ela, e também, sofrem modificações com a moagem.

Os átomos localizados nos contornos de grão possuem excesso de energia livre, e depois da ativação mecânica, o número destes átomos

crece, o que corresponde ao alargamento destas interfases e ao aumento do valor da energia livre de Gibbs dos grãos interfaciais (figura 1.5). Este excesso de energia deve ser equivalente, ou maior, que a energia de fusão do metal o que provocaria um aumento na solubilidade nos átomos próximos ao contorno de grão e a conseqüente formação da liga por meio de solda a frio.

A figura 1.5 mostra um diagrama esquemático da energia livre de Gibbs dos átomos na região dos contornos de grão.

Como mostra a figura 1.5, o gráfico da energia em função da distância pode ser aproximado a um retângulo cuja altura é igual ao excesso de energia livre. Esta simplificação só vale para ligas com apenas um elemento. No caso de dois ou mais elementos no contorno de grão, a energia será assimétrica nesta região.



**Figura 1.5** – Diagrama esquemático da energia livre dos átomos na região dos contornos de grãos (GB) num policristal antes (a) e durante (b) a mecanossíntese. I – real e II – modelo teórico [Kaloshkin 2000].

Em contraposição ao fato da energia interfacial ser unicamente a responsável pelo aumento da solubilidade, Yavari *et al* (1992) mostraram que a energia interfacial da mistura nanocristalina de Fe bcc e Cu fcc é muito baixa para compensar a entalpia de mistura positiva. Porém, a redução do tamanho dos grãos, com a moagem, gera um

aumento na energia das partículas de ferro. A energia livre dos elementos separados fica, então, maior que a da liga e as partículas de ferro se dissolvem na matriz de cobre.

### **1.5.3 Modelo da Dinâmica Molecular**

A dinâmica molecular é uma técnica usada para se obter as propriedades dinâmicas de um sistema de muitos corpos através da solução das equações clássicas de movimento para um conjunto de partículas. Na mecanossíntese é usada para simular o comportamento dos pós durante o choque.

No método de dinâmica molecular, as equações de movimento de um número fixo de partículas, em uma célula de volume fixo são resolvidas numericamente. Em resumo, a dinâmica molecular é simplesmente, a resolução numérica para o problema clássico de  $N$  corpos onde se associa uma posição e uma velocidade a todas as partículas, e com o conhecimento dos potenciais interatômicos, pode-se calcular as forças que agem sobre elas.

Alguns parâmetros da simulação são: a posição da partícula, a sua velocidade, a distância entre as partículas, a densidade volumétrica, a temperatura, a energia potencial interatômica, a velocidade de deformação. Todos estes parâmetros têm dependência temporal.

Um modelo com simulações do comportamento dos materiais, durante um choque na moagem utilizando dinâmica molecular, é apresentado por Vasconcelos, em sua dissertação de mestrado [Vasconcelos 1999], que correlaciona as condições de operação e o produto final da mecanossíntese. Vasconcelos apresenta, também, alguns resultados experimentais que dão sustentação ao seu modelo.

## CAPÍTULO 2

### PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

#### 2.1 INTRODUÇÃO

O produto de materiais submetidos a moagem possui estrutura granular, com grãos, que diferem uns dos outros em orientação e, se a amostra for heterogênea, em composição e estrutura cristalina. As partes do material heterogêneo constituintes de uma só composição química são chamadas de fases. O material mecanossintetizado geralmente é constituído de mais de uma fase, devido a não uniformidade dos impactos sobre os pós.

As análises de microscopia de metais e ligas submetidos a moagem mostram que os produtos estão na forma de agregados policristalinos compostos de cristais individuais com uma larga distribuição de tamanho.

Quando o tamanho dos cristais individuais são menores que 0,1  $\mu\text{m}$ , geralmente utiliza-se o termo tamanho de partícula [Cullity 1978, p.284]. Neste trabalho, cada monocristal será referido como grão.

Os grãos, ou partículas, em um agregado policristalino normalmente, apresentam uma orientação cristalográfica aleatória. Porém, em alguns casos, podem estar orientados numa certa orientação preferencial média, como nos casos dos fios e lâminas.

As propriedades (mecânicas, elétricas, químicas, magnéticas) de cada fase destes agregados são determinados por dois fatores:

- 1) as propriedades do monocristal do material;
- 2) a maneira pela qual os monocristais são posicionados para formar o composto, ou seja, a estrutura do agregado.

Considere um cristal formado por dois tipos de átomos (A e B). Se alguns átomos do tipo A ocuparem o sítio que deveria estar sendo ocupado pelos átomos B, e alguns átomos B ocuparem os sítios A, então o cristal é chamado de desordenado.

Na maioria das solução sólidas substitucionais, os átomos do soluto são arranjados de maneira aleatória nos sítios atômicos do solvente formando uma estrutura desordenada. Em soluções deste tipo, o aumento da temperatura provoca um aumento na amplitude de vibração térmica aumentando o nível de desordem.

Mas, existem soluções que têm seu arranjo atômico aleatório somente acima de uma determinada temperatura crítica  $\Theta_c$ . Quando estão abaixo de  $\Theta_c$  os átomos do soluto se arranjam de maneira ordenada, periodicamente, ocupando os pontos de rede do solvente. As estruturas deste tipo são denominadas ordenadas ou superredes [Cullity 1978].

Quando estas estruturas voltam a ser aquecidas acima de  $\Theta_c$ , o arranjo atômico volta a ficar aleatório, formando novamente uma estrutura desordenada.

## 2.2 DEFEITOS ESTRUTURAIS

Um sólido real, mas principalmente os que foram submetidos à moagem, possui uma grande quantidade de defeitos estruturais, tanto defeitos do tipo pontual quanto linear.

Os defeitos pontuais são:

- a) **Vacância:** um sítio cristalino vago onde deveria ter um átomo.

**b) Interstício:** um átomo que ocupa uma posição entre dois sítios. Este átomo pode ser do mesmo tipo dos átomos da rede ou uma impureza.

**c) Substitucional:** uma impureza ocupando o lugar de um átomo da rede.

Muitas propriedades dos materiais são fortemente influenciadas por defeitos pontuais. Por exemplo, a adição de átomos em um material na forma de impureza pode implicar na formação de uma nova fase.

Os defeitos lineares são:

**a) Deslocamento de corte:** um meio plano extra de átomos que começa dentro do cristal. Este plano provoca uma certa distorção na rede.

**b) Deslocamento helicoidal:** é a distorção da rede onde a parte de cima do cristal é deslocada uma distância atômica com relação à parte de baixo como resultado de uma força de torção aplicada numa região do cristal.

Há outro tipo de deslocamento nos cristais que é a combinação dos deslocamentos de corte e helicoidal.

### 2.3 TENSÕES RESIDUAIS

A moagem provoca uma torção na rede cristalina que gera uma tensão não uniforme no cristal moído. Porém, a força exercida sobre um grão não é originária somente das esferas de moagem. A interação entre grãos vizinhos também, contribui para o aumento da tensão na rede. Como resultado, um grão submetido a moagem possui muitas regiões de sua rede contorcidas.

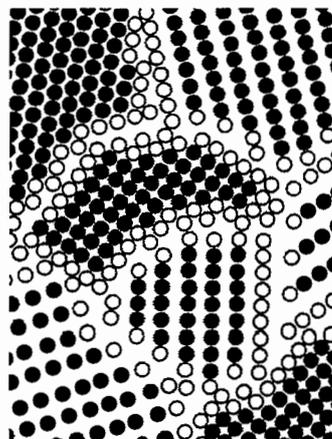
À tensão gerada no ato da moagem dá-se o nome de tensão residual, a qual pode variar de um grão a outro (denominada microtensão residual) ou se manter uniforme sobre uma longa distância, muitas vezes maior que o diâmetro do grão (denominada macrotensão residual).

A microtensão residual pode ser removida facilmente por pequenos tratamentos térmicos. A macrotensão também pode ser removida por tratamentos térmicos apesar de ser preciso temperatura e tempos mais elevados.

A tensão residual é erradamente chamada, às vezes, de tensão interna. Todas as tensões, aplicada ou residual, são internas [Cullity 1978].

#### **2.4 CONTORNOS DE GRÃO**

O contorno de grão é o limite que separa dois grãos com orientações cristalográficas diferentes (figura 2.1). Também pode ser considerado um defeito bidimensional já que há um desalinhamento da ordem cristalina na região.



**Figura 2.1** – Esquema de um arranjo de átomos mostrando as interfaces nos contornos de grão [Suryanarayana 2001].

Materiais mecanossintetizados apresentam, sempre, uma grande quantidade de contornos de grãos, (principalmente os nanocristalinos) onde fica armazenada parte da energia cedida pelo processo de moagem, por isso, os átomos organizados desordenadamente, localizados ao longo do contorno de grão, possuem mais energia que aqueles do interior do cristal. Estes átomos estão mais fracamente ligados possuindo algumas ligações livres.

A energia de contorno de grão é definida como a soma de todo o excesso de energia dos átomos do contorno com relação aos átomos interiores [Vasconcelos 1999].

Espera-se que os átomos localizados ordenadamente no interior dos cristais apresentem propriedades magnéticas diferentes daqueles átomos localizados nos contornos de grãos, já que estes últimos, além de serem mais energéticos, estão posicionados de maneira desordenada, como já foi mencionado.

Durante a deformação dos grãos, o movimento dos defeitos lineares deve acontecer através dos contornos de grãos que funcionam como uma barreira para estes movimentos. Um material com grãos pequenos é, então, mais resistente aos escoamentos, pois possui uma área maior de contorno de grãos. A dureza do material aumenta consideravelmente quando o tamanho de grão é reduzido à escala nanométrica, ou seja, quando há uma alta densidade de contornos de grão.

Balogh *et al* (2000) mostra, num artigo sobre a interface de nanocristais de Fe, que as diferenças entre as propriedades dos nanocristais e as dos cristais maiores não estão relacionadas ao fato de a estrutura ser desordenada no contorno de grão. Na verdade, estas propriedades dependem das altas taxas de impurezas localizadas nesta região.

## 2.5 EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA

Todos os materiais sofrem deformações e mudança no tamanho de partícula quando sujeitos à ação de forças de compressão. Chama-se deformação plástica quando o material não recupera mais sua forma original depois de aplicada uma força elástica.

Um material resiste a uma deformação plástica até sofrer uma quebra a partir de uma certa força. O limite da deformação plástica que um material pode sofrer antes de quebrar é chamado ductilidade.

A evolução morfológica, no processo de moagem, vai depender da ductilidade e da combinação de ductilidade dos elementos a serem mecanossintetizados, conforme é discutido a seguir.

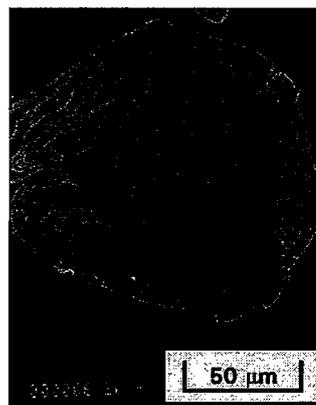
### 2.5.1 Elementos com alta ductilidade

Se os elementos tiverem ductilidade alta e, aproximadamente, iguais, nos primeiros estágios da moagem, adquirem uma forma achatada com os impactos.

Com a continuação da moagem, estas partículas achatadas se soldam e formam um composto de estrutura lamelar dos elementos constituintes (figura 2.2). Neste estágio acontece aumento no tamanho de partícula.

Prosseguindo a moagem, a partícula fica mais dura e quebradiça (perda de ductilidade), tendendo a se fraturar por causa da fragilização das lamelas. Neste estágio a tendência a se fraturar sobrepõe à de se soldar.

Com o aumento do tempo de moagem a partícula é refinada mas o tamanho de partícula continua o mesmo, ou seja, o espaçamento interplanar é diminuído.



**Figura 2.2** - Microscopia eletrônica de uma estrutura lamelar obtida durante a moagem de dois elementos com ductilidade equivalente [Suryanarayana 2001].

Depois de um certo intervalo de tempo, o equilíbrio é estabelecido entre a taxa de fratura e de soldagem. As partículas menores resistem à deformação sem se quebrar e se agregam em pedaços maiores. Neste estágio, todas as partículas contém, substancialmente, todos os ingredientes iniciais e a distribuição de partículas é pequena, pois, as partículas maiores são fraturadas e as menores se aglomeram.

### **2.5.2 Elementos com ductilidade diferente**

Se há uma grande diferença na ductilidade dos elementos iniciais, no estágio inicial de moagem, as partículas dúcteis são achatadas enquanto que as quebradiças (menos dúcteis) são fraturadas. As partículas fraturadas tendem a ser envolvidas pelas partículas mais dúcteis.

Com a continuação da moagem, as lamelas vão sendo refinadas fazendo com que o espaçamento interlamelar diminua. A partícula menos dúctil é uniformemente dispersa, caso não seja solúvel na matriz dúctil.

Por outro lado, se o elemento menos dúctil for solúvel na matriz mais dúctil, ocorre a formação de um composto e a homogeneidade química é alcançada.

Portanto, para se ter um composto químico, produzido por mecanossíntese, de elementos com alta diferença de ductilidade, é necessário que o elemento menos dúctil seja solúvel na matriz mais dúctil.

### 2.5.3 Elementos quebradiços

Quando os elementos iniciais possuem baixa taxa de ductilidade, ou seja, são quebradiços, a moagem produz uma redução continuada do tamanho de suas partículas.

Quando uma redução do tamanho de partículas não for mais possível, elas se comportam de uma forma dúctil, ou seja, a moagem aumenta a ductilidade do material. Isto é o chamado limite da trituração [Suryanarayana 2001]. Esta é a explicação para a formação de ligas com elementos quebradiços já que a ausência de ductilidade parece impossibilitar a solda a frio.

Zhu e Iwasaki (1999) publicaram um artigo que mostra os efeitos da substituição gradual de Fe por Ti na liga  $Fe_{75}Al_{25}$  através de moagem. A adição de Ti na liga  $Fe_{75}Al_{25}$  reduz o tempo de moagem necessário para a estabilização do tamanho de partícula (de 100 para 50 h) e a formação da solução sólida. Isto porque o Ti é menos dúctil que o Fe.

## 2.6 EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO

Quando um material moído é submetido a tratamentos térmicos as macro e micro tensões residuais (discutidas na seção 2.3) têm seu valor diminuído e os defeitos podem ser eliminados parcialmente porém, a dureza e a estrutura geral do material permanecem inalterados.

Os tratamentos térmicos a altas temperaturas, tendem a aumentar o tamanho do grão para reduzir o valor total da energia de superfície. Isto provoca, logicamente, uma diminuição da densidade de contorno de grão.

Quando a energia térmica é suficiente, o tratamento térmico produz uma recristalização da amostra. A recristalização é o processo de formação de novos grãos a partir de cristais previamente deformados. Com a energia térmica os átomos irão se deslocar visando um arranjo mais perfeito. Durante a recristalização, a tensão residual é praticamente eliminada e a dureza do material decresce rapidamente.

A força motriz para crescimento de grão é a energia liberada quando um átomo atravessa o contorno de um grão de superfície convexa, para um grão de superfície côncava [Van Vlack 1984]. Assim o átomo estará interagindo, em média, com um maior número de vizinhos situados a distâncias iguais à de equilíbrio interatômico. O efeito global é o crescimento de grão.

Bonneti *et al.* (1999) mostraram, em seu estudo sobre evolução estrutural termicamente induzida em nanocristal de Fe, que a região de contorno de grão relaxada dá origem a uma nova contribuição magnética, depois de um tratamento térmico. Então, segundo o artigo, um tratamento térmico relaxa e estabiliza a região interfacial, que nestas condições, inibe o crescimento dos grãos, agindo como uma segunda fase.

Deve-se lembrar que a temperatura de cristalização depende da taxa de aquecimento, e portanto deve ser especificada quando a temperatura de cristalização é dada.

## CAPÍTULO 3

### PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

#### 3.1 INTRODUÇÃO

O estado magnético de um átomo ou íon é determinado, principalmente, pela interação com seus vizinhos (acoplamento spin-spin ou interação de troca). Esta interação depende do ângulo entre os dois spins adjacentes.

Sendo assim, numa liga, quando um elemento não magnético é dissolvido na rede de um elemento magnético a magnetização da amostra diminui. A temperatura de Curie ( $T_c$ ), que determina a temperatura limite entre os estados paramagnético e ferromagnético, também diminui. Pelo mesmo motivo, ou seja, a diminuição das interações de troca, a presença de vacâncias e defeitos estruturais substitucionais (por elementos não magnéticos) nos grãos ou em seus contornos, devem resultar numa diminuição da magnetização da amostra.

Huffman e Fisher (1967) apresentaram um estudo de uma liga Fe-Al mostrando a influência do número de primeiros vizinhos Fe e Al, dos átomos de Fe, no momento magnético e no campo magnético efetivo. A medida que o número de átomos de Al (substituindo os átomos de Fe) aumenta na vizinhança do átomo de Fe, a porcentagem paramagnética da liga também aumenta e o campo magnético efetivo diminui.

Stearns (1963) e Yang *et al* (1998) publicaram trabalhos com conclusões semelhantes para as ligas Fe-Si e Fe-Cu-Nb-Si-B, respectivamente, mostrando que os campos internos (que são proporcionais ao momento magnético) das várias fases magnéticas diminuem com o tempo de moagem, indicando um aumento do número de átomos não magnéticos em torno do átomo de Fe.

### **3.2 ANISOTROPIA MAGNÉTICA**

Além do número de primeiros vizinhos, outro fator que determina as propriedades magnéticas num material é a anisotropia magnética.

Num material ferromagnético (ou ferrimagnético) a magnetização tende a se alinhar ao longo de certos eixos cristalográficos, ou seja, existe uma energia tal que a magnetização tende a ser dirigida para direções preferenciais conhecidas como eixos de fácil magnetização. Esta propriedade é chamada de anisotropia magnética e é essencial para a definição de aplicações tecnológicas de um material.

Existem vários tipos de anisotropia magnética, a saber:

- a) Anisotropia Magnetocristalina
- b) Anisotropia de Forma
- c) Anisotropia Magnetoelástica
- d) Anisotropia de Superfície.

#### **3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina**

A anisotropia magnetocristalina é causada pela interação do elétron e o seu movimento orbital (acoplamento spin-órbita). A energia de anisotropia corresponde à energia necessária para girar o sistema de

spin para fora de sua direção de fácil magnetização, que é justamente o trabalho realizado para superar a interação spin-órbita.

A energia de anisotropia magnetocristalina é, em geral, representada por uma série de potências dos cossenos diretores da magnetização com relação aos eixos do cristal. Para uma cristal cúbico a energia de anisotropia magnetocristalina é [Cullity 1972]:

$$E_{cr} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots, \quad (3.1)$$

onde  $K_0$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ , são constantes para um determinado material, dadas em ergs/cm<sup>3</sup>, e  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , e  $\alpha_3$  são os cossenos diretores do vetor magnetização com relação aos eixos cristalográficos.

A equação 3.1 é válida para monocristais cúbicos, assim, se o material for policristalino, onde os cristalitos estão orientados aleatoriamente em todas as direções, a anisotropia cristalina total é zero.

No caso dos cristais desordenados pode-se dizer que a desordem leva a uma distribuição de momentos magnéticos provocando uma pequena diminuição na magnetização de saturação com relação ao cristal ordenado, dependendo, claro, do nível de desordem.

### 3.2.2 Anisotropia Magnética de Forma

Como levantado no final da seção 3.2.1, quando uma amostra policristalina é colocada sob a ação de um campo magnético externo, teremos sempre o mesmo valor de magnetização para qualquer direção aplicada. Isto só é verdade se a amostra for esférica. Mas se a amostra tiver um eixo geométrico maior a magnetização será mais fácil ao longo deste eixo. Isto é a anisotropia magnética de forma (ou anisotropia

magnetostática) e esta propriedade está diretamente relacionada ao campo de desmagnetização da amostra e com sua forma geométrica.

### 3.2.3 Anisotropia Magnetoelástica

A magnetização de uma amostra é completamente alterada quando a mesma é submetida a tensões mecânicas. Isto é exatamente o contrário da magnetostricção que é a mudança nas dimensões de um material decorrente da ação de um campo magnético. Pode-se dizer que há um aumento no tamanho dos domínios magnéticos.

A energia magnetoelástica por unidade de volume para um meio elasticamente isotrópico é dada por [Cullity 1972]:

$$E_{me} = 3/2 \lambda_m \sigma \cos^2 \theta \quad (3.2)$$

onde:  $\sigma$  é a tensão

$\lambda_m$  é a constante de magnetostricção

$\theta$  é o ângulo entre a magnetização e a direção da tensão  $\sigma$ .

A anisotropia magnetoelástica (ou anisotropia de tensão) pode ser provocada por defeitos estruturais na rede cristalina. A tensão residual representa um obstáculo para o movimento das paredes de domínio.

Nos materiais policristalinos a magnetostricção de saturação depende da maneira pela qual os cristalitos estão arranjados e da magnetostricção de cada um deles. Se a orientação dos grãos for completamente aleatória, a magnetostricção de saturação do policristal deverá ser dada pela média destas orientações.

### 3.2.4 Anisotropia Magnética de Superfície

O grande número de contornos de grãos existentes em amostras mecanossintetizadas, e em nanopartículas, produz uma descontinuidade nas interações magnéticas. Esta descontinuidade é relacionada a uma energia superficial que pode ser comparada à anisotropia de forma, apresentada na seção 3.2.2, já que há uma quebra de simetria local.

A forma mais simples da energia superficial (simetria cúbica) pode ser escrita como [Dormann *et al* 1997]:

$$E_{su}=K_s\cos^2\theta, \quad (3.3)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e a superfície perpendicular,  $K_s$  é uma constante que depende da magnetostrição e da área superficial.

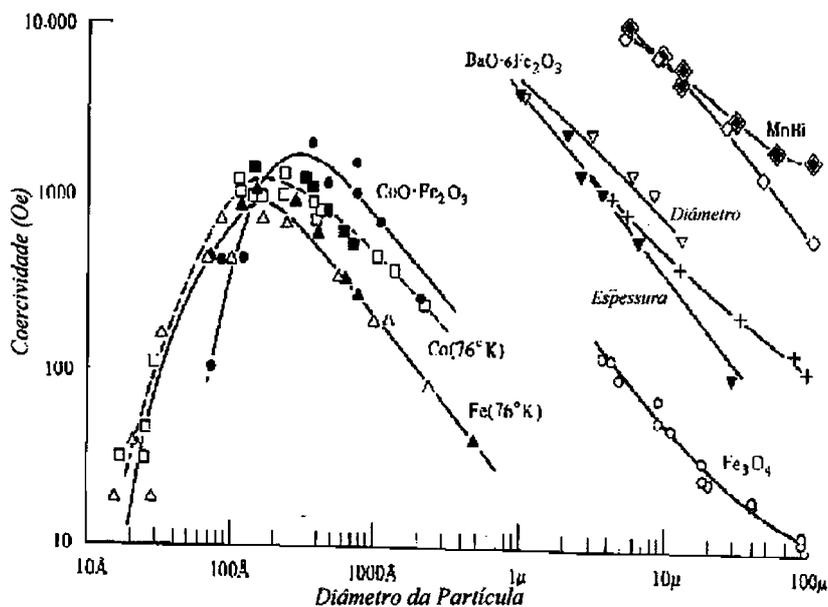
### 3.3 COERCIVIDADE EM PARTÍCULAS PEQUENAS

A magnetização de saturação é independente do tamanho da amostra [Hu *et al* 1997], mas a coercividade varia com o tamanho da partícula. Quando o tamanho da partícula é reduzido a coercividade aumenta, chega a um máximo, e depois, com a continuação da diminuição do tamanho de partícula, tende a zero. A figura 3.1 mostra alguns exemplos da dependência coercividade com o tamanho da partícula.

Para a maioria dos materiais, a dependência da coercividade com o tamanho é [Cullity 1972]:

$$H_{ci}=a+b/D \quad (3.4)$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes e  $D$  é o diâmetro da partícula.



**Figura 3.1** – Variação da coercividade com o tamanho de partícula [Cullity 1972, pág.386].

Sabe-se que um corpo é formado por regiões de domínio, que são áreas magnetizadas uniformemente separadas por paredes de domínio, com o objetivo de minimizar a energia total. É o equilíbrio final da energia que determina a estrutura de domínios magnéticos. Com a redução do tamanho do cristal, o tamanho dos domínios é reduzido também. Devido ao gasto de energia na formação de paredes de domínios, o equilíbrio com a energia magnetostática limita a subdivisão dos domínios a um certo valor de tamanho de domínio. Então existe um limite mínimo no tamanho do cristal a partir do qual se forma um monodomínio, e a energia que aumenta devido a formação das paredes de domínio é maior que a energia que diminui pela divisão do monodomínio em domínios menores.

O tamanho e forma de cada um dos multidomínios depende de como é a relação entre as energias de troca, magnetoestática e de anisotropia.

Segundo Dorman *et al* (1997), para materiais magnéticos típicos, o limite dimensional está da faixa de 20-80 nm. A mudança de uma estrutura multidomínio para uma de monodomínio é acompanhada por um aumento do campo coercivo.

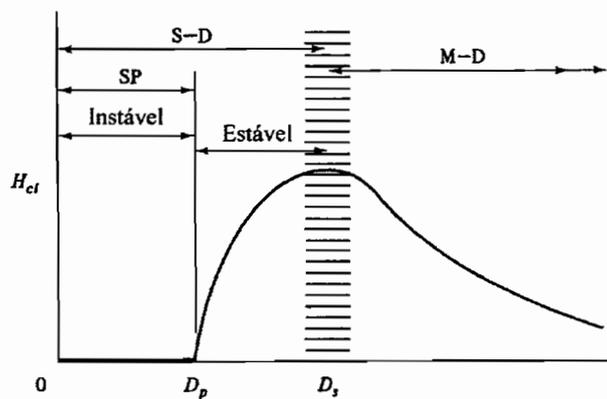
Quando diminui-se o tamanho das partículas abaixo de um diâmetro crítico  $D_s$ , a fim de que se tenha a energia mínima, as partículas viram monodomínios magnéticos. No diâmetro crítico  $D_s$  a coercividade alcança seu valor máximo (figura 3.2) e abaixo deste valor, a relação da coercividade com o diâmetro  $D$  da partícula é: [Cullity 1972]

$$H = g - h/D^{3/2} \quad (3.5)$$

onde  $g$  e  $h$  são constantes.

Abaixo de  $D_s$  a coercividade diminui e abaixo de um outro diâmetro crítico  $D_p$  (veja figura 3.2) a coercividade é zero. Partículas com diâmetro abaixo de  $D_p$ , onde a coercividade é zero, são chamadas de superparamagnéticas. Além da coercividade, a retentividade também é nula neste tipo de material, ou seja, não há histerese.

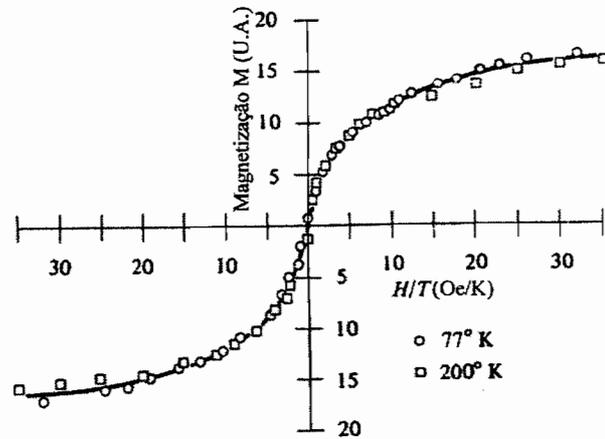
A figura 3.2 mostra um esquema da variação da coercividade com o diâmetro da partícula.



**Figura 3.2** – Variação da coercividade com o diâmetro da partícula. (SP, superparamagnético; S-D, monodomínio; M-D, multidomínio) [Cullity 1972].

A diferença entre um superparamagnético e um paramagnético é que o momento magnético por átomo ou íon paramagnético é baixíssimo, apenas uns poucos magnetons de Bohr, enquanto que num superparamagnético o momento é alto. Por exemplo, uma partícula de Fe de 50 Å contém 5560 átomos que dá 12000  $\mu_B$  [Cullity 1972].

Outra característica de materiais superparamagnéticos é que as curvas de magnetização versus  $H/T$  se sobrepõe quando medidas a diferentes temperaturas. A figura 3.3 mostra um exemplo de curvas de magnetização de partículas de Fe 44 Å.



**Figura 3.4** – Curvas de magnetização de partículas de Fe de 44 Å de diâmetro a 77 e 200 K. [Cullity 1972].

A causa da diminuição da coercividade abaixo de  $D_s$  são os efeitos térmicos que são fortes o bastante para desmagnetizar espontaneamente um sistema previamente saturado de partículas pequenas. A frequência com a qual a magnetização precessiona numa partícula superparamagnética de volume  $V$  e magnetização  $M$  é dada por [Huffman e Fisher 1967]:

$$f = f_0 \exp(-bM^2V/2k_B T), \quad (3.6)$$

onde  $b$  depende da anisotropia magnética e da forma da partícula,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. A constante  $f_0$  é da ordem de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

O estado superparamagnético desaparecerá se a frequência dada pela equação 3.6 for menor que a frequência de Larmor ( $=eH/2m$ ), que é a frequência com a qual o momento magnético do núcleo precessiona em torno de um campo magnético.

Kollar *et al* (2000) estudou os efeitos da coercividade provocados pelo tamanho de partícula nas fitas moídas de FeCuNbSiB. Sua conclusão foi que o tamanho da partícula diminui e a coercividade aumenta com o tempo de moagem. Suas amostras não alcançaram o diâmetro crítico  $D_s$ .

### 3.4 MECANISMOS DE COERCIVIDADE

Em qualquer sistema o campo de anisotropia é o limite máximo para que a coercividade ocorra. É o processo de inversão da magnetização que determina a coercividade.

A inversão de magnetização pode se dar por rotação de spin ou pelo movimento das paredes de domínio. Num policristalino acontece a combinação das duas coisas [Arrot 1999].

As partículas monodomínio, ou seja, de tamanho abaixo de  $D_s$ , mudam sua magnetização por rotação de spin, porém, mais de um mecanismo de rotação pode ser envolvido como será apresentado a seguir.

#### 3.4.1 Inversão da Magnetização por Rotação de Spin

Às vezes, numa partícula monodomínio, a inversão da magnetização ocorre uniformemente, ou seja, os spins de todos os átomos em um monodomínio permanecem paralelos entre si durante a rotação. Este modo de inversão é chamado de rotação coerente, rotação em uníssono, ou modo de Stoner-Wohlfarth [Cullity 1972]. É também classificado como um processo uniforme e coletivo onde todos os momentos do sistema participam do processo.

Nos sistemas reais, a inversão da magnetização, na grande maioria dos casos, não ocorre via rotação coerente, mas sim via processos não uniformes devido aos quais o campo coercivo é sempre bem inferior ao campo de anisotropia.

Os principais modelos de processos não coerentes de rotação de spin são: *fanning*, *curling* e *buckling*.

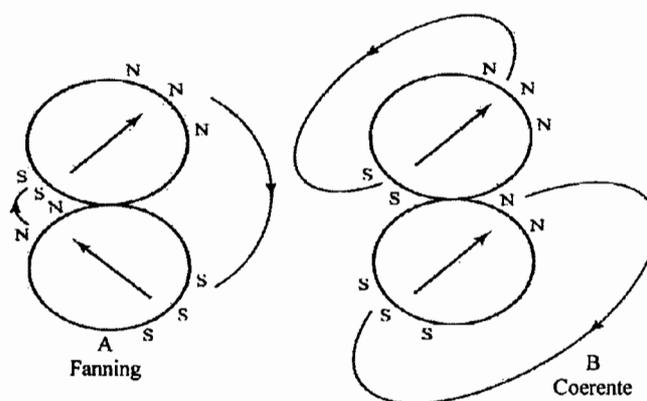
### ***Fanning***

Neste modo, ao contrário do modo coerente, os spins em uma partícula não são paralelos àqueles da partícula adjacente. Considera-se a magnetização de cada partícula uniforme em magnitude.

Este modelo foi proposto com o intuito de se encontrar um mecanismo com energia mais baixa do que o mecanismo de rotação coerente.

Uma reversão de magnetização tipo *fanning* é caracterizada por uma curva de histerese retangular, e a coercividade é o campo no qual os momentos girarão de 0 a 180 graus.

O modo *fanning* induz pólos norte e sul próximos um ao outro (figura 3.4 A), reduzindo, assim, a extensão espacial dos campos externos das esferas e conseqüentemente a energia magnetostática.

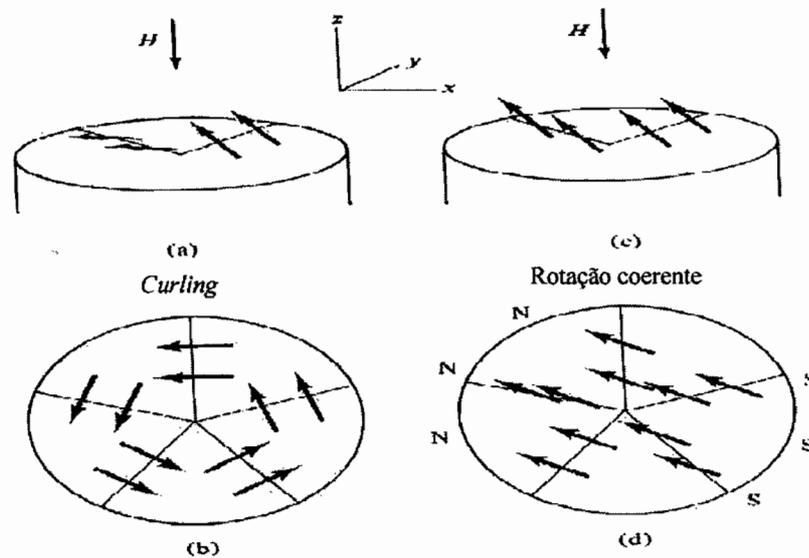


**Figura 3.4** – Campos externos de inversão de esferas por *fanning* e por rotação coerente [Cullity 1972].

### ***Curling***

Considere a partícula monodomínio na forma de um esferóide magnetizado inicialmente na direção  $+z$  paralela ao seu eixo principal. Quando um campo magnético é aplicado na direção  $-z$ , cada spin vai girar paralelamente ao plano  $xy$  (figura 3.5(a)).

Quando se processar metade da inversão, os spins estarão todos paralelos ao plano  $xy$ , formando círculos fechados de fluxo nos planos perpendiculares ao eixo principal (figura 3.5(b)). Assim, se a amostra for aproximada a um cilindro infinito, os spins serão sempre perpendiculares ao eixo principal. Deste modo não ocorre a formação de pólos livres e a energia magnetostática é zero, permanecendo apenas a energia de troca como barreira para a inversão.



**Figura 3.5** – Modelos de *curling* e de rotação coerente [Cullity 1972].

Ao contrário, se ocorre rotação coerente, mostrada nas figuras 3.5(c) e (d), produz-se pólos livres na superfície, e portanto há energia magnetostática, mas, a energia de troca é nula já que os spins são paralelos.

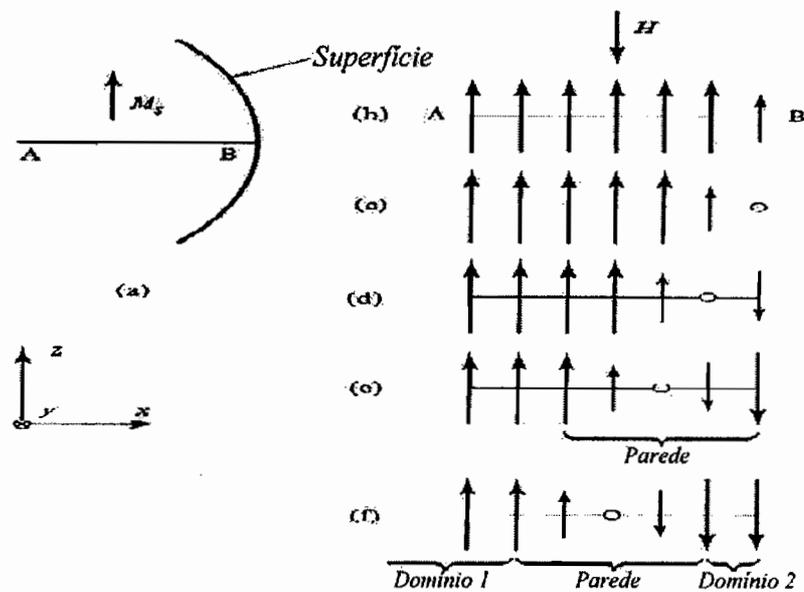
### ***Buckling***

Existe ainda um outro tipo de inversão de magnetização, o *buckling*, para o caso em que a partícula pode ser aproximada para um cilindro infinito de raio muito pequeno. Este modo, também não-uniforme, consiste de uma rotação cuja amplitude varia senoidalmente ao longo do eixo do cilindro.

### 3.4.2 Inversão da Magnetização por Movimento da Parede de Domínio

Em partículas grandes o suficiente para conter paredes de domínio não acontece a rotação coerente. Para ocorrer a inversão da magnetização as paredes de domínio se movem através da partícula. Este é um processo não-uniforme e não coletivo, ou seja, apenas alguns spins na superfície se desviam da saturação com o objetivo de formar a parede.

A figura 3.6 mostra um diagrama esquemático do movimento da parede de domínio.



**Figura 3.6** – Diagrama esquemático mostrando o movimento da parede de domínio com um campo aplicado onde só os spins da superfície sofrem inversão. [Cullity 1972].

Quando a partícula multidomínio é saturada, o campo aplicado é maior que o campo de desmagnetização. Se este campo for removido, a

energia magnetostática associada com o estado saturado rompe a partícula novamente em domínios magnéticos reduzindo, assim, a magnetização.

Já numa amostra monodomínio, que sempre está magnetizada em uma direção através de seu volume, um campo aplicado não tem que sobrepor o campo desmagnetizante para girar a magnetização. Portanto uma campo externo infinitesimalmente pequeno pode girar a magnetização se as partículas monodomínio estiverem desacopladas.

Como conclusão tem-se, então, que pequenas partículas terão inversão de magnetização de forma coerente e as partículas maiores por *curling*, por causa do rápido aumento da energia magnetostática com o tamanho de partícula na rotação coerente.

### **3.5 MAGNETORESISTIVIDADE GIGANTE**

A magnetoresistência (MR) é uma mudança na resistência elétrica  $R$  de uma substância quando é sujeita a um campo magnético. A MR pode revelar a presença ou ausência de orientações preferenciais de domínios no estado desmagnetizado.

A magnetoresistência gigante (GMR) vem da reorientação dos momentos magnéticos das partículas dissolvidas numa matriz não magnética, fazendo com que se modifique a distribuição dos elétrons de condução na interface entre as entidades magnéticas e não magnéticas.

O valor da GMR depende da densidade e do tamanho das partículas ferromagnéticas, a razão volume/superfície também é importante.

Sokolovsky *et al* (2001) publicaram um trabalho mostrando a GMR em ligas de Fe-Au produzidas por mecanossíntese. Esta técnica de

produção favorece o estudo de GMR justamente pela facilidade em gerar partículas metálicas em matrizes não magnéticas.

Os autores fizeram tratamento térmico com o intuito de aumentar as propriedades magnetoresistivas pela formação de agregados de Fe.

### 3.6 RELAXAÇÃO MAGNÉTICA EM PARTÍCULAS PEQUENAS

A equação 3.6 mostra que a frequência de oscilação dos spins podem flutuar termicamente num material superparamagnético. A frequência de oscilação dos spins ( $f$ ) é inversamente proporcional ao tempo de relaxação magnética ( $\tau$ ) do material e é associado à superação de todas as barreiras de energia ( $f = 1/\tau$ ).

O comportamento magnético das partículas pequenas depende do tempo de medida ( $\tau_m$ ) da técnica experimental de medida magnética usada com relação ao tempo de relaxação.

Se  $\tau_m \gg \tau$ , a relaxação parece ser tão rápida que a janela de medida experimental percebe somente uma média da orientação da magnetização. Sendo assim, o sistema de partículas parece ter comportamento paramagnético.

Ao contrário, se  $\tau_m \ll \tau$ , a relaxação é tão lenta que são observadas propriedades quase estáticas (estado bloqueado), semelhante ao observado em cristais orientados magneticamente, mesmo a partícula pequena sendo fortemente influenciada pela estrutura superficial.

A temperatura que separa os dois estados, ( $\tau_m = \tau$ ) é chamada de temperatura de bloqueio  $T_B$ , ou seja, a temperatura na qual o tempo de medida é igual ao tempo de relaxação. Portanto,  $T_B$  dependente do diâmetro crítico e da escala de tempo de medida da técnica experimental.

## CAPÍTULO 4

### TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As ligas Al-Fe-Si-B produzidas por mecanossíntese, objeto deste trabalho, foram caracterizadas por: difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia Mössbauer e SQUID.

A seguir são apresentados, sucintamente, os aspectos gerais de cada técnica.

#### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Quando átomos de um material são bombardeados por fontes de elétrons de alta energia, os elétrons das camadas internas são arrancados. Para minimizar a energia do átomo, as lacunas das camadas internas são preenchidas por elétrons oriundos de camadas mais externas. Essa transição provoca a emissão de raios-X com uma faixa de comprimento de onda entre os valores  $10^{-12}$  e  $10^{-8}$  m.

As ondas de raios-X incidentes num cristal são refletidas pelos planos paralelos de átomos, porém, cada plano reflete apenas uma parcela da radiação. O resto da radiação atravessa e é refletida no próximo plano da série e assim por diante. A condição para que exista a difração é que as reflexões pelos planos paralelos interfiram entre si construtivamente. Se a distância entre os planos é  $d$  e o ângulo de incidência é  $\theta$ , a diferença do caminho percorrido é  $2d\sin\theta$  e a

interferência construtiva ocorre quando essa diferença de caminho é igual a um número inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$  do raio-x difratado, de acordo com a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

onde  $n=1,2,3,\dots$  é a ordem de reflexão.

#### 4.1.1 Difração em Materiais Nanocristalinos

Da mesma forma que as ondas que incidem nos planos espaçados entre si por um número inteiro de comprimentos de onda sofrem interferências construtivas, formando um pico de difração, os planos espaçados por outras quantidades contribuem de forma destrutiva para o feixe de raios-X difratado.

Se a diferença de caminho entre os raios-X espalhados pelos dois primeiros planos de uma série diferem apenas um pouco de um número inteiro de comprimentos de ondas, o plano que difrata uma onda, totalmente fora de fase com a primeira, se encontra dentro do cristal. Se o grão é pequeno de tal forma que tal plano não exista, não vai ocorrer o cancelamento total das ondas difratadas.

Na verdade, existe uma faixa de ângulos, centrada em  $\theta$ , onde haverá difração, formando uma linha cuja largura a meia altura  $B$  é proporcional ao tamanho do cristal  $D$ , de acordo com a fórmula de Scherrer:

$$B = \frac{0,9\lambda}{D \cos\theta} \quad (4.2)$$

Então, através da equação 4.2, percebe-se que a diminuição do tamanho do cristal provoca um alargamento nas linha de difração.

Se um grão sofre uma tensão uniforme, de modo que o espaçamento interplanar ( $d$ ) varie, a difração correspondente varia para ângulos diferentes sem alterar a intensidade e a largura de linha.

Mas se o grão sofre tensões não uniformes ao longo da rede (o que geralmente acontece com os grãos que sofreram moagem) o espaçamento interplanar aumenta em algumas regiões e diminui em outras na medida em que o cristal sofre dilatação ou compressão. Imagina-se, então, que um grão seja composto por um certo número de pequenas regiões com espaçamentos interplanares levemente diferentes. Cada uma destas regiões tem a sua contribuição para o alargamento nas linhas de difração. Portanto, não é apenas a diminuição do diâmetro do cristalito que provoca o alargamento das linhas de difração.

A relação entre o alargamento produzido e a tensão não uniforme pode ser dada por [Cullity 1978]:

$$\Delta 2\theta = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (4.3)$$

onde  $\Delta 2\theta$  é o alargamento da linha de difração devido à variação relativa da distância interplanar  $\Delta d/d$ .

A equação que dá a largura a meia altura ( $B$ ), de forma mais precisa, é a soma das contribuições do tamanho de cristalito (equação 4.2) e das tensões internas (equação 4.3):

$$B = \frac{0,9\lambda}{D \cos \theta} + \eta \tan \theta, \quad (4.4)$$

onde  $\eta = -2\Delta d/d$ .

Reescrevendo a equação 4.4 da forma:

$$B\cos\theta = 0,9\lambda/D + \eta\sin\theta \quad (4.5)$$

e plotando um gráfico do tipo  $B\cos\theta$  versus  $\sin\theta$ , obtém-se uma reta cuja tangente é o valor de  $\eta$  e sua intersecção com o eixo x será  $0,9\lambda/D$  determinando, assim, o valor do tamanho do cristalito.

Deve-se ter em mente que um material produzido por mecanossíntese sempre gera uma grande distribuição de aglomerados e tamanho de partículas. Geralmente, esta distribuição, se colocada numa escala mono-log, apresenta a forma de uma gaussiana. Sendo assim, o valor D, determinado pela equação 4.5, representa o diâmetro médio dos cristalitos.

Outro fator que provoca o alargamento das linhas de difração são as impurezas presentes no material. As impurezas intersticiais dilatam a rede e as impurezas substitucionais podem dilatar ou contrair a rede dependendo do tamanho dos átomos destes elementos comparados com o tamanho dos átomos do solvente.

Deve-se tomar cuidado com a interpretação do alargamento das linhas de difração, pois, linhas alargadas aparecem nos difratogramas de: amostras amorfas, amostras microcristalinas com orientação aleatória das partículas, amostras nanocristalinas e também em microcristais difundidos em matrizes amorfas.

#### **4.1.2 Difração em materiais submetidos a moagem**

A técnica de difração de raios-X é bastante útil na determinação da formação de difusão em materiais produzidos por mecanossíntese. É

possível monitorar a evolução do parâmetro de rede, em função do tempo de moagem, através da observação do ângulo de difração.

Por exemplo, Rico *et al.* (2002), em seu trabalho sobre a influência do B nas ligas FeMnAl, mostram que a introdução de B na estrutura bcc em substituição do Fe, Mn ou Al, durante a moagem, contribui para a redução do parâmetro de rede da liga, já que o raio do átomo de B é menor que o dos outros elementos.

Num outro exemplo, Restrepo e Alcázar (2000) mostram que o parâmetro de rede, da liga  $Fe_{0,9-x}Mn_{0,1}Al_x$ , passa por uma expansão com o aumento da concentração de Al.

Com o aumento do tempo de moagem, se a quantidade de cada elemento for a mesma, o pico de difração referente ao elemento de menor número atômico tende a desaparecer. Porém, a não observação de uma linha de difração correspondente ao soluto inicial, não quer dizer, necessariamente, que se tenha formado uma solução sólida, ou seja, que se tenha uma dissolução completa. A linha de difração de raios-X pode ser mascarada se o elemento estiver imerso numa matriz sólida com estrutura diferente.

Diversos trabalhos foram publicados utilizando DRX em amostras submetidas a tratamentos mecânicos [Perez *et al* 1995], [Giri *et al* 1995], [Giri *et al* 1996], [Zhou *et al* 1996], [Oleszak e Shingu 1996], [Pekala e Oleszak 1996], [Jartych *et al* 1996], [Xu *et al* 1997], [Yang *et al* 1998], [Vasconcelos 1999], [Jartych *et al* 2000], [Seifu *et al* 2000].

Quando a amostra é submetida a um tratamento térmico, geralmente, acontece o estreitamento das linhas de difração. Isto porque, como visto no capítulo 2 (seção 2.6), o recozimento provoca redução nas micro e macro tensões internas.

Um estreitamento das linhas de difração também ocorre quando acontece a recristalização que, além de ordenar o material, provoca o aumento do tamanho de partícula.

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram a forma e o tamanho das partículas através de uma imagem da superfície da amostra.

Um feixe de elétrons é colimado por um conjunto de lentes eletromagnéticas, que agem como condensadores. Esse feixe é focalizado sobre a amostra e as bobinas defletoras fazem a varredura sobre a superfície. Os elétrons emitidos (secundários ou retroespalhados) pela superfície da amostra são coletados e amplificados para formar a imagem.

Uma análise qualitativa dos elementos componentes da área irradiada é possível através de um EDS (*Energy-Dispersive Spectrometer*) anexado ao microscópio. Este equipamento detecta raios-X, emitidos pela amostra, provocados pelo bombardeamento do feixe de elétrons [Flewitt e Wild 1994].

A MEV também é muito usada em amostras produzidas por mecanossíntese para a confirmação da grande distribuição de tamanho de partículas existentes neste tipo de material. As análises de microscopia dão o tamanho de partícula enquanto que as técnicas de difração dão o tamanho dos cristalitos.

### 4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

A análise térmica diferencial (DTA - *Differential Thermal Analysis*) é uma técnica usada para se determinar as temperaturas de transição de fases dos materiais.

A técnica consiste em medir a diferença de temperatura entre dois porta-amostras, um deles com o material a ser analisado e o outro com um material termicamente inerte, à medida que são aquecidos ou resfriados a uma taxa uniforme [Wendlandt 1974].

A diferença na temperatura da amostra é devido a transições endotérmicas (transições de fases, desidratação, redução, etc.) ou exotérmicas (cristalização, oxidação, etc).

Zhu e Iwasaki (1999) mostraram, no seu trabalho sobre caracterização das ligas FeTiAl produzidas por mecanossíntese, que a intensidade dos dois picos exotérmicos no DTA (que implicam dois efeitos térmicos de diferentes naturezas) diminuem com o aumento do tempo de moagem.

Chiriac *et al* (1999) explicam os muitos picos exotérmicos que aparecem no DTA da liga Fe-Co-Cu-Nb-B-Si produzida por mecanossíntese. O primeiro pico a 300° C deve ser devido à liberação de tensões internas durante o aquecimento. Os picos alargados a 460 e 540°C são relacionadas à cristalização do  $\alpha$ -Fe e à cristalização de uma fase amorfa. Os picos 620 e 680°C são devido à precipitação de vários compostos: Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>Si, Co<sub>2</sub>B.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A emissão de raios- $\gamma$  por um núcleo excitado e a posterior absorção por outro núcleo do mesmo tipo, sem recuo considerável de nenhum dos átomos, é a base do efeito Mössbauer [Mössbauer, 2000]. O núcleo precisa estar incorporado a uma matriz sólida, que absorva o momento de recuo, para que o efeito possa acontecer. A emissão (ou absorção) sem recuo não ocorre em líquidos ou gases.

A quantidade de energia de um fóton emitido e absorvido depende dos níveis de excitação nuclear. Esses níveis são alterados pelas interações do núcleo com elétrons e íons que o cercam. A espectroscopia Mössbauer (EM) é usada para medir essas alterações de energia e daí deduzir informações sobre as vizinhanças dos núcleos dos átomos da rede.

As alterações dos níveis de energia do núcleo atômico provocados pela vizinhança, decorrem das interações do núcleo com campos elétricos e magnéticos que provocam modificações no espectro Mössbauer. Estas interações são: a interação monopolar elétrica, interação quadrupolar elétrica e a interação dipolar magnética.

**a) A interação monopolar elétrica** é causada pela interação coulombiana da carga elétrica nuclear com os elétrons que têm uma probabilidade finita de se localizar na região do núcleo. Esta interação dá origem a um deslocamento do espectro Mössbauer chamado de desvio isomérico, ou “isomer shift”. O movimento térmico do núcleo emissor e/ou absorvedor, é um outro efeito que dá origem a um desvio isomérico. Este efeito é conhecido como deslocamento Doppler de segunda ordem.

**b) A interação quadrupolar elétrica** é relacionada à degenerescência dos níveis nucleares com spin maior que  $\frac{1}{2}$ . Quando o

núcleo tem simetria esférica, (spin 0 ou  $\frac{1}{2}$ ), o momento de quadrupolo é igual a zero. Quando é maior que  $\frac{1}{2}$ , existe uma distribuição não uniforme de carga no núcleo gerando um momento de quadrupolo diferente de zero. A interação quadrupolar elétrica provoca um desdobramento do espectro.

**c) A interação dipolar magnética ou efeito Zeeman** é consequência da interação entre o momento magnético do núcleo e o campo magnético presente nele decorrente de diversas fontes (campo aplicado, campo desmagnetizante, campo de Lorentz, campo dipolar devido às partículas vizinhas e campo hiperfino). Provoca um desdobramento hiperfino do espectro em um certo número de linhas, dependendo do spin nuclear.

A literatura apresenta diversos trabalhos que relacionam o campo magnético hiperfino com o número de primeiros vizinhos.

Stearns (1963) publicou um trabalho pioneiro do uso da EM para relacionar o campo hiperfino e o deslocamento isomérico com o número de primeiros vizinhos do Fe nas ligas FeSi com várias estequiometrias.

Huffman e Fisher (1967), usaram a EM para mostrar a variação do momento magnético e campo efetivo em função do número de primeiros vizinhos Fe e Al do átomo de Fe nas ligas Fe-Al.

Satula *et al* (1995) determinou o campo magnético hiperfino, o deslocamento isomérico e o momento magnético como função do número de primeiros vizinhos do átomo de Fe na liga  $Fe_{3-x}Cr_xAl$ . O campo hiperfino médio, de uma liga ordenada com estrutura do tipo  $DO_3$  ( $Fe_3Al$  ou  $Fe_3Si$ ) é função quadrática do número de primeiros vizinhos magnéticos (Fe).

O campo magnético hiperfino é usado, frequentemente, para a estimativa do momento magnético do Fe. Porém a estimativa do momento magnético do Fe não deve ser baseado simplesmente no campo magnético hiperfino médio. Num estudo Mössbauer da liga  $Fe_{3-x}Co_xAl$ , Szymanski *et al.* (2000) explica que a contribuição dos elétrons de polarização para o campo hiperfino médio nem sempre varia linearmente com a concentração dos primeiros vizinhos do Fe.

Com relação à interação dipolar magnética deve ser levado em consideração, ainda, os efeitos de relaxação magnética (seção 3.6, capítulo 3).

O momento magnético do núcleo precessiona em torno de um campo magnético  $H$  com a frequência de Larmor. Para que o núcleo interaja com o campo é preciso que seu spin nuclear efetue pelo menos uma precessão completa durante o tempo de vida do nível excitado [Rechenberg 1995].

Nas partículas pequenas a energia magnética é da mesma ordem de grandeza da energia térmica, mesmo abaixo da temperatura ambiente. Sendo assim, o vetor magnetização flutua com uma frequência que depende fortemente da temperatura  $T$  e do volume  $V$  da partícula. O tempo de relaxação magnética, para partículas pequenas, é dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/kT) \quad (4.6)$$

onde  $\tau_0 \approx 10^{-9} \text{ s}^*$ ,  $K$  é uma constante de anisotropia.

---

\* Há uma controvérsia na literatura com relação a este valor: Huffman e Fisher (1967) e Rechenberg (1995) apresentam  $\tau_0 \approx 10^{-9} \text{ s}$ , mas Morup (1990) mostra  $\tau_0 \approx 10^{-10} - 10^{-12} \text{ s}$ .

Como visto na seção 3.6, capítulo 3, a percepção do comportamento magnético das partículas depende do tempo de medida da técnica experimental com relação ao tempo de relaxação. Na espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , o tempo de medida, é da ordem de  $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  s. Este tempo é aproximadamente igual ao período de Larmor que é o tempo de precessão do momento magnético do núcleo no campo magnético hiperfino.

Sendo assim, para  $\tau_m \ll \tau$  ocorre um espalhamento magnético (seis linhas) e para  $\tau_m \gg \tau$  um espectro paramagnético (com uma ou duas linhas) é encontrado. No intervalo intermediário,  $\tau_m \sim \tau$ , tem-se um espectro com linhas alargadas [Morup 1990].

Linhas alargadas de absorção aparecem, também, quando a amostra apresenta diferentes números de primeiros vizinhos de Fe na estrutura, ou quando estes vizinhos estão posicionados de maneira desordenada. Tem-se, então, uma distribuição de campos hiperfinos no espectro Mössbauer.

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica especialmente útil na caracterização de ligas mecanossintetizadas. É capaz de acompanhar o comportamento magnético das fases cristalinas e amorfas, separadamente, dentro de um material. Ding *et al.* (1998) utilizou a espectroscopia Mössbauer para monitorar as fases de Fe, magnetita e wustite durante a moagem de  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . O efeito Mössbauer mede a proporção relativa dos átomos de Fe em cada fase.

Eelman *et al* (1998) comparou as técnicas de DRX e EM na determinação da evolução de fases magnéticas da liga Fe-Al produzida por mecanossíntese.

Inúmeros outros trabalhos foram publicados utilizando Mössbauer para caracterizar amostras submetidas a tratamentos mecânicos [Jartych

*et al* 1996], [Zhou *et al* 1999], [Vasconcelos 1999], [Lemoine *et al* 1999], [Balogh *et al* 2000], [Bessais *et al* 2001], [Gómez *et al* 2001], [Bonetti *et al* 2001], [Yang *et al* 2001].

A EM também é útil na determinação da temperatura de transição de fases magnéticas.

Saegusa e Morrish (1982) e Seifu *et al* (2000) utilizaram o artifício de medir a taxa de contagem ( $t_{\text{con}}$ ) Mössbauer, a velocidade zero, em função da temperatura (T), para determinar a temperatura de transição de fases magnéticas das ligas  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$  e  $\text{FeMnO}_3$ , respectivamente. A temperatura referente ao mínimo da curva  $t_{\text{con}}$  versus T é associada ao ordenamento magnético.

Para muitos amorfos ferromagnéticos a dependência da temperatura (T) com o campo hiperfino ( $H_{\text{hf}}$ ) pode ser escrita como [Saegusa e Morrish 1982]:

$$\frac{H_{\text{hf}}(T) - H_{\text{hf}}(0)}{H_{\text{hf}}(0)} = -B_{3/2} \left( \frac{T}{T_F} \right)^{3/2} - C_{5/2} \left( \frac{T}{T_F} \right)^{5/2} \quad (4.6)$$

onde: B e C são constantes,  $T_F$  é a temperatura de ordenamento magnético e  $H_{\text{hf}}(0)$  é o campo hiperfino em  $T=0$ .

#### 4.5 SQUID (Superconducting QUantum Interference Devices)

O SQUID consiste, basicamente, de um anel supercondutor com uma pequena camada isolante conhecida como junção de Josephson. O fluxo que passa através do anel é preso, uma vez que ele é supercondutor, criando um campo magnético estático. O sistema de

detecção SQUID mede a variação do fluxo magnético gerado pelo deslocamento de um material magnético neste campo magnético estático.

Com a ajuda do SQUID foi medida a magnetização das amostras, a campo baixo, usando a técnica ZFC e FC (Zero Field Cooled e Field Cooled). A técnica é útil na determinação da temperatura de bloqueio  $T_B$ , definida no capítulo 3, seção 3.6, e é explicada a seguir.

#### **4.5.1 Magnetização ZFC**

A técnica ZFC consiste na medida da magnetização (a campo baixo), em função da temperatura, da amostra congelada, a partir da temperatura onde todas as partículas estão no estado paramagnético (ou superparamagnético), sem que nenhum campo magnético externo seja aplicado. Os momentos magnéticos das partículas são congelados numa orientação aleatória, já que não foi aplicado nenhum campo.

Em seguida é aplicado um campo magnético estático de baixa intensidade e mede-se a magnetização ( $M_{ZFC}$ ), aumentando a temperatura gradativamente.

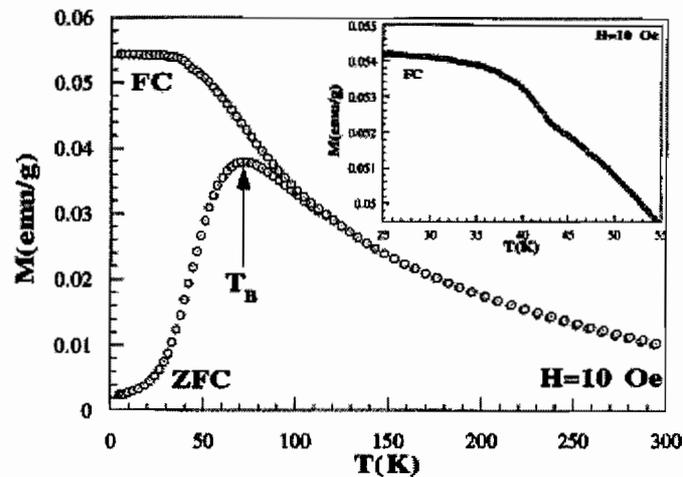
Com o aumento da temperatura,  $M_{ZFC}$  aumenta chegando a um máximo na temperatura de bloqueio  $T_B$ . Depois diminui, e numa certa temperatura  $T_{bra}$ , a magnetização  $M_{ZFC}$  alcança o equilíbrio termodinâmico, quando o tempo de relaxação dos momentos é muito baixo.

#### **4.5.2 Magnetização FC**

A técnica FC consiste na medida da magnetização, em função da temperatura, da amostra congelada com um campo aplicado. As medidas

geralmente acontecem a partir das temperatura mais baixas até as mais altas.

Analisando um gráfico FC-ZFC (figura 4.1) vê-se que, com a diminuição da temperatura, o valor da magnetização FC ( $M_{FC}$ ) é igual ao valor a  $M_{ZFC}$  até a uma certa temperatura  $T_{bra}$ . Então, continua a aumentar até uma temperatura  $T_{sat}$ , onde ocorre a saturação de  $M_{FC}$ . Na ausência de energias de bloqueio (ou anisotropias), as três temperaturas  $T_{bra}$ ,  $T_{max}$ , e  $T_{sat}$ , são muito próximas umas das outras [Dormann *et al* 1997].



**Figura 4.1** – Magnetização FC-ZFC de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mostrando a temperatura de bloqueio  $T_B$ . No detalhe é mostrado um aumento repentino da magnetização em FC em torno de 42 K relacionado ao começo do congelamento dos spins de superfície. [Martínez *et al* 1998]

Existe ainda um comentário a fazer com relação à magnetização  $M_{FC}$ . A análise de  $M_{FC}$  acima foi feita levando em consideração que a varredura da temperatura é crescente, com um taxa de aquecimento ( $r_h$ ). De acordo com Dormann *et al* (1997), somente se a taxa de aquecimento

( $r_h$ ), numa medida subindo a temperatura, for aproximadamente igual à taxa de resfriamento ( $r_c$ ), numa medida com temperatura descendente, não existirá diferença no resultado da medida. Caso contrário, se a taxa de aquecimento for muito menor, a magnetização  $M_{FC}(r_c)$  máxima, numa medida com temperatura decrescente, é menor que a  $M_{FC}$  máxima medida quando  $r_c = r_h$ . Neste caso aparece um pico na curva  $M_{FC}$ . Portanto, a curva de magnetização FC/ZFC depende, também, da taxa de aquecimento.

## CAPÍTULO 5

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As ligas  $Fe_{78-x}Al_xSi_9B_{13}$ , estudadas neste trabalho, foram produzidas por mecanossíntese num moinho planetário Fritsch Pulverisete 7 partindo dos elementos Fe, Al, Si e B na forma de pó. As características dos pós elementares são mostrados na tabela 5.1.

**Tabela 5.1** – Características dos pós elementares usados na moagem.

Elemento	Pureza (%)	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Estrutura	Parâmetro de Rede ( $\text{Å}$ )	Ponto de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
Fe	99,9	10	bcc	2,87	1538
Al	99,9	*	fcc	4,05	660
Si	99,999	$1-25 (x10^3)$	Diamante	5,43	1414
B	99,5 e 98	$< 10^3$ e $50x10^3$	Romboédrica	5,06	2075

\* Foram usados os pós provenientes da limagem de pedaços de 4mm de espessura por 8-10mm de largura.

Com o objetivo de investigar a influência do tempo de moagem na formação da liga e também a influência do Al nas propriedades magnéticas e estruturais das ligas  $Fe_{78-x}Al_xSi_9B_{13}$ , foram preparadas amostras com concentrações iniciais de  $x= 0, 10, 20, 30, 50$  a diferentes tempos de moagens.

A tabela 5.2 descreve a série de amostras utilizadas, indicando a concentração percentual de Al e o tempo de moagem. Levando em consideração que as amostras produzidas por mecanossíntese mudam

suas propriedades a cada duas horas de moagem, pode-se dizer que são 55 amostras diferentes.

**Tabela 5.2** – Série de amostras da liga  $Fe_{78-x}Al_xSi_9B_{13}$  produzidas num moinho de bolas.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de Al (%)</b>	<b>Tempo de Moagem (h)</b>
A0002	0	02
A0004	0	04
A0006	0	06
A0008	0	08
A0010	0	10
A0012	0	12
B1002	10	02
B1004	10	04
B1006	10	06
B1008	10	08
B1010	10	10
B1012	10	12
B1014	10	14
B1016	10	16
B1034	10	34
C2002	20	02
C2004	20	04
C2006	20	06
C2008	20	08
C2010	20	10
C2012	20	12
C2014	20	14
C2016	20	16
C2030	20	30
C2053	20	53
C20100	20	100
C20186	20	186
C20200	20	200
C20300	20	300
D3002	30	02
D3004	30	04
D3006	30	06
D3008	30	08
D3010	30	10
D3011	30	11
D3012	30	12
D3014	30	14
D3016	30	16

D3035	30	35
D3066	30	66
D30126	30	126
D30228	30	228
D30382	30	382
D30402	30	402
D30482	30	482
E5004	50	04
E5008	50	08
E5012	50	12
E5024	50	24
E5028	50	28
E5040	50	40
E5099	50	99
E50123	50	123
E50173	50	173
E50243	50	243

Todas as amostras foram moídas com velocidade de rotação do disco de 595 rpm, o que equivale a 1190 rpm de rotação da jarra onde ficam os pós e as esferas. As exceções são as amostras C2014, C2030, C2053, C20100, C20200, C20300, que foram moídas com rotação da jarra de 1000 rpm. A jarra e as esferas são feitas de aço. A massa de cada esfera é de 4g e a massa total dos pós 5g. Junto com os pós foram colocadas 6 esferas. Portanto, a razão massa pós/esferas é 0,21.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com o difratômetro da marca Phillips modelo MPD 1880, a radiação usada foi Cu K<sub>α</sub>, comprimento de onda 1,5418 Å. As amostras foram depositadas numa lâmina de vidro com uma varredura angular de  $2\theta = 10$  a  $90^\circ$ , num passo de  $0,05^\circ$ .

O microscópio eletrônico utilizado para fazer as imagens da superfície da amostra é da marca LEO modelo stereoscan 440, e o EDS acoplado a ele é da marca Oxford Link ISIS 300.

As amostras submetidas à microscopia eletrônica passaram antes por um processo de metalização por carbono para melhorar a condutividade na superfície.

As medidas de MEV/EDS e DRX, foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As análises térmicas foram feitas no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – LMM/IFUSP. O equipamento utilizado é um DTA da marca Netzsch modelo 404S, Sistema de aquisição de dados 414/1 e a taxa de aquecimento foi 10 K/min.

Algumas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, num forno resistivo, sob atmosfera de argônio com taxa de aquecimento de 10 K/min. Estas amostras estão rotuladas na tabela 5.3 que mostra também a temperatura e o tempo de cada tratamento térmico.

As medidas de Espectroscopia Mössbauer, feitas também no LMM/IFUSP, foram realizadas utilizando-se a geometria de transmissão com fonte de  $^{57}\text{Co}$  numa matriz de Rh. A velocidade relativa de calibração do equipamento é feita com referência ao espectro  $\alpha\text{-Fe}$ , de forma que a velocidade zero e a origem do deslocamento isomérico correspondem ao centro do espectro de  $\alpha\text{-Fe}$ .

Para medidas em baixas temperaturas foi utilizado um criostato de hélio líquido da empresa Oxford que permite estabilizar a temperatura da amostra na região de 4,2 a 300 K. Nestas medidas a fonte radioativa permaneceu à temperatura ambiente.

As análises dos espectros obtidos foram feitas por meio do programa de ajuste FESITIOS. Trata-se de um programa que ajusta os

espectros por sítios (ou distribuição de sítios), com todos os parâmetros dos sítios independentes entre si. Este ajuste é feito pelo método dos mínimos quadrados, onde deve-se entrar com os parâmetros iniciais e a partir daí, esses parâmetros são variados interativamente, até serem ajustados. A distribuição de campos hiperfinos é feita a partir de trinta e um sítios cristalográficos com largura de linha fixa. Em todos os ajustes foi considerado que as áreas das linhas dos sextetos estão na proporção 3:2:1:1:2:3, já que, numa amostra na forma de pó, existe uma distribuição aleatória de orientação preferencial de magnetização.

As medidas de magnetização em função da temperatura, bem como as curvas de histerese, foram realizadas num magnetômetro SQUID QUANTUM DESIGN, modelo MPMS-XL, no Departamento de Materiais e Mecânica do IFUSP. Os pós foram confinados numa resina *epoxy* para que se pudesse efetivar as medidas de magnetização.

**Tabela 5.3** – Série de amostras da ligas  $Fe_{78-x}Al_xSi_9B_{13}$  produzidas num moinho de bolas.

Amostra não tratada (tabela 5.1)	Amostra tratada	Temperatura (°C)	Tempo de Tratamento (h)
A0012	A0012T	800	2
B1008	B1008T	800	2
B1014	B1014T1	800	4
C2008	C2008T	800	2
C2053	C2053T	800	2
D3008	D3008T	600	0,5
D3008	D3008T1	800	3
D3008	D3008T2	800	6
D3035	D3035T1	800	2
D30382	D30382T	800	2
D3066	D3066T	800	2
E5008	E5008T	800	2
E5099	E5099T	800	2

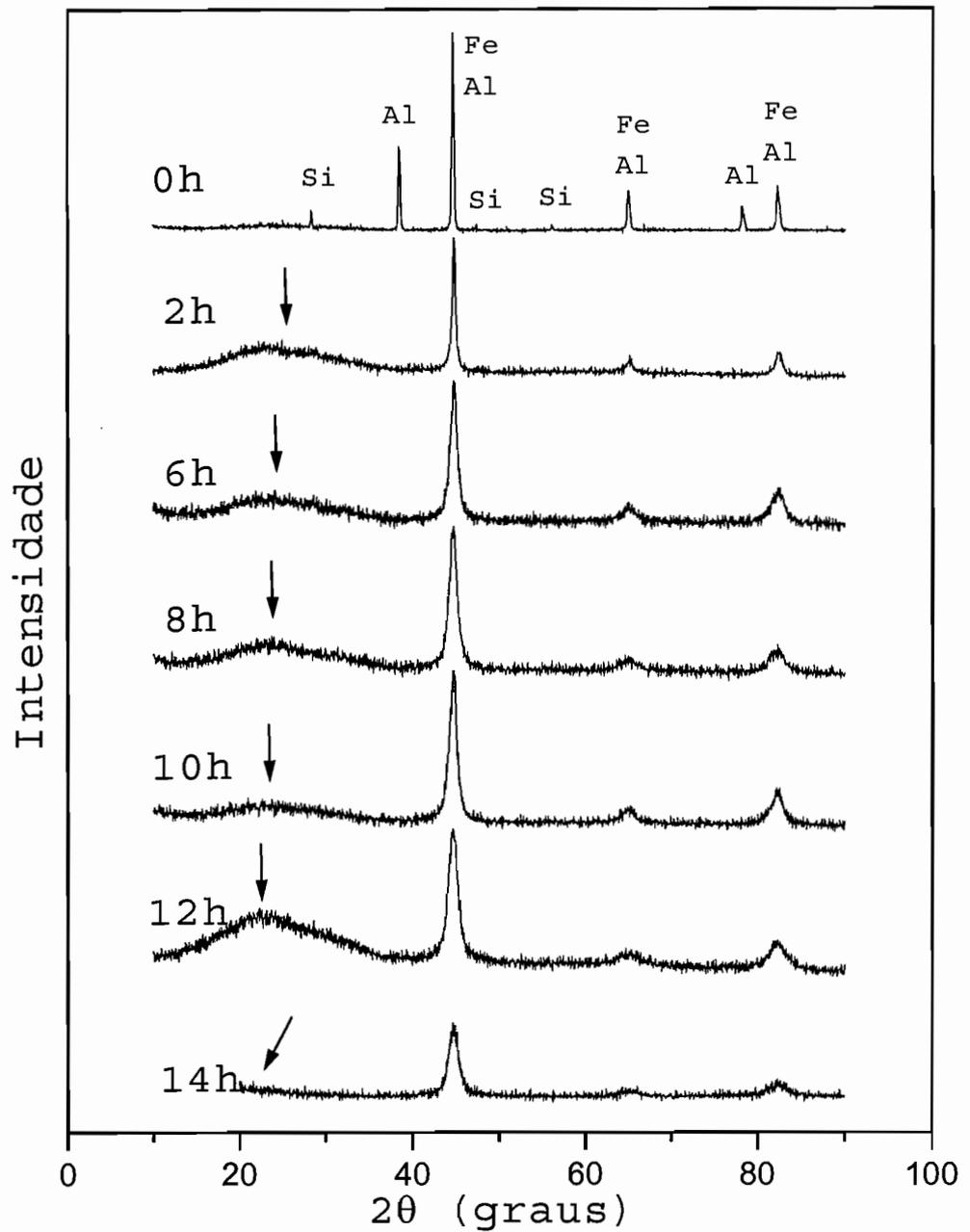
## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

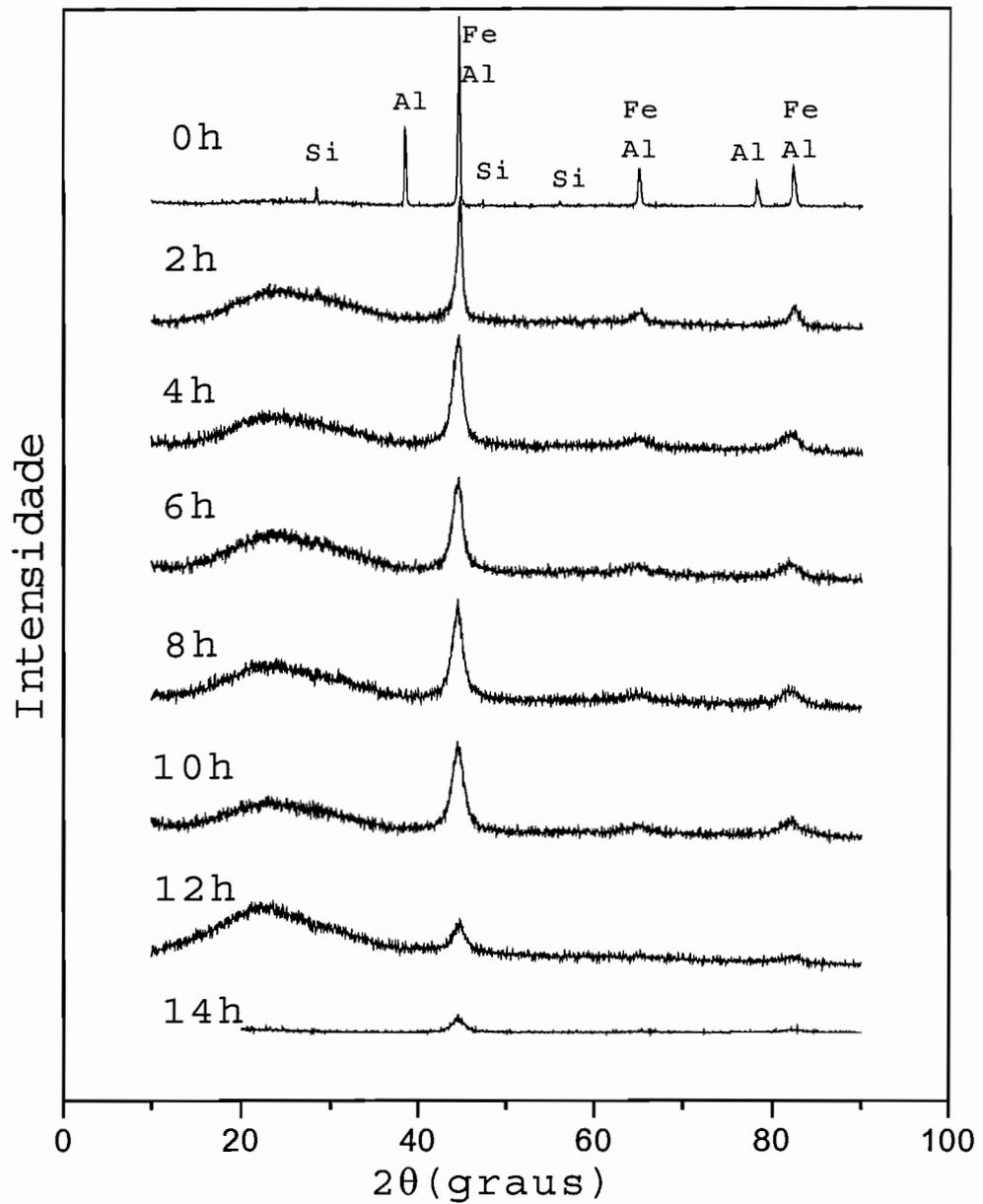
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Mössbauer, análises térmicas e medidas de magnetização das ligas  $\text{Al}_x\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , produzidas por moagem. As amostras foram preparadas sob diferentes tempos de moagem e diversas concentrações de Al substituindo o Fe ( $x=0, 10, 20, 30$  e  $50$ ). Estas, na realidade, não são necessariamente as composições finais da liga. O Si e o B, por exemplo, têm solubilidade menor com o Fe, o que dificulta a formação completa da liga.

#### 6.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

As figuras 6.1 e 6.2 mostram os difratogramas de raios-X das ligas com composição inicial  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$  e  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ , respectivamente, submetidas a diferentes tempos de moagem. As posições das linhas de difração relativas ao Si, Al e Fe estão identificadas. As linhas de difração relativas ao B não são visíveis devido à baixa concentração deste elemento. A difração das ligas com  $x=0, 30$  e  $x=50$  são similares e são apresentados no apêndice A.



**Figura 6.1** - Difratoformas de raios-X da liga  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$  antes e depois de 2, 6, 8, 10, 12 e 14 horas moagem (amostras B1002, B1006, B1008, B1010, B1012 e B1014, respectivamente). As faixas alargadas de difração a baixos ângulos (indicadas por setas) são referentes ao suporte de vidro usado na deposição dos pós e à amorfização dos elementos não consumidos pela formação intermetálica.



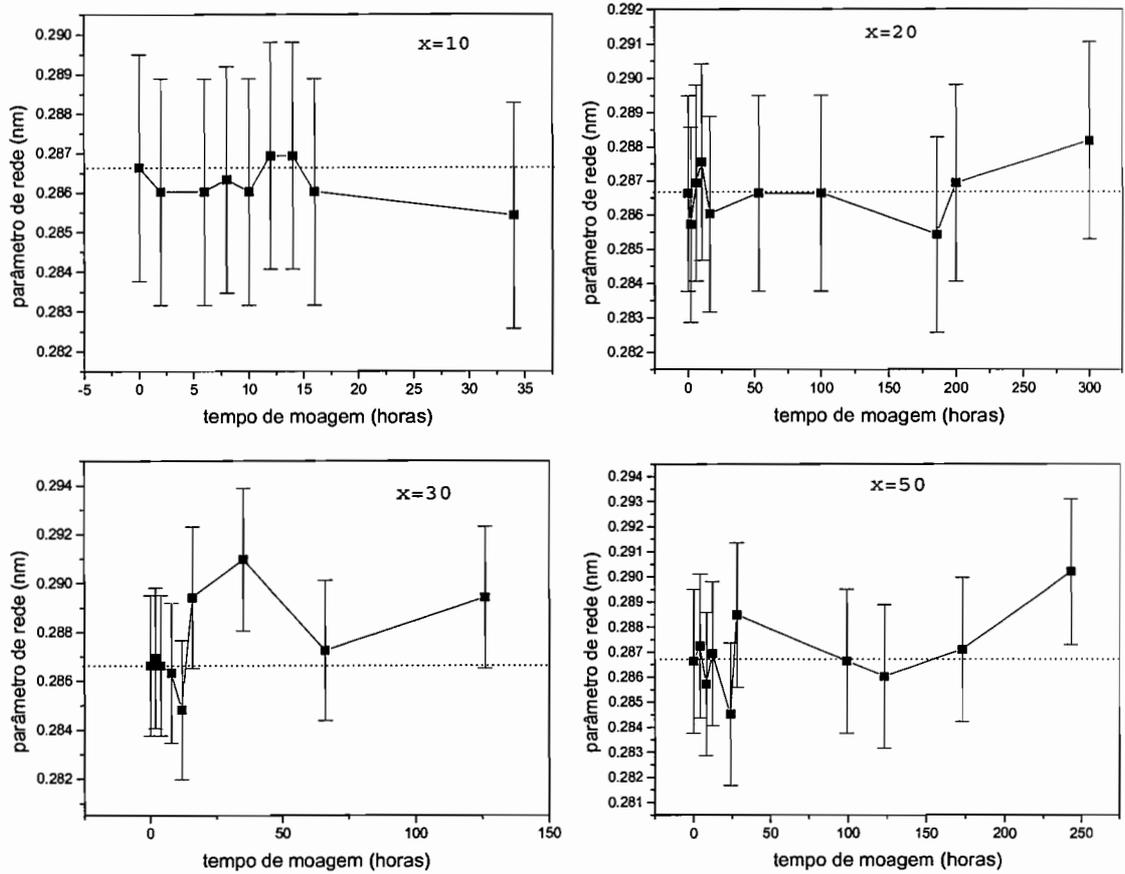
**Figura 6.2** - Difratoogramas de raios-X da liga  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$  antes e depois de 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 14 horas moagem (amostras C2002, C2004, C2006, C2008, C2010, C2012 e C2014, respectivamente). As faixas alargadas de difração a baixos ângulos são referentes ao suporte e à amorfização dos elementos não consumidos pela formação intermetálica.

Em todas as séries de amostras ( $x = 0, 10, 20, 30$  e  $50$ ), a intensidade das linhas de difração diminui e a largura a meia altura aumenta com o tempo de moagem. Este alargamento é devido à diminuição do tamanho de grão, ao aumento das tensões internas e à perda de cristalinidade provocados pela moagem. A mudança na posição dos átomos deve ser a causa da mudança na intensidade das linhas.

Após 4 horas de moagem, somente os picos referentes ao  $\alpha$ -Fe são observados. Isto é uma evidência da formação de uma solução sólida de Fe(Al,Si,B), desordenada, com estrutura bcc. As amostras que foram moídas por 2 horas, em todas as concentrações, ainda apresentam vestígios do elemento Si puro. As amostras com maior concentração de Al ( $x=30$  e  $50$ ), e conseqüentemente, menor concentração de Fe, ainda mostram picos relativos ao Al, de pequena intensidade, com 4 horas de moagem.

A faixa alargada da difração presente em baixos ângulos, indicada nas figuras por setas, é atribuída como sendo relativa ao vidro sobre o qual foram depositados os pós. A medida da amostra não-moída, onde ainda aparece este alargamento, confirma esta afirmação. Porém, a amorfização de uma fração da mistura de pós contribui também para este grande alargamento observado. Esta fase amorfa deve conter todos os elementos não consumidos pela formação intermetálica.

A figura 6.3 mostra a evolução do parâmetro de rede com o tempo de moagem. O parâmetro de rede foi calculado a partir da posição do pico de difração mais intenso (plano 110).



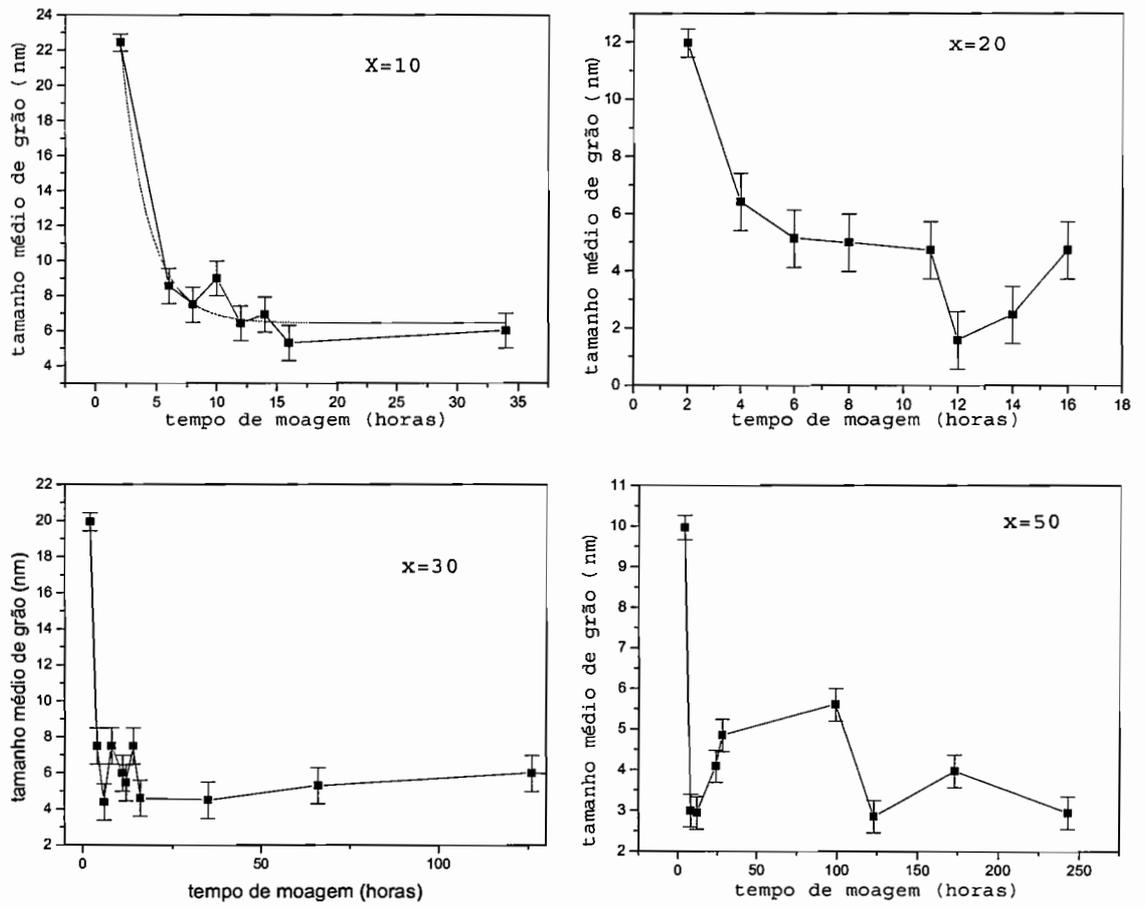
**Figura 6.3** – Parâmetro de rede das ligas  $\text{Al}_x\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ . A linha pontilhada é referente ao parâmetro de rede do Fe bcc não moído. A grande margem de erro é uma consequência do grande alargamento das linhas de difração.

O desaparecimento dos picos de difração referentes ao soluto e a variação do parâmetro de rede é um indicativo da formação de uma solução sólida. Levando-se em consideração a margem de erro de aproximadamente 1% para todas as amostras, não existe uma grande variação do parâmetro de rede nos primeiros tempos de moagem. Porém, como mostra o trabalho de Perez *et al.* (1995), a dissolução dos elementos Si e B na rede do Fe

provoca uma contração de apenas 0,00025 nm em seu parâmetro de rede, bem menos de 1%. Portanto, não se pode dizer com certeza, baseado apenas na variação dos parâmetros de rede, que não se tenha uma dissolução do Al, Si e B na rede do Fe. Como o raio atômico do Fe é maior que o raio do Al, Si e B, a dissolução destes últimos na rede bcc deve provocar uma diminuição no parâmetro de rede. O considerável aumento do parâmetro de rede, nas amostras moídas por mais de 100 horas, foi atribuído ao aumento do número de contaminantes provocado pela moagem.

Na figura 6.4 apresenta-se a diminuição do tamanho médio de grão (ou cristalitos) com o tempo de moagem para as ligas  $\text{Al}_x\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_{10}\text{B}_{13}$  ( $x=10, 20, 30$  e  $50$ ). O tamanho de grão decresce rapidamente nos primeiros tempos de moagem, alcançando um valor de equilíbrio por volta de 7 nm para  $x=10$ ; 5 nm para  $x=20$ ; 5 nm para  $x=30$  e 4 nm para  $x=50$ . Foi observado na liga com  $x=10$ , que a diminuição do tamanho médio de grão, com o tempo de moagem, se ajustou muito bem a uma curva exponencial decrescente.

O cálculo de tamanho médio de grão foi obtido utilizando-se a fórmula de Scherrer (equação 4.2). Não foi possível estimar as tensões internas de acordo com a equação 4.5, porque seriam necessários pelo menos duas reflexões ao longo do mesmo plano cristalográfico. Portanto, os valores apresentados na figura 6.4, na verdade, são inferiores ao tamanho médio real dos grãos. Porém, a figura é válida na avaliação da tendência de diminuição do tamanho de grão, com a moagem.



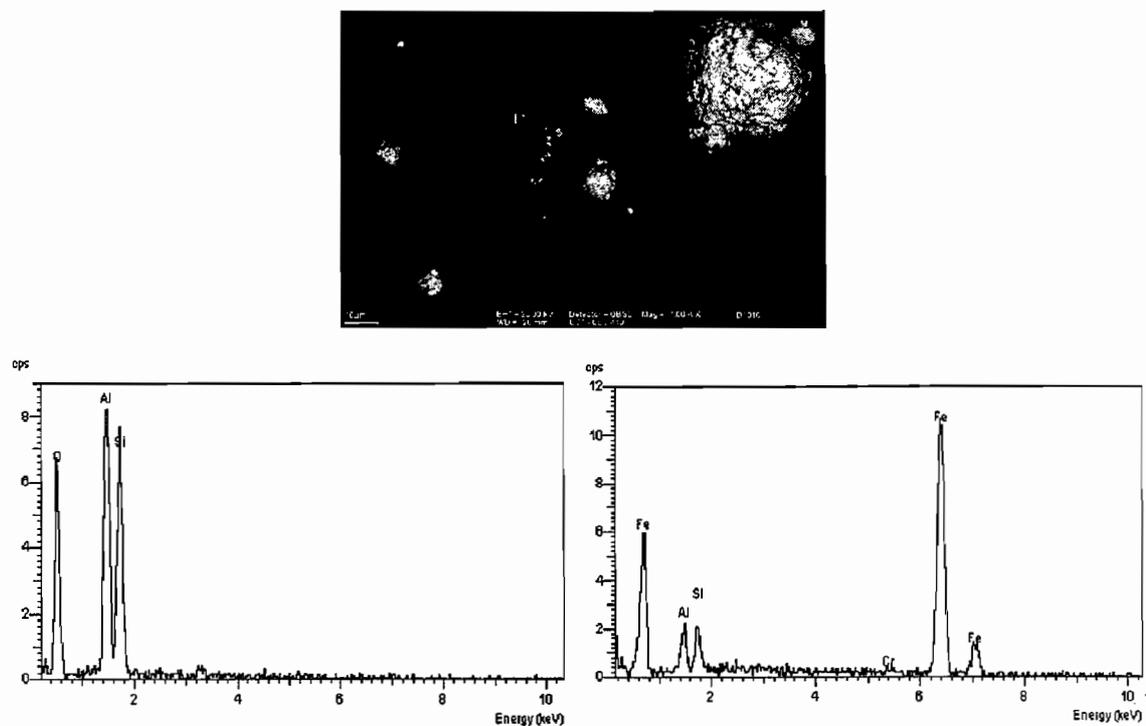
**Figura 6.4** – Variação do tamanho médio de grão com o tempo de moagem das ligas  $\text{Al}_x\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ . O ajuste exponencial (gráfico em cima, esquerda) foi feito com ajuda do programa ORIGIN 5.0.

## 6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

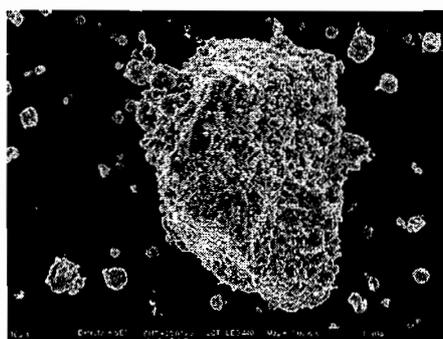
As figuras 6.5 a 6.10 mostram as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) juntamente com as análises qualitativas de *Energy-Dispersive Spectrometer* (EDS), que identificam quais os elementos que estão presentes num determinado ponto de algumas das amostras produzidas por mecanossíntese.

Nos espectros EDS não se observa nenhum pico relativo ao boro por que o equipamento não é sensível a elementos com número atômico baixo. O fundo negro nas imagens corresponde à fita sobre a qual os pós foram depositados para a execução da microscopia.

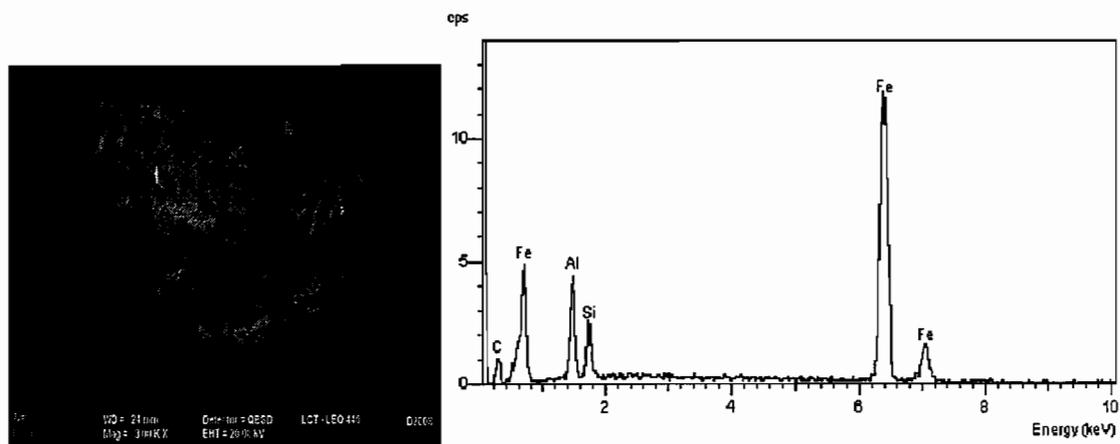
Como foi constatado em todas as imagens por microscopia, a moagem induz uma grande faixa de tamanhos de partículas, de 0,3  $\mu\text{m}$  até mais de 60  $\mu\text{m}$ . As partículas tem a forma de agregados policristalinos irregulares, e algumas possuem estrutura laminar (por exemplo, figura 6.10).



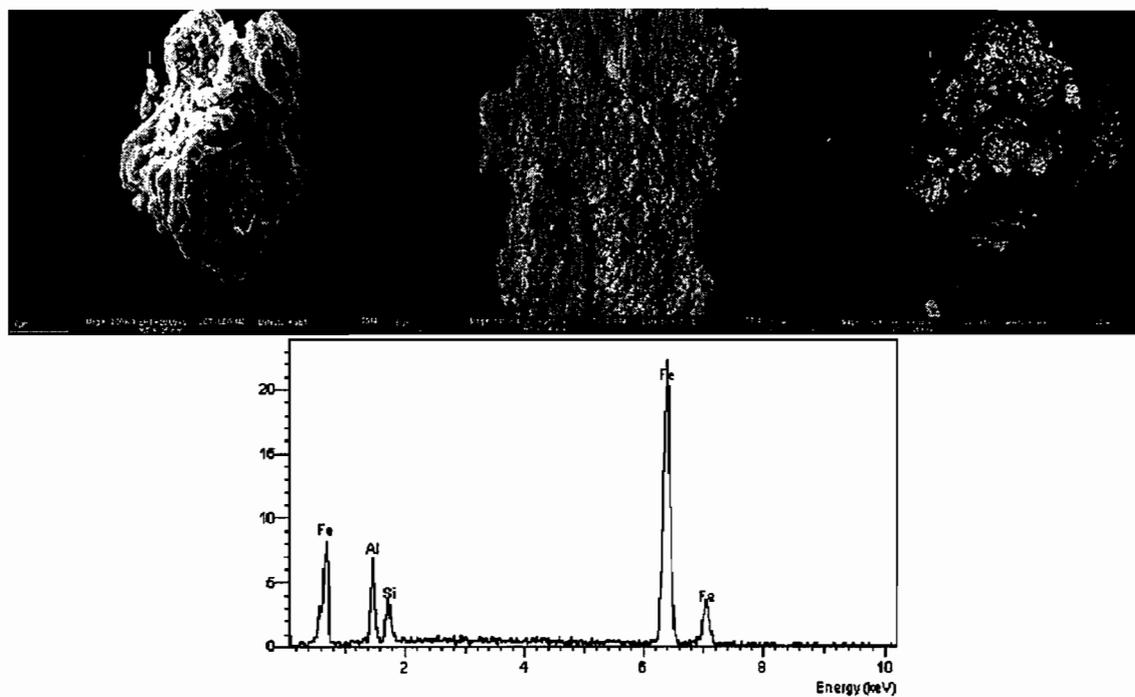
**Figura 6.5** – Imagem de MEV (em cima) e as análises qualitativas de EDS nos pontos 1 (em baixo, esquerda) e 2 (em baixo, direita) da liga  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 10 horas (amostra B1010).



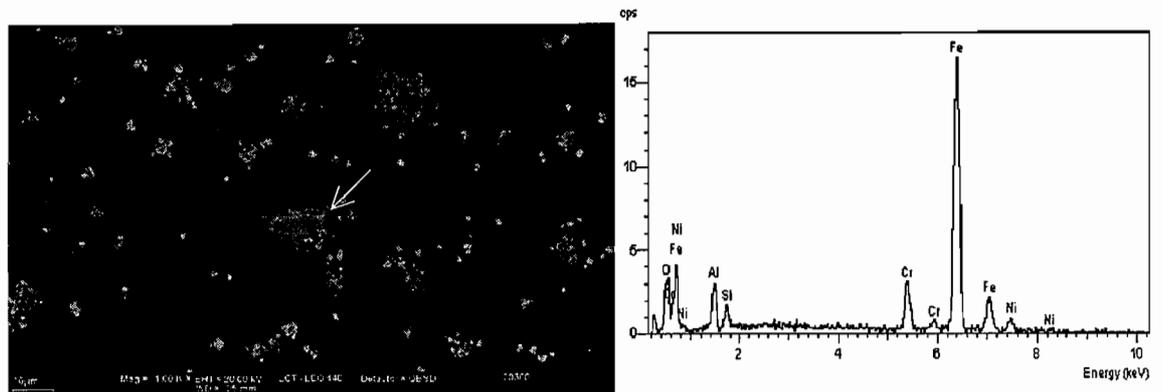
**Figura 6.6** - Imagem de MEV da liga  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 34 horas (amostra B1034). Observa-se uma grande distribuição de tamanho de partícula e de forma.



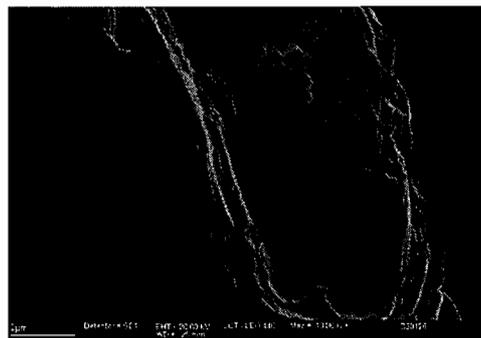
**Figura 6.7** – Imagem de MEV (esquerda) e a análise qualitativa EDS no ponto 1 (direita) numa partícula da liga  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 08 horas (amostra C2008). O pico de C que aparece do EDS é referente ao carbono usado na metalização da amostra.



**Figura 6.8** – Imagem de MEV de três partículas diferentes e a análise qualitativa EDS no ponto 1 (da partícula em cima, à esquerda) da liga  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 14 horas (amostra C2014).



**Figura 6.9** – Imagem MEV (esquerda) e a análise qualitativa EDS (direita), no ponto indicado pela seta, da liga  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 300 horas (amostra C20300).



**Figura 6.10** – Imagem MEV de uma partícula da liga  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 126 horas (amostra D30126), mostrando uma estrutura laminar.

As análises EDS de determinadas regiões das amostras A0012, B1010 (figura 6.5), B1016, C2008 (figura 6.7), C2014, C20300 (figura 6.9), E5099 e E50173 apresentaram contaminação por oxigênio, proveniente da atmosfera. Foi observado, também, contaminação por Cr nas amostras A0012, C20300 (figura 6.9), D3035, E5099 e E50173, provavelmente vindo da jarra de moagem. Os dois tipos de contaminação aumentam com o tempo de moagem, e devido à baixa concentração, não foram identificados nos difratogramas de raios-X.

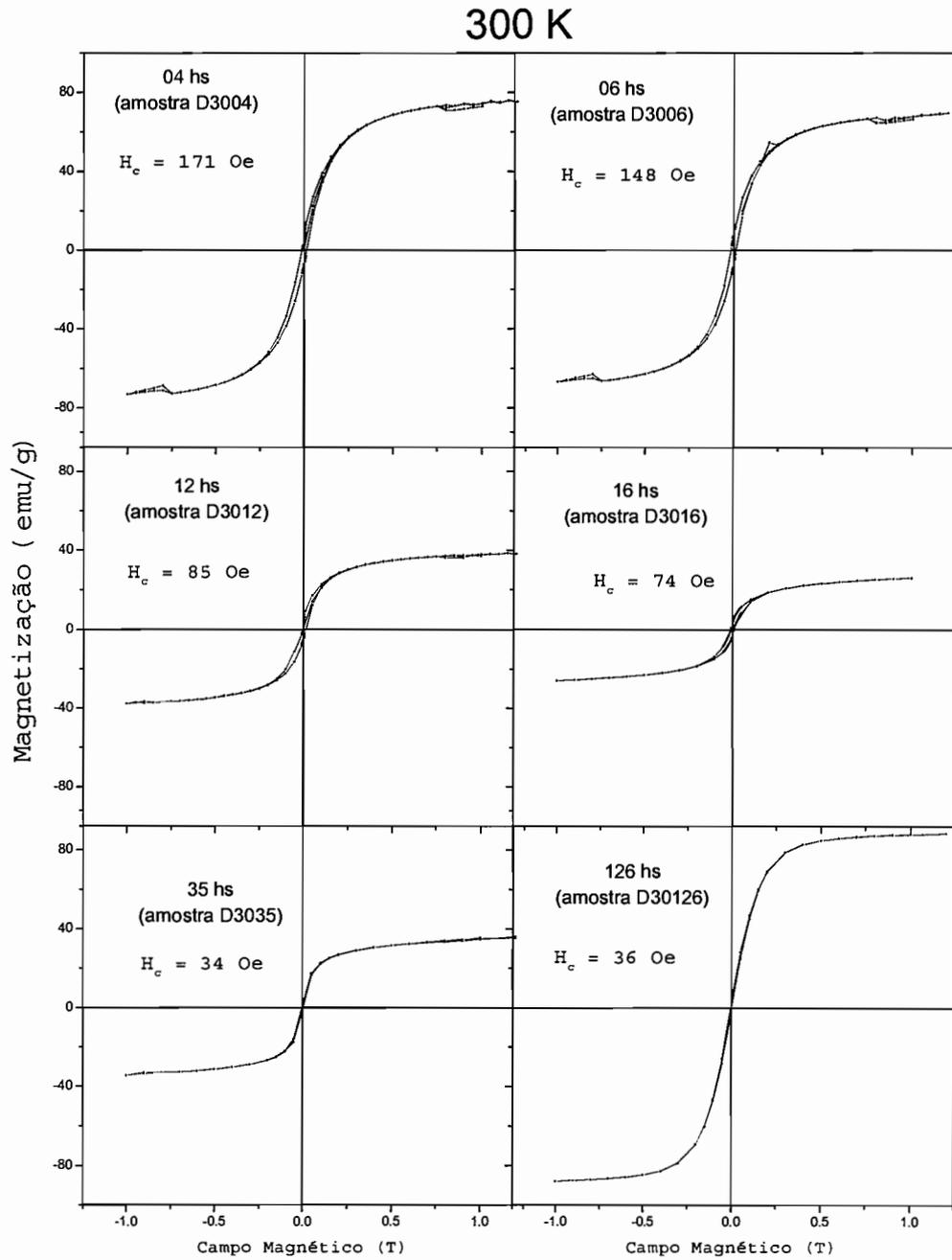
Todos os quatro elementos iniciais (Fe, Al, Si e B) estão presentes em todos os vários pontos submetidos a EDS, nas muitas partículas analisadas, com exceção de algumas partículas das amostras B1010 (figura 6.5) e B1016, compostas apenas de Si, O e Al e algumas partículas da amostra C2014, que contém somente Al e O. Portanto, de uma forma geral, a microscopia eletrônica mostrou uma mistura praticamente homogênea dos elementos.

Os resultados obtidos por MEV e os difratogramas de raios-X sugerem que é possível que a liga Fe-Al-Si-B seja formada por mecanossíntese.

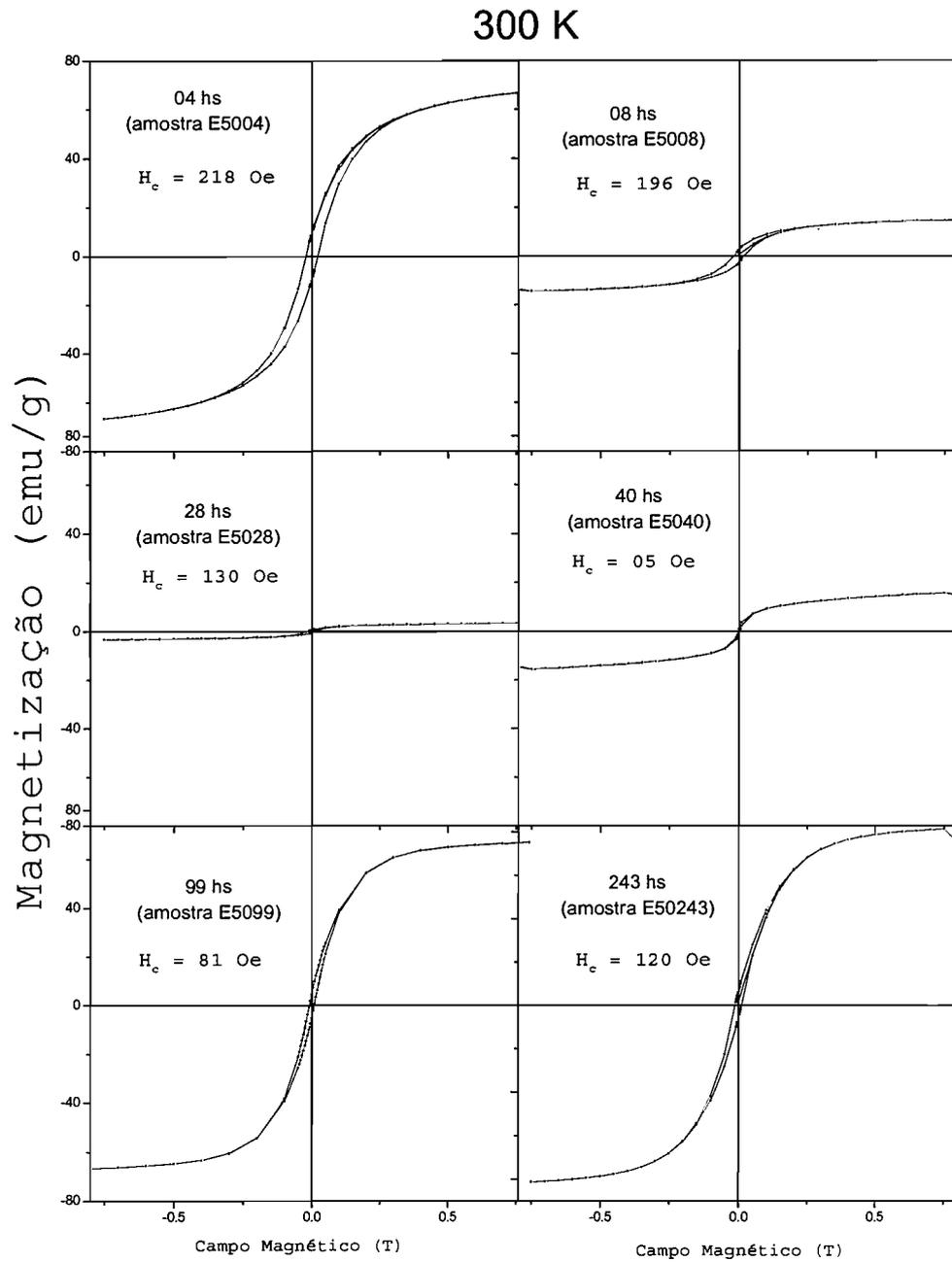
### 6.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

As figuras 6.11 e 6.12 apresentam as curvas de histerese magnética, a 300K, das amostras com composição inicial de  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  e  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , respectivamente, submetidas a vários tempos de moagem. Todas as amostras se aproximam da saturação da magnetização com o campo máximo das medidas apresentadas (1,2 T), à temperatura ambiente.

Observa-se, claramente, que a magnetização de saturação é fortemente dependente do tempo de moagem. Nos primeiros tempos de moagem, a magnetização das amostras diminui. Esta diminuição é causada, principalmente, pelo aumento do número de átomos não magnéticos em volta do Fe, o que ocasiona a diminuição do acoplamento magnético. O refinamento dos grãos durante a moagem, também pode provocar a diminuição da magnetização [Chiriac *et al.* 1999], apesar deste aumento não ser considerável. Porém, para altos tempos de moagem, a magnetização volta a crescer. Este crescimento é devido à inserção de átomos de ferro através da contaminação pelas esferas de moagem. As amostras, em geral, possuem características de material magnético mole, com baixo campo coercivo, alto valor de saturação e alta susceptibilidade inicial. Além da baixa coercividade, a remanência pequena também denuncia a presença de partículas reduzidas.

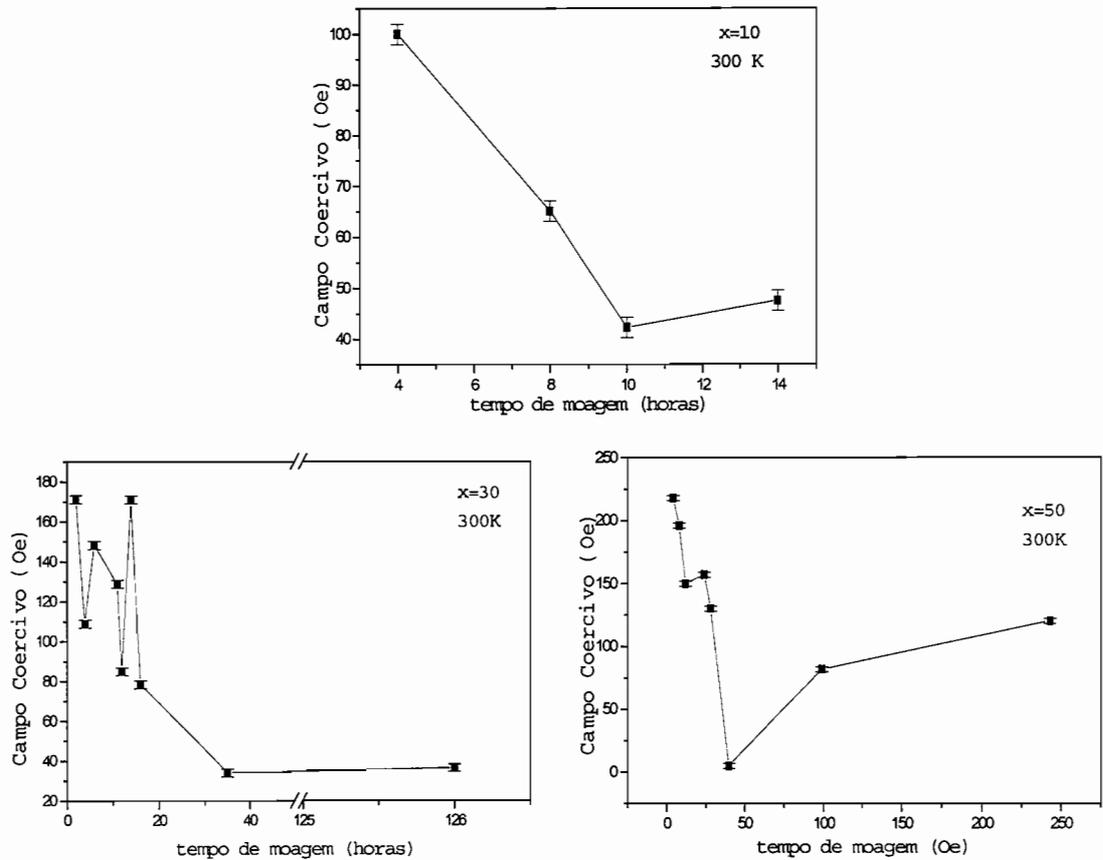


**Figura 6.11** – Curvas de histerese magnética, e campo coercivo ( $H_c$ ), a 300K, da liga  $Al_{30}Fe_{48}Si_9B_{13}$  submetida a vários tempos de moagem.



**Figura 6.12** – Curvas de histerese magnética, e campo coercivo ( $H_c$ ), a 300K, da liga  $Al_{50}Fe_{28}Si_9B_{13}$  submetida a vários tempos de moagem.

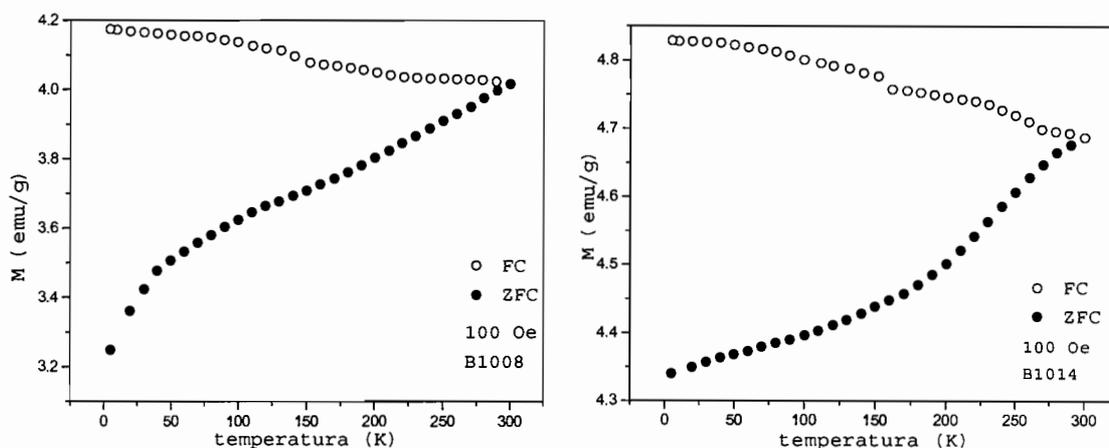
A figura 6.13 mostra a dependência do campo coercivo em função do tempo de moagem das séries de amostras de composição inicial de  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ ,  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  e  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ .



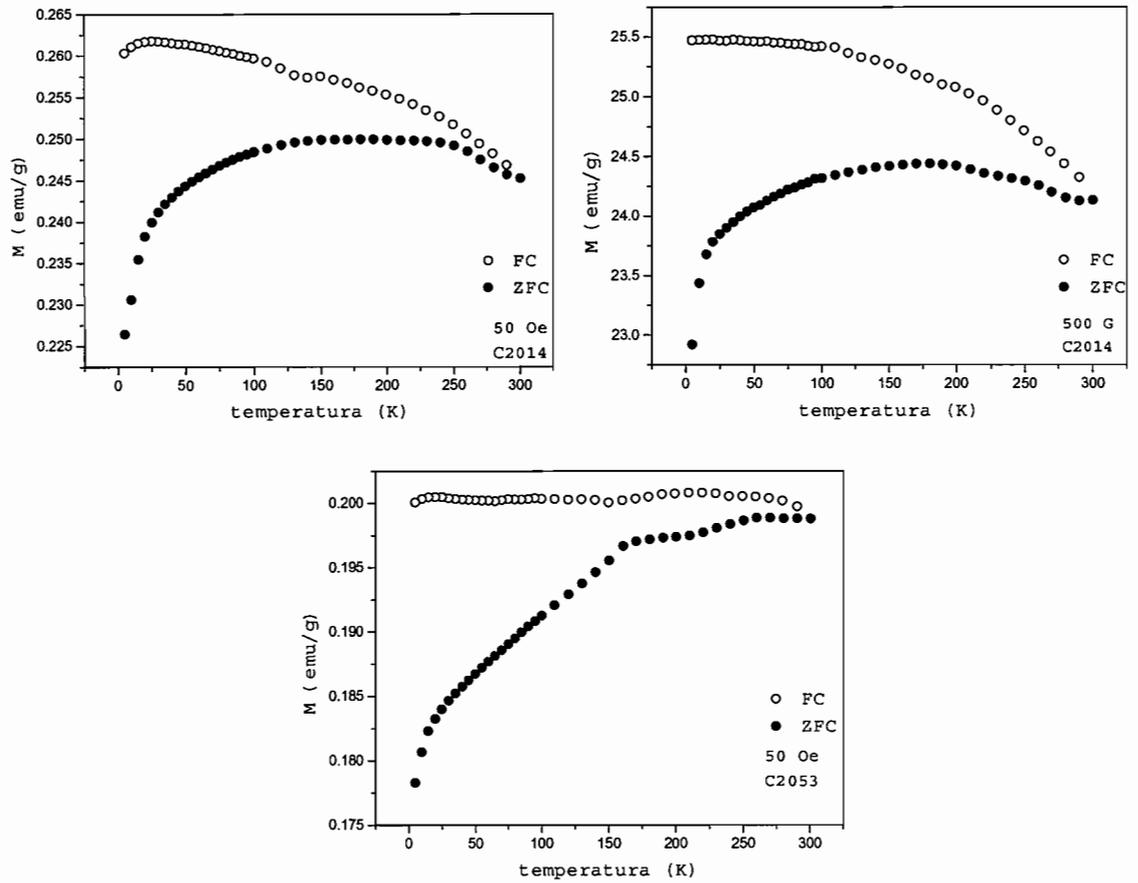
**Figura 6.13** – Dependência do campo coercivo em função do tempo de moagem das ligas com composição inicial de  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  ( $x=10$ ),  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  ( $x=30$ ) e  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  ( $x=50$ ), a 300K.

Com o aumento do tempo de moagem, e diminuição do tamanho de grão, observa-se uma tendência a diminuir a coercividade. Esta diminuição está relacionada, principalmente, ao superparamagnetismo das partículas menores, já que tais partículas possuem coercividade nula. Porém, a inversão da magnetização também sofre influência das anisotropias de superfície e magnetoelástica que aumentam com a moagem. Esta inversão de magnetização, por causa da grande distribuição de tamanho de partícula nas amostras, se dá através de uma combinação da rotação de spin com o movimento das paredes de domínio. Nas amostras moídas, o campo coercivo é sempre inferior ao campo de anisotropia.

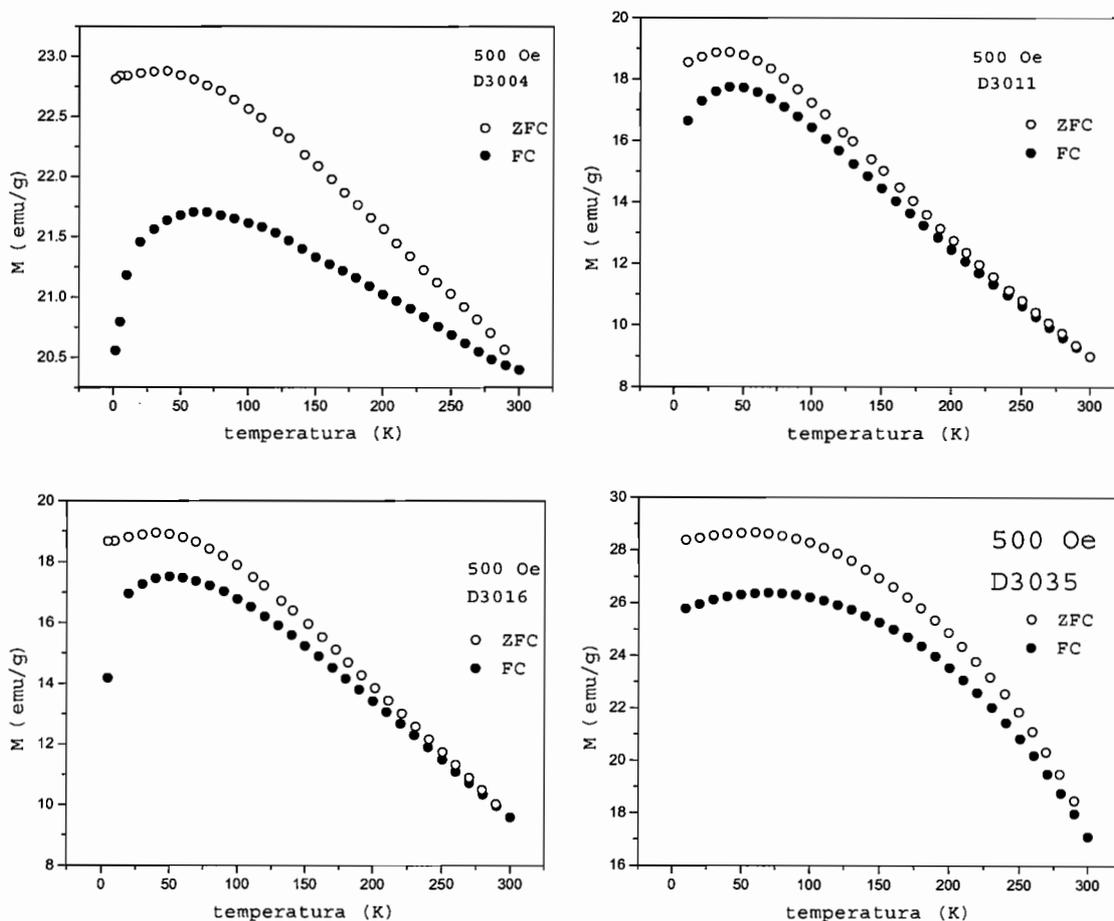
As curvas de magnetização medidas nos modos ZFC e FC, de algumas amostras, são apresentadas nas figuras 6.14 a 6.16.



**Figura 6.14** – Curvas de magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura, medidas a 100 Oe, das ligas  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída durante 08 horas (amostra B1008), e 14 horas (B1014).



**Figura 6.15** – Curvas de magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura das ligas  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída durante 14 (amostra C2014), e 53 horas (C2053).



**Figura 6.16** – Curvas de magnetização (ZFC e FC) em função da temperatura, medidas a 100 Oe, das ligas  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída durante 04 (amostra D3004), 11 (amostra D3011), 16 (amostra D3016) e 35 horas (amostra D3035).

As amostras B1008 e B1014 (figura 6.14), C2053 (figura 6.15) e E50243 (curva não apresentada) mostram um aumento contínuo e quase linear da curva ZFC, com o aumento da temperatura, ou seja, não existem picos associados com ordenamento superparamagnético. Para as amostras C2014 (figura 6.15), D3004, D3011, D3016 e D3035 (figura 6.16), E5008,

E5028, E5040 e E5099, têm-se picos bastante alargados na curva ZFC. Este alargamento é decorrente da grande distribuição de tamanho de partícula, ou seja, numa dada temperatura, na escala de tempo de medida de 100s, algumas partículas estão abaixo da temperatura de bloqueio, enquanto que outras estão acima.

As curvas FC das amostras A1004 (medidas a 500 Oe), A1008 (100 Oe), B2014 (50 Oe) e todas as amostras com concentração de 50 % de Al, mostram que elas não apresentam saturação completa com o congelamento com o pequeno campo aplicado. A amostra B2014, quando congelada com campo de 500 Oe, satura a 100 K. Este ponto de saturação foi definido como sendo o ponto a temperatura a partir da qual, a magnetização se mantém constante.

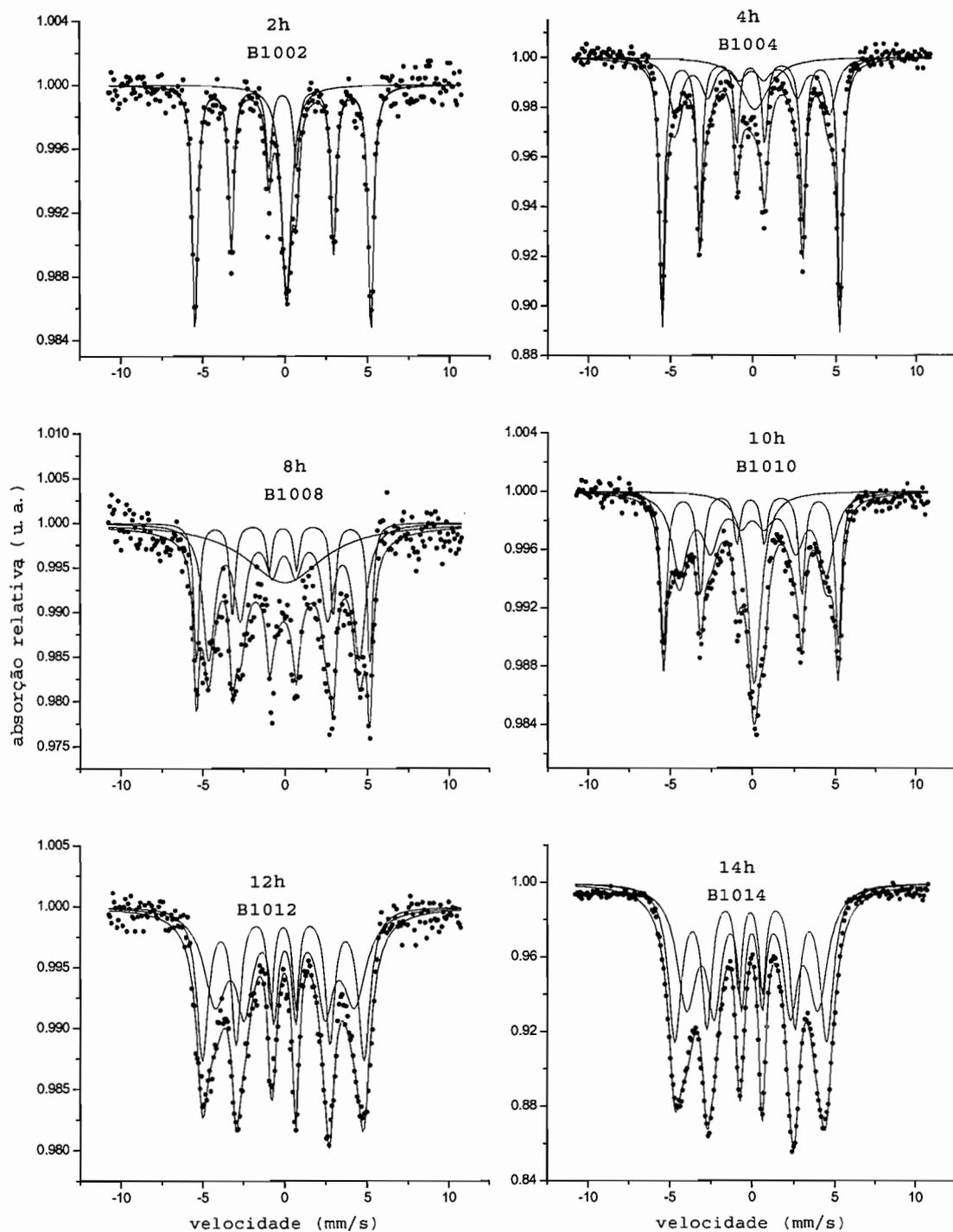
As curvas ZFC-FC são irreversíveis para a maioria das amostras, ou seja, não existem pontos coincidentes de magnetização no modo FC com o ZFC. Isto indica presença de partículas de monodomínio, com regime superparamagnético somente a temperaturas maiores que 300 K que é a temperatura limite das medidas experimentais. As exceções são as amostras com concentração maior de alumínio (50%).

As amostras B1010, B1008, B1014, C2014, C2053, C20100, D3035, E5028 e E5099 apresentam gráficos da susceptibilidade ( $\chi$ ) versus temperatura (T) não lineares. A não linearidade dos gráficos demonstra que as amostras possuem um ordenamento ferrimagnético. Estes comportamentos são resultados da competição entre as fases magnéticas e não magnéticas. As fases não magnéticas são justamente aquelas compostas pelo átomo de Fe num ambiente de 8 vizinhos não magnéticos.

A susceptibilidade em função da temperatura da amostra E5028 possui comportamento praticamente paramagnético, ou seja, o gráfico  $\chi \times T$  se aproxima de uma reta. Esta amostra possui alta concentração de Al (50%), e o tempo de moagem ainda não foi suficiente para haver contaminação por Fe, proveniente das esferas de moagem.

#### **6.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

A figura 6.17 apresenta os espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, da série de amostras com composição inicial de  $Al_{10}Fe_{68}Si_9B_{13}$  em função do tempo de moagem. Os parâmetros são apresentados na tabela 6.1. Os ajustes foram feitos sem nenhuma restrição à largura de linha, desta forma os valores apresentados representam um campo magnético hiperfino médio.



**Figura 6.17** – Espectros Mössbauer como função do tempo de moagem, medidos a temperatura ambiente, da série de amostras com composição inicial de  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_{9}\text{B}_{13}$ .

**Tabela 6.1** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Área relativa espectral (A), largura de linha ( $\Gamma$ ) dos espectros da série de amostras  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_{109}\text{B}_{13}$  (figura 6.17). A largura é referente a 1ª ou 6ª linha, no caso dos sextetos.

Tempo (h)	parâmetros	Sítio1	Sítio2	Sítio3
2	B(T)	33,04(3)		...
	IS(mm/s)	-0,006(5)	-	0,23(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,40(2)		0,74(4)
	A(%)	72(1)		28(1)
4	B(T)	33,13(2)	28,4(2)	...
	IS(mm/s)	-0,006(3)	0,06(1)	0,26(4)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,39(1)	0,93(3)	2,0(1)
	A(%)	56(1)	29(1)	15(1)
8	B(T)	32,62(9)	28,3(2)	...
	IS(mm/s)	-0,006(1)	0,06(2)	0,11(2)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,38(5)	0,91(9)	5,7(9)
	A(%)	21(1)	46(1)	33(1)
10	B(T)	32,70(4)	27,4(2)	...
	IS(mm/s)	0,008(5)	0,11(2)	0,23(9)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,46(2)	1,16(6)	0,95(3)
	A(%)	34(1)	44(1)	22(1)
12	B(T)	30,4(1)	26,2(6)	
	IS(mm/s)	0,02(1)	0,12(1)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,9(1)	1,7(1)	-
	A(%)	45(1)	55(1)	
14	B(T)	28,48(5)	24,61(1)	
	IS(mm/s)	0,023(3)	0,109(4)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,97(1)	1,44(1)	-
	A(%)	47(1)	53(1)	

Observa-se o aparecimento de uma componente paramagnética (sítio 3) com apenas duas horas de moagem, que desaparece a partir de 12 horas, e duas fases ferromagnéticas com campo hiperfino menor que o relativo ao  $\alpha$ -Fe. A amostra com 2 horas de moagem ainda conserva uma grande porcentagem de  $\alpha$ -Fe (72%). O campo hiperfino apenas levemente inferior

ao valor do Fe-alfa (sítio 1, tabela 6.1), nas amostras moídas por 8 e 10 horas, pode ter sido provocado por vacâncias na primeira camada vizinha.

O singlete paramagnético das ligas moídas por 2, 4 e 10 horas, com IS de 0,22 mm/s, se ajusta perfeitamente a um sítio de Fe, num ambiente simétrico, circundado por 8 átomos não magnéticos numa fase A2 [Fadееva *et al.* 1999]. No estudo publicado por Fadееva *et al.* (1999) estes átomos não magnéticos são átomos de Al. A fase Fe-Al não poderia ser identificada nos difratogramas de raios-X por que os picos desta liga coincidem com os da fase alfa bcc, assim como também coincidem as posições referentes às ligas binárias de Fe-Si.

O processo de incorporação do Al, Si e B pela matriz bcc do Fe é feito de forma desordenada, gerando uma distribuição não uniforme dos elementos dentro da rede e com isto é possível se obter diferentes tipos de vizinhança para os átomos de ferro, podendo deixar a configuração tanto paramagnética quanto ferromagnética. Segundo Eelman *et al.* (1998) átomos de Fe com 5, 6, 7 ou 8 primeiros vizinhos de Fe devem ter um valor de campo hiperfino relativamente alto com variações pequenas ocorrendo devido às diferenças na configuração de primeiros vizinhos. Átomos de Fe com 4 primeiros vizinhos devem apresentar um valor de campo hiperfino intermediário e, por fim, átomos de Fe com menos que 4 primeiros vizinhos, devem ter campo hiperfino igual a zero. Estudos mostram que os segundos vizinhos também influenciam no campo hiperfino [Restrepo 2000, Satula *et al.* 1995 e Huffman e Fisher 1967], porém, a variação deste campo, numa amostra desordenada, está dentro da margem de erro experimental.

Então, os sítios ajustados são decorrentes de átomos de Fe com configurações diferentes de primeiros vizinhos. Comparando os campos hiperfinos e deslocamentos isoméricos da tabela 6.1 com os encontrados na literatura, apresentados na tabela 6.2, pode-se estimar o número de primeiros vizinhos e as prováveis configurações atômicas dos três sítios encontrados. A tabela 6.2 não apresenta os compostos  $\text{Fe}_2\text{B}$  e  $\text{Fe}_3\text{B}$  que também possuem parâmetros semelhantes aos encontrados neste trabalho. A presença destes compostos foi descartada por que os DRX não acusaram suas linhas de difração.

Portanto, fazendo uma analogia com a tabela 6.2, pode-se concluir que a liga com  $x=10$  é composta das seguintes fases: i) a fase  $\alpha\text{-Fe}$ , presente até 10 horas de moagem; ii) a fase  $\text{Fe-(Al-Si-B)}$  tendo o Fe oito primeiros vizinhos não magnéticos; iii) a fase  $\text{Fe-(Al-Si-B)}$  com seis primeiros vizinhos de Fe ( $B \sim 27 \text{ T}$ ); iv) e a fase de Fe com cinco primeiros vizinhos de Fe ( $B \sim 25\text{T}$ ), esta última presente apenas na amostra moída por 14 horas.

Todas estas fases possuem estrutura bcc desordenada e os átomos não magnéticos (Al, Si e B) estão distribuídos de forma aleatória em torno do átomo de Fe.

**Tabela 6.2** – Campo Hiperfino e Deslocamento isomérico, a temperatura ambiente, com relação ao número de primeiros vizinhos de Fe para alguns tipos de ligas binárias numa configuração com 8 primeiros vizinhos no total. Para o ferro com 8 vizinhos de Fe o campo hiperfino corresponde a 33,0 T.

Material estudado	Nº de 1 <sup>os</sup> vizinhos de Fe	Campo Hiperfino (T)	Deslocamento isomérico (mm/s)	Referência
Ligas Fe-Si (desordenadas)	7	30,3	0,04	[Stearns 1963]
	6	27,5	0,09	
Fe-8,6 at% Si (estrutura bcc)	7	30,8	0,05	[Ok e Morrish 1980b]
	6	27,7	0,10	
$\alpha$ -Fe-Si (fitas amorfas após tratamento térmico)	7	30,8	0,05	[Radrianantoandro <i>et al</i> 1992]
	6	27,7	0,10	
Fe <sub>3</sub> Al (estrutura ordenada tipo DO <sub>3</sub> )	7	30,3	0,06	[Szymanski <i>et al</i> 2000]
	6	28,0	0,08	
	5	25,4	0,12	
	4	21,6	0,19	
Fe <sub>3</sub> Al (ligas desordenadas)	7	29,4	*	[Satula <i>et al</i> 1995]
	6	27,3		
	5	23,1		
	4	21,5		
Ligas Fe-Al	7	30,5	*	[Huffman e Fisher 1967]
	6	28,9		
	5	25,6		
	4	20,6		
	3	0,8		

\* Deslocamento isomérico não publicado.

As figuras 6.18 e 6.19 mostram os espectros, a temperatura ambiente, da série de amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  em função do tempo de moagem. Os parâmetros são apresentados nas tabelas 6.3 e 6.4. Para um melhor ajuste dos espectros foi utilizada uma distribuição gaussiana simétrica, além de outros sítios.

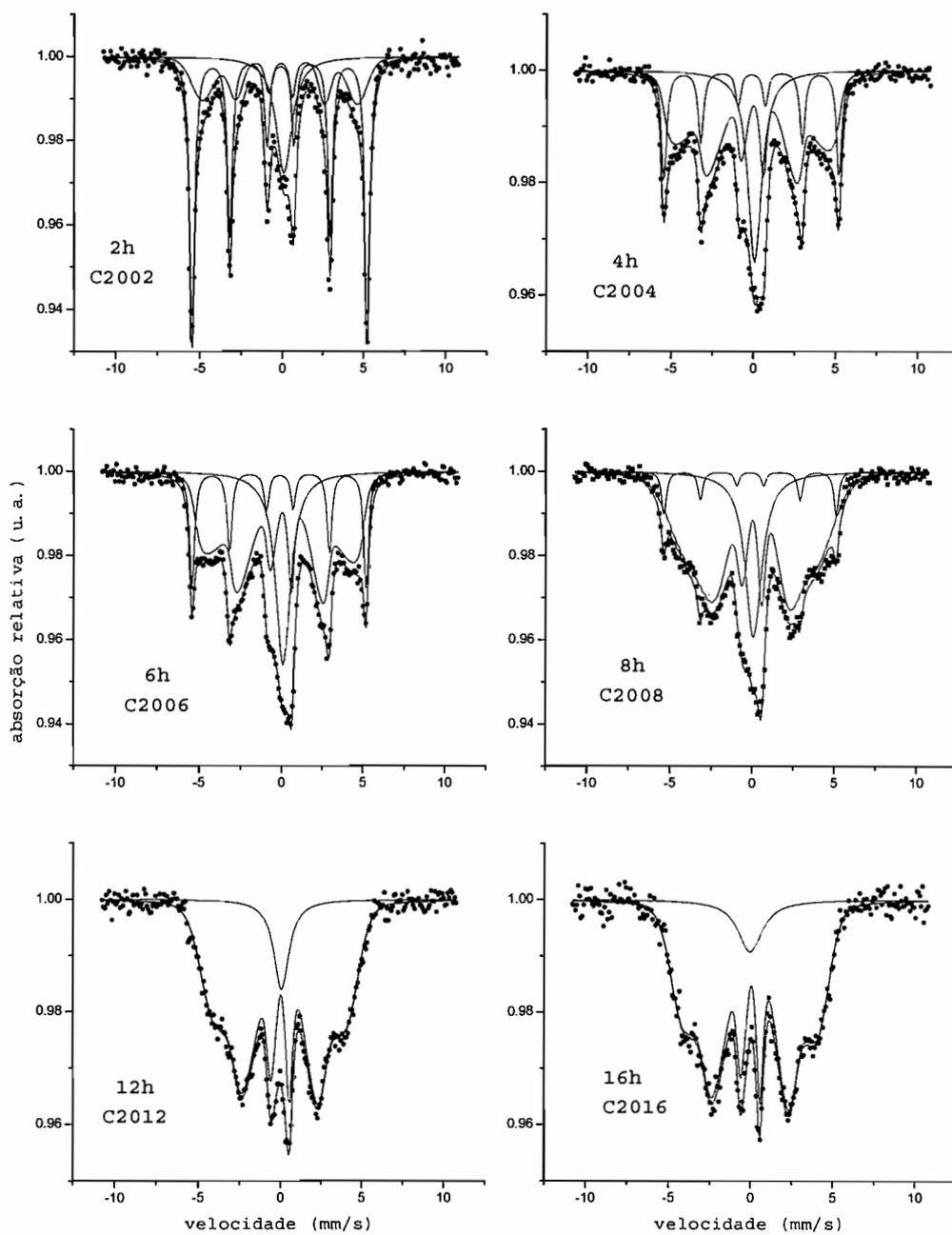
Da mesma forma que as amostras da figura 6.17, também observa-se uma mistura gradual dos elementos durante a moagem. Como pode ser visto através das áreas relativas na tabela 6.3, há uma redução gradativa da fase ferromagnética cristalina (sítio1), até seu completo desaparecimento, a partir de 12 h de moagem, acompanhado de um aumento de área espectral da distribuição de campos hiperfinos.

A amostra com 2 horas de moagem ainda contém 54% de Fe alfa ordenado não ligado. As amostras moídas por 4, 6 e 8 horas têm uma fase ferromagnética com campo hiperfino um pouco inferior, provavelmente devido ao Fe com algumas vacâncias em sua primeira camada de vizinhos. Para as amostras moídas por 200 e 300 horas, a contaminação pelas esferas de moagem (feitas de aço), aumenta a fase ferromagnética e promove o reaparecimento do sexteto hiperfino, como pode ser visto na figura 6.19 e a tabela 6.4.

O fato do ajuste dos espectros de toda a série de amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  ser possível somente com a ajuda de uma distribuição gaussiana é a indicação da formação de uma fase com estrutura desordenada com a moagem. Os espectros sugerem, portanto, que o aumento da concentração de 10 para 20% de Al, aumentou o grau de desordem destas ligas.

As distribuições das ligas moídas por 2, 200 e 300 horas podem ser consideradas como sendo do Fe alfa com um certo grau de desordem. De acordo com a tabela 6.2, as distribuições das amostras moídas por 4, 6, 8, 12, 16 e 100 horas podem ser atribuídas aos sítios de Fe com cinco primeiros vizinhos de Fe. As distribuições das amostras moídas por 30 e 53 horas têm configuração com quatro primeiros vizinhos de Fe e as amostras moídas por 200 e 300, sete primeiros vizinhos de Fe. Claro que estas comparações com os campos hiperfinos e os deslocamentos isoméricos são aproximações devido ao alto grau de desordem presente nesta série.

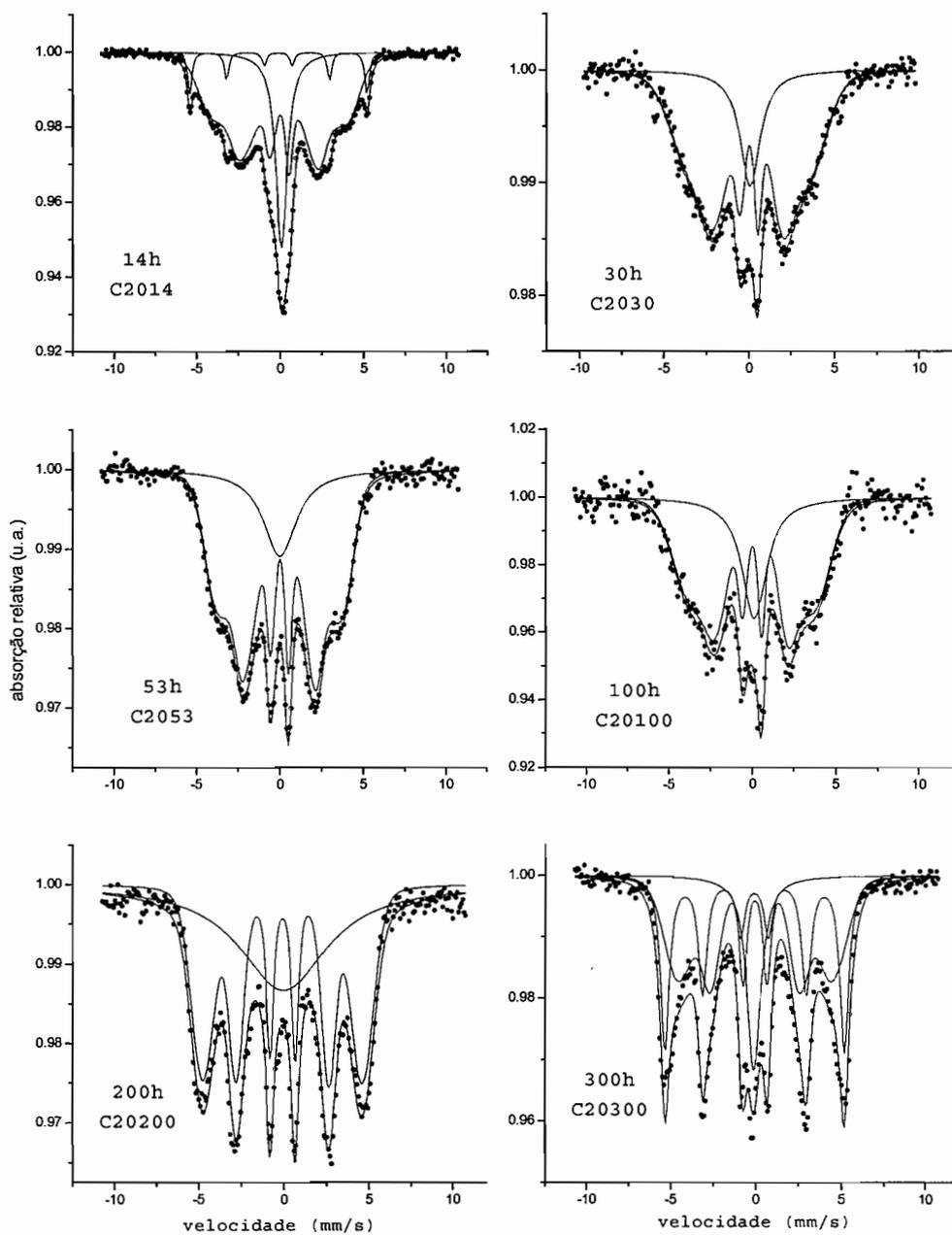
Nas amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moídas por 2, 4, 6, 8, 12, 14, 30, 53 e 100 horas, o singlete paramagnético (IS  $\sim 0,2$  mm/s) também coincide com o do sítio do Fe com oito primeiros vizinhos não magnéticos distribuídos aleatoriamente. Os singletos das amostras moídas por 200 e 300 horas foram identificadas como sendo relacionados à relaxação magnética da fase Fe alfa. As medidas à temperatura de 4,2 K comprovaram esta afirmação mostrando que esta fase desaparece nestas amostras. Porém para tempos de até 16 horas as áreas relativas dos sítios continuam praticamente inalteradas. A figura 6.20 mostra uma medida a 4,2 K para a amostra C2030 e seus parâmetros estão na tabela 6.5 que apresenta também os parâmetros Mössbauer, a 4,2 K, das amostras moídas por 6 e 200 horas. A principal diferença nas medidas em baixa temperatura é que o deslocamento isomérico aumenta, devido ao efeito Doppler de segunda ordem, como era de se esperar.



**Figura 6.18** – Espectros Mössbauer como função do tempo de moagem, medidos a temperatura ambiente, da série de amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ .

**Tabela 6.3** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Área relativa (A), da série de amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  medidos a temperatura ambiente.

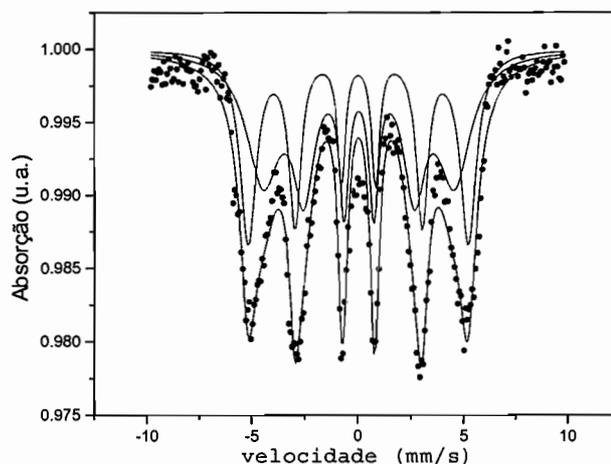
tempo (h)	Parâmetros	Sítio1	Sítio 2	Parâmetros Gaussianos	Distribuição Hiperfina
2	B(T)	33,03(2)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	29,3(4)
	IS(mm/s)	-0,003(2)	0,211(1)	IS(mm/s)	0,002(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,37(1)	1,19 (5)	Sigma(T)	3,33(3)
	A(%)	54	19		27
4	B(T)	32,59(3)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	25,3(2)
	IS(mm/s)	-0,003(2)	0,196(7)	IS(mm/s)	0,058(9)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,45(3)	1,15(3)	Sigma(T)	5,5(2)
	A(%)	24	35		51
6	B(T)	32,57(3)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	25,0(1)
	IS(mm/s)	-0,011(4)	0,208(7)	IS(mm/s)	0,090(7)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,39(2)	1,27(3)	Sigma(T)	5,6(1)
	A(%)	17	25		58
8	B(T)	32,40(6)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	23,3(1)
	IS(mm/s)	-0,029(9)	0,183(8)	IS(mm/s)	0,090(7)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,33(3)	1,21(3)	Sigma(T)	6,72(9)
	A(%)	6	21		73
12	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	22,3(1)
	IS(mm/s)	-	0,17(2)	IS(mm/s)	0,103(6)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	1,8(1)	Sigma(T)	6,0(1)
	A(%)	-	19		81
16	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	23,0(1)
	IS(mm/s)	-	0,08(5)	IS(mm/s)	0,108(8)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	3,1(5)	Sigma(T)	5,4(2)
	A(%)	-	26		74



**Figura 6.19** – Espectros Mössbauer como função do tempo de moagem, medidos a temperatura ambiente, da série de amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ .

**Tabela 6.4** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Área relativa (A), da série de amostras  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  medidos a temperatura ambiente.

<b>tempo (h)</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Sítio1</b>	<b>Sítio 2</b>	<b>Parâmetros Gaussianos</b>	<b>Distribuição Hiperfina</b>
14	B(T)	32,77(4)	...	Bmédio(T)	21,94(8)
	IS(mm/s)	-0,002(3)	0,190(1)	IS(mm/s)	0,082(5)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,26(2)	0,89(1)	Sigma(T)	7,25(6)
	A(%)	4	23		72
30	B(T)		...	Bmédio(T)	20,6(2)
	IS(mm/s)		0,17(2)	IS(mm/s)	0,11(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	1,45(1)	Sigma(T)	6,7(2)
	A(%)		17		83
53	B(T)		...	Bmédio(T)	21,4(1)
	IS(mm/s)		0,13(7)	IS(mm/s)	0,119(7)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	3,4(3)	Sigma(T)	6,5(1)
	A(%)	-	26		74
100	B(T)		...	Bmédio(T)	22,7(2)
	IS(mm/s)		0,23(4)	IS(mm/s)	0,09(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	1,8(2)	Sigma(T)	5,8(3)
	A(%)	-	23		77
200	B(T)		...	Bmédio(T)	29,02(5)
	IS(mm/s)	-	0,10(4)	IS(mm/s)	0,024(4)
	$\Gamma$ (mm/s)		6,3(4)	Sigma(T)	3,62(6)
	A(%)	-	42		58
300	B(T)	32,57(3)	...	Bmédio(T)	27,8(2)
	IS(mm/s)	0,014(4)	-0,011(8)	IS(mm/s)	0,054(7)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,63(2)	0,98(3)	Sigma(T)	4,8(1)
	A(%)	35	16		49



**Figura 6.20** – Espectroscopia Mössbauer a 4,2K da amostra  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , moída por 30horas (amostra C2030).

**Tabela 6.5** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Largura de linha ( $\Gamma$ ), Área relativa espectral (A) da liga  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , moída por 06, 30 e 200 horas, medida a 4,2 K. (A largura do sexteto é referente a 1<sup>a</sup> ou 6<sup>a</sup> linha).

tempo (h)	Parâmetros	Sítio1	Sítio 2	Parâmetros Gaussianos	Distribuição Hiperfina
06	B(T)	33,5(3)	-	Bmédio(T)	27,1(1)
	IS(mm/s)	0,108(4)	0,31(2)	IS(mm/s)	0,193(6)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,43(2)	2,8(1)	Sigma(T)	4,7(1)
	A(%)	18	29		53
30	B(T)	32,1(1)	27,9(6)	Bmédio(T)	-
	IS(mm/s)	0,144(7)	0,19(1)	IS(mm/s)	-
	$\Gamma$ (mm/s)	0,92(3)	1,9(6)	Sigma(T)	-
	A(%)	43	57		-
200	B(T)	-	...	Bmédio(T)	30,86(5)
	IS(mm/s)	-	0,02(9)	IS(mm/s)	0,153(4)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	6,0(7)	Sigma(T)	3,5(6)
	A(%)	-	29		71

INSTITUTO DE FÍSICA

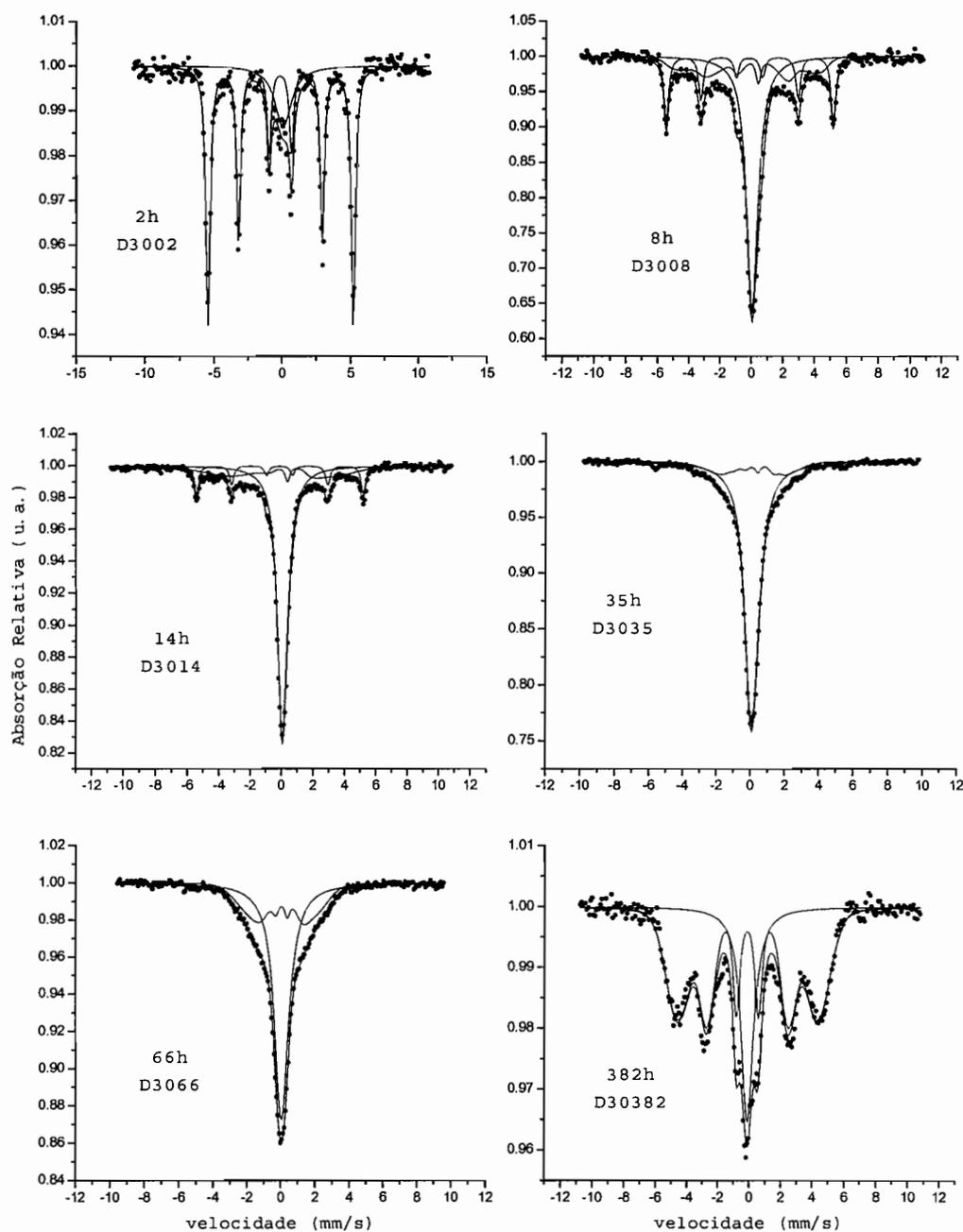
Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3824  
ex. 1

A figura 6.21 mostra os espectros, a temperatura ambiente, da série de amostras  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  como função do tempo de moagem. Os parâmetros dos ajustes estão apresentados na tabela 6.6.

O singlete paramagnético correspondente à liga Fe-Al aparece novamente nas ligas  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  com até 66 horas de moagem. O baixo valor do campo hiperfino médio das ligas moídas por 35 e 66 horas (respectivamente, 14,7 e 12,8 T) é o resultado da grande separação média dos átomos de Fe na fase desordenada provocada pela alta concentração de Al (30%). O máximo da difusão provocado pela mecanossíntese acontece em 66 horas de moagem. A partir daí começa a haver contaminação pelas esferas, provocando um aumento do campo magnético hiperfino médio.

Na tabela 6.7 são apresentados os parâmetros Mössbauer das amostras moídas por 8, 14, 35, 66 e 382 horas, medidas a temperatura do hélio líquido. As diferenças principais, com relação às medidas a temperatura ambiente, são: (i) o aumento do deslocamento isomérico devido ao efeito Doppler de segunda ordem, (ii) o aumento da largura de linha do sítio 2 (singlete) devido à flutuação de spin e (iii) um aumento no campo hiperfino médio da distribuição (exceto na amostra moída por 8 horas que, praticamente, não sofreu alteração no campo médio da distribuição, e da amostra moída por 14 horas que sofreu uma diminuição). O sítio 1 permanece inalterado com a queda da temperatura. O alargamento do singlete é associado ao começo do ordenamento magnético.



**Figura 6.21** – Espectros Mössbauer, medidos a temperatura ambiente, da liga  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ , com 2, 8, 14, 35, 66 e 382 horas de moagem.

**Tabela 6.6** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Largura de linha ( $\Gamma$ ), Área relativa (A), da liga  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_{109}\text{B}_{13}$ , com 2, 8, 14, 35, 66 e 382 horas de moagem, medidos a temperatura ambiente.

<b>tempo (h)</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Sítio1</b>	<b>Sítio 2</b>	<b>Parâmetros Gaussianos</b>	<b>Distribuição Hiperfina</b>
02	B(T)	32,96(2)	...	Bmédio(T)	-
	IS(mm/s)	-0,005(3)	0,21(4)	IS(mm/s)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,3812	1,5(1)	Sigma(T)	
	A(%)	81	19		
08	B(T)	32,9(3)	...	Bmédio(T)	23,9(3)
	IS(mm/s)	-0,009(4)	0,189(3)	IS(mm/s)	-0,041(2)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,37(1)	0,88(1)	Sigma(T)	6,3(4)
	A(%)	23	52		25
14	B(T)	32,89(5)	...	Bmédio(T)	26,9(3)
	IS(mm/s)	-0,009(6)	0,195(2)	IS(mm/s)	-0,17(2)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,31(2)	0,78(1)	Sigma(T)	7,7(3)
	A(%)	12	67		21
35	B(T)	-	...	Bmédio(T)	14,7(2)
	IS(mm/s)	-	0,261(1)	IS(mm/s)	0,227(2)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	0,97(1)	Sigma(T)	3,5(2)
	A(%)	-	85		15
66	B(T)	-	...	Bmédio(T)	12,8(2)
	IS(mm/s)	-	0,168(2)	IS(mm/s)	0,16(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	1,01(2)	Sigma(T)	4,1(2)
	A(%)	-	64		36
382	B(T)	-	...	Bmédio(T)	27,65(8)
	IS(mm/s)	-	0,017(8)	IS(mm/s)	0,008(6)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	0,95(2)	Sigma(T)	4,26(7)
	A(%)	-	25		75

**Tabela 6.7** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Largura de linha ( $\Gamma$ ), Área relativa (A), da liga  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ , medida a 4.2 K.

tempo (h)	Parâmetros	Sítio1	Sítio 2 (singleto)	Parâmetros Gaussianos	Distribuição Hiperfina
08	B(T)	33,64(5)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	22,0(4)
	IS(mm/s)	0,10(1)	0,35(1)	IS(mm/s)	0,17(3)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,32(2)	1,18(4)	Sigma(T)	7,2(4)
	A(%)	17	42	A(%)	41
14	B(T)	33,91(5)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	20,6(3)
	IS(mm/s)	0,11(1)	0,35(1)	IS(mm/s)	0,24(2)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,39(1)	1,33(4)	Sigma(T)	7,3(3)
	A(%)	15	39	A(%)	47
35	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	19,2(1)
	IS(mm/s)	-	0,34(1)	IS(mm/s)	0,22(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	2,18(5)	Sigma(T)	4,6(1)
	A(%)	-	56	A(%)	44
66	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	20,1(2)
	IS(mm/s)	-	0,30(1)	IS(mm/s)	0,24(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	3,0(2)	Sigma(T)	4,8(2)
	A(%)	-	52	A(%)	48
382	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	29,55(7)
	IS(mm/s)	-	0,23(1)	IS(mm/s)	0,09(0)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	1,20(3)	Sigma(T)	4,81(7)
	A(%)	-	27	A(%)	73

A figura 6.22 mostra os espectros, a temperatura ambiente, da série de amostras  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , como função do tempo de moagem. Os parâmetros dos ajustes estão apresentados nas tabelas 6.8.

Para um melhor ajuste desta série foram utilizados dois sextetos, um dubleto e um singleto. A amostra moída por 99 horas só foi possível de ser

ajustada utilizando uma distribuição de campos hiperfinos. Isto provavelmente por que átomos de Fe, provenientes das esferas de moagem, que começaram a contaminar a amostra a partir daí, estão localizados nos contornos de grão.

O pequeno deslocamento quadrupolar, nas amostras moídas por 8 e 24 horas, pode ter sido gerado por vacâncias na subrede de Fe que levam a uma distorção local na estrutura causando um gradiente de campo elétrico [Bogner *et al.* 1998]. Uma outra explicação para o surgimento do dubleto é a presença de uma fase de ferro com três primeiros vizinhos de Fe e cinco não-magnéticos. Isto daria um sítio paramagnético não simétrico, gerando assim, um pequeno gradiente de campo elétrico. Segundo Fadeeva *et al* (1999), um dubleto quadrupolar é característico de uma fase com estrutura A2, formada por moagem, com muitos defeitos.

Nota-se que, enquanto a interação quadrupolar é influenciada pela simetria geométrica ao redor dos átomos de Fe, o deslocamento isomérico depende principalmente, do número e distância dos primeiros vizinhos.

A amostra moída por 243 horas, que tem um alto índice de contaminação, apresenta um dubleto com um deslocamento quadrupolar de 1,71 mm/s e deslocamento isomérico de 1,07 mm/s. Estes resultados são característicos de uma fase de Fe<sup>2+</sup>, proveniente de uma reação de oxidação [Julián *et al* 1999]. A largura de linha de 1,08 mm/s indica a existência de uma distribuição de sítios de Fe<sup>2+</sup>. Isto é compatível com a idéia de que a oxidação possa ocorrer nos contornos de grãos. Este dubleto não aparece, no entanto, quando a medida é feita a 4,2 K (tabela 6.9).

**Tabela 6.8** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ), Largura de linha ( $\Gamma$ ), Área relativa (A) da série de amostras  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , medidos a temperatura ambiente.

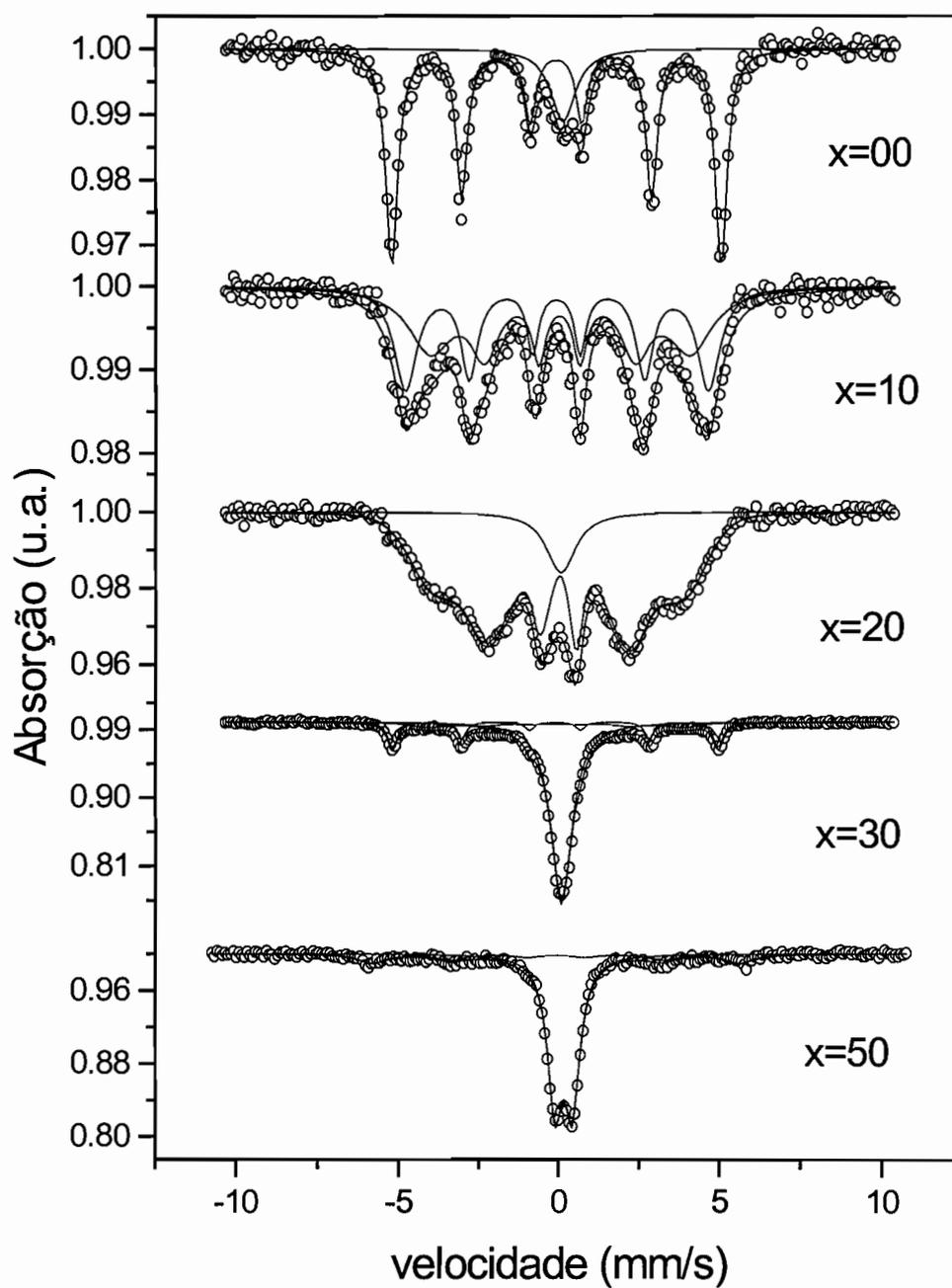
tempo (h)	Parâmetros	Sítio1	Sítio 2	Parâmetros Gaussianos	Distribuição Hiperfina
04	B(T)	32,80(4)	-	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	
	IS(mm/s)	-0,005(1)	0,207(8)	IS(mm/s)	-
	$\Delta$ (mm/s)	-	-	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,40(2)	0,78(2)		
	A(%)	55	45		-
08	B(T)	32,73(6)	-	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	
	IS(mm/s)	-0,036(8)	0,216(1)	IS(mm/s)	-
	$\Delta$ (mm/s)	-	0,48(2)	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,3910(2)	0,50(0)		
	A(%)	15	85		-
24	B(T)	...	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	
	IS(mm/s)	0,27(1)	0,20(2)	IS(mm/s)	-
	$\Delta$ (mm/s)	0,21(5)	0,48(3)	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,4(1)	0,39(4)		
	A(%)	40	60		-
40	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	
	IS(mm/s)	-	0,155(5)	IS(mm/s)	-
	$\Delta$ (mm/s)	-	...	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	-	0,73(2)		
	A(%)	-	100		-
99	B(T)	-	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	23,55(9)
	IS(mm/s)	-	0,029(5)	IS(mm/s)	0,034(7)
	$\Delta$ (mm/s)	-	...	Sigma(T)	5,0(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	-	0,79(2)		
	A(%)	-	28		72
243		<b>Sítio1</b>	<b>Sítio2</b>	<b>Sítio3 (dubleto)</b>	<b>Sítio4 (singleto)</b>
	B(T)	33,0(6)	27,8(3)	...	...
	IS(mm/s)	0,046(8)	0,13(3)	1,12(2)	-0,03(1)
	$\Delta$ (mm/s)	...	...	1,71(3)	...
	$\Gamma$ (mm/s)	0,57(4)	1,5(1)	1,08(4)	0,71(3)
	A(%)	23	34	30	13

**Tabela 6.9** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ), Largura de linha ( $\Gamma$ ), Área relativa (A) da série de amostras  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , medidos a 4,2 K.

Tempo (h)	Parâmetros	Sítio1	Sítio 2	Parâmetros Gaussianos	Distribuição Hiperfina
04	B(T)	34,11(3)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	-
	IS(mm/s)	0,11(1)	0,340(1)	IS(mm/s)	
	$\Delta$ (mm/s)	...	...	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,47(1)	0,91(1)		
	A(%)	58	42	A(%)	
08	B(T)	33,81(6)	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	-
	IS(mm/s)	0,084(7)	0,35(1)	IS(mm/s)	
	$\Delta$ (mm/s)	...	0,52(1)	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,38(2)	0,50(1)		
	A(%)	11	89	A(%)	
24	B(T)	...	...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	-
	IS(mm/s)	0,46(5)	0,31(3)	IS(mm/s)	
	$\Delta$ (mm/s)	0,29(5)	0,43(3)	Sigma(T)	
	$\Gamma$ (mm/s)	0,5(1)	0,65(2)		
	A(%)	77	23	A(%)	
40	B(T)		...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	16,0(5)
	IS(mm/s)		0,304(1)	IS(mm/s)	0,19(3)
	$\Delta$ (mm/s)	-	...	Sigma(T)	8,0(5)
	$\Gamma$ (mm/s)		1,08(5)		
	A(%)	-	40	A(%)	60
99	B(T)		...	$B_{\text{médio}}(\text{T})$	26,2(2)
	IS(mm/s)	-	0,25(1)	IS(mm/s)	0,09(2)
	$\Delta$ (mm/s)		...	Sigma(T)	4,8(2)
	$\Gamma$ (mm/s)		1,00(1)		
	A(%)	-	35	A(%)	65
243		<b>Sítio1</b>	<b>Sítio2</b>	<b>Sítio3</b>	<b>Sítio4</b>
	B(T)	35,7(1)	31,4(4)	23,8(8)	...
	IS(mm/s)	0,17(1)	0,29(4)	0,8(1)	0,297(1)
	$\Delta$ (mm/s)	...	...	...	...
	$\Gamma$ (mm/s)	0,80(1)	0,9(2)	2,0(4)	0,95(5)
A(%)	42	16	25	17	

A figura 6.23 mostra os espectros Mössbauer da liga  $\text{Al}_x\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , em função da concentração de Al ( $x = 0, 10, 20, 30$  e  $50$ ) para amostras submetidas aos mesmos parâmetros, com tempo de moagem de 12 horas. Nas amostras com  $x=0, 30$  e  $50$ , este tempo de moagem ainda não foi suficiente para a completa formação da liga, que acontece quando o sexteto do ferro metálico ( $B \sim 33\text{T}$ ) desaparece completamente. Os parâmetros Mössbauer estão na tabela 6.10.

A tabela mostra que a proporção da área espectral da fase paramagnética (sítio 3) aumenta com o aumento da concentração de Al, com exceção da amostra com  $x=10$ , cujo melhor ajuste não apresentou sítios paramagnéticos. A amostra moída sem a presença de alumínio ( $x=0$ ), mostra um singlete paramagnético, com deslocamento isomérico de  $0,22$  mm/s, correspondente ao sítio do Fe com oito vizinhos não magnéticos. Isto prova que o Si e/ou B também incorporam à matriz do Fe com a moagem, tanto quanto o alumínio.



**Figura 6.23** - Espectros Mössbauer da liga  $\text{Al}_x\text{Fe}_{78-x}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ , em função da concentração de Al ( $x = 0, 10, 20, 30$  e  $50\%$ ) para amostras submetidas aos mesmos parâmetros de moagem, moídas por 12 horas.

**Tabela 6.10** - Parâmetros Mössbauer da liga  $Al_xFe_{78-x}Si_9B_{13}$ , em função da concentração de Al ( $x = 0, 10, 20, 30$  e  $50$ ) para amostras submetidas aos mesmos parâmetros de moagem, moídas por 12 horas.

concentração Al (%)	parâmetros	Sítio1	Sítio 2	Sítio3 (P)
00	B(T)	32,98 (2)	-	...
	IS(mm/s)	-0,005 (3)	-	0,223 (2)
	$\Delta$ (mm/s)	...	-	...
	$\Gamma$ (mm/s)	0,45 (1)	-	0,99 (7)
	A(%)	85	-	15
10	B(T)	30,4 (1)	26,2 (6)	-
	IS(mm/s)	0,019 (1)	0,12(2)	-
	$\Delta$ (mm/s)	...	...	-
	$\Gamma$ (mm/s)	0,9 (1)	1,7 (2)	-
	A(%)	45	55	-
20	B(T)	22,33 (9)*	-	...
	IS(mm/s)	0,103 (6)	-	0,17 (2)
	$\Delta$ (mm/s)	...	-	...
	$\Gamma$ (mm/s)	**	-	1,8 (1)
	A(%)	81	-	19
30	B(T)	32,77 (2)	25,8 (3)	...
	IS(mm/s)	-0,018 (0)	-0,035 (4)	0,205 (1)
	$\Delta$ (mm/s)	-	-	...
	$\Gamma$ (mm/s)	0,38 (1)	1,46	0,82 (0)
	A(%)	18	14	68
50	B(T)	32,21 (20)	-	...
	IS(mm/s)	-0,006 (30)	-	0,350 (2)
	$\Delta$ (mm/s)	-	-	0,49 (0)
	$\Gamma$ (mm/s)	1,02(9)	-	0,51 (1)
	A(%)	21	-	79

\* Campo Médio da Distribuição

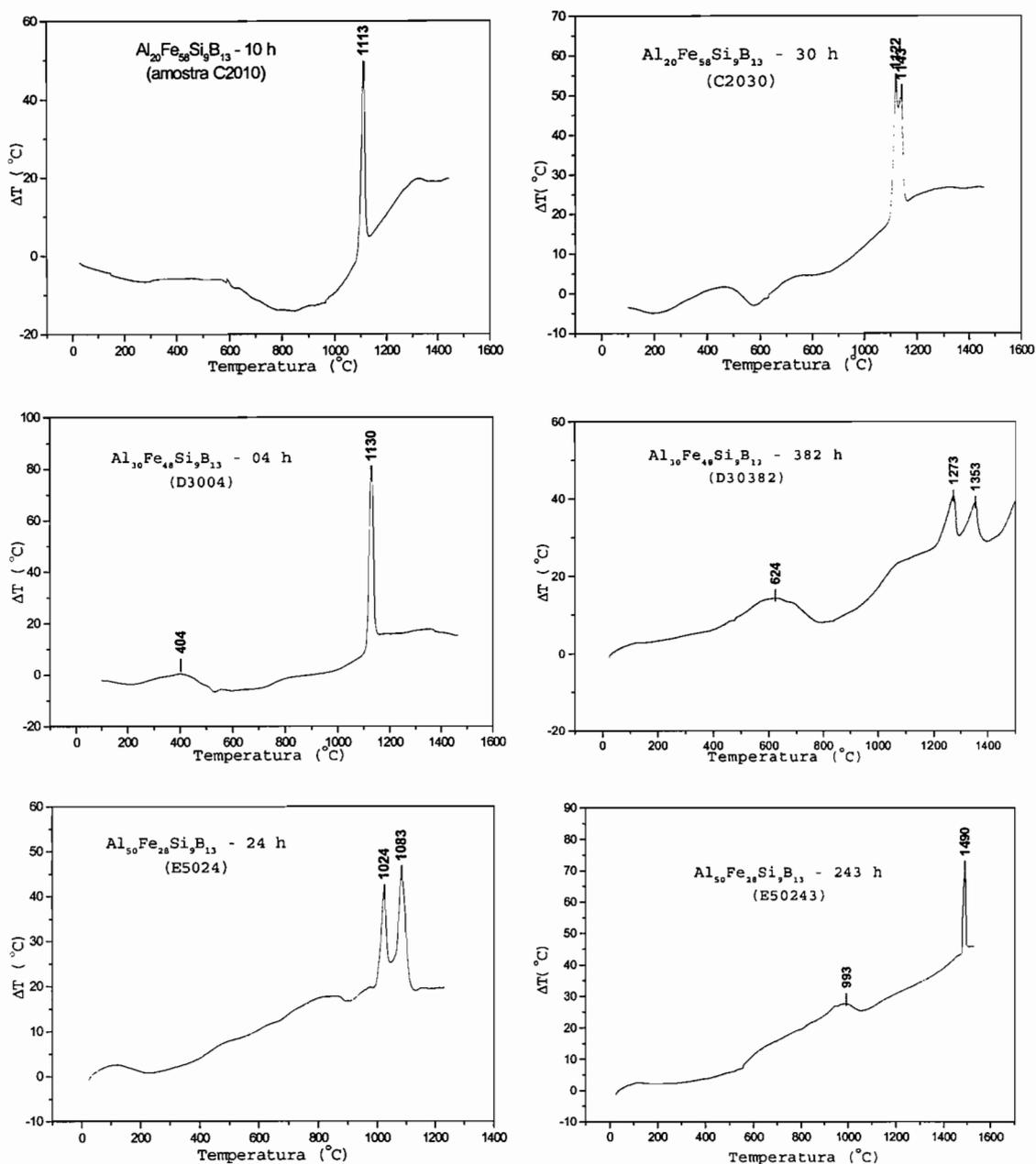
\*\* Sigma 6,0 (1) T.

## 6.5 ANÁLISES TÉRMICAS

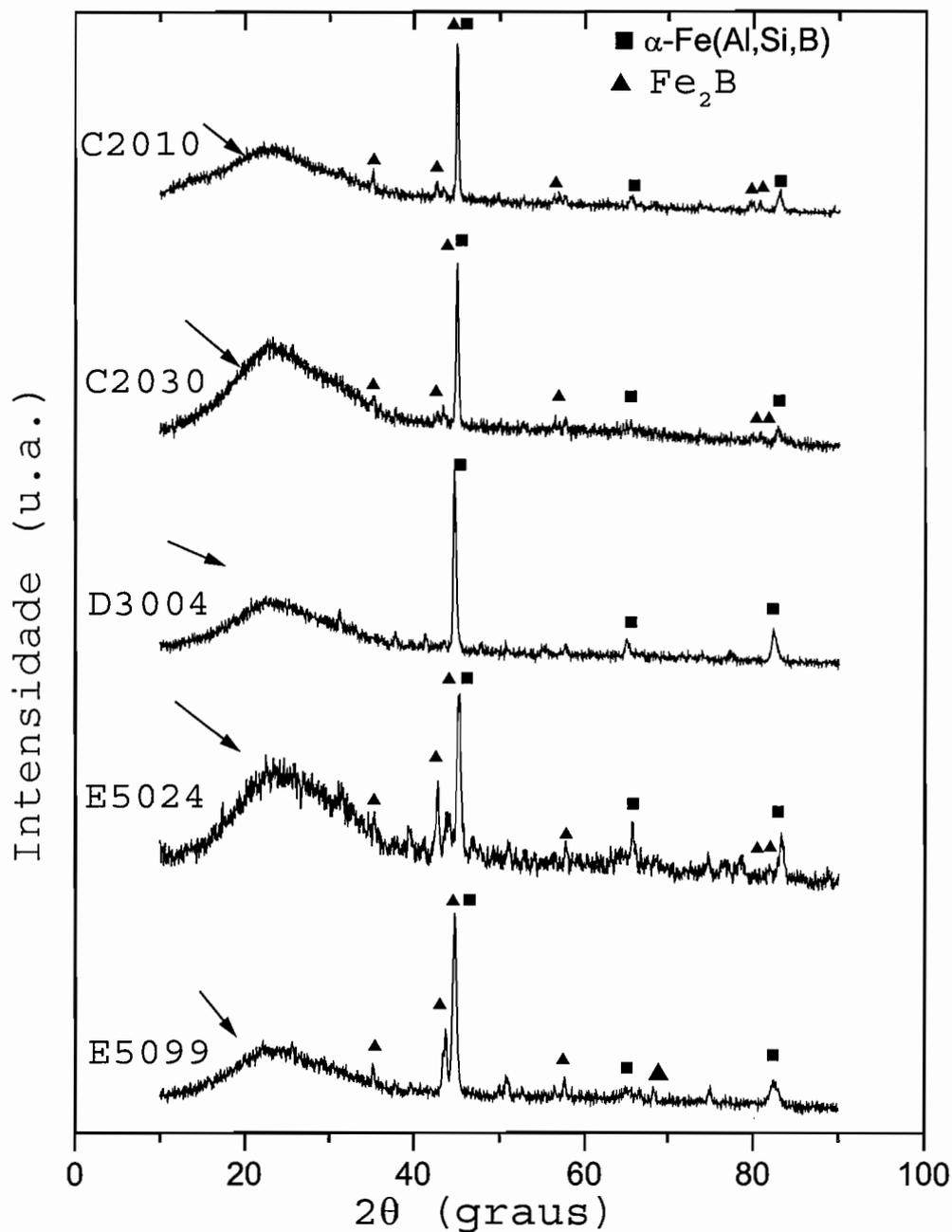
A figura 6.24 apresenta algumas das curvas de análise térmica diferencial (DTA) das ligas produzidas por mecanossíntese, que são úteis na verificação da estabilidade térmica das amostras e também na determinação da precipitação de possíveis compostos com o aquecimento. Apenas as curvas das amostras com duas horas de moagem apresentaram um fraco pico relativo a fusão de Al ( $660^{\circ}\text{C}$ ). Isto indica que não há presença de Al não ligado nas amostras com mais de quatro horas de moagem.

Na maioria das amostras submetidas a DTA são observados dois sinais exotérmicos largos a baixas temperaturas e outros picos exotérmicos intensos e agudos a altas temperaturas. Com o aumento do tempo de moagem, a intensidade dos picos exotérmicos agudos diminui, aparecem em temperaturas maiores e ocorre o surgimento de outro pico a temperaturas mais altas. Foi observado também que o aumento da concentração de alumínio eleva a temperatura do pico mais intenso. Na curva da amostra E50243 (figura 6.24) o segundo pico está além da temperatura máxima experimental.

Na tentativa de caracterizar os picos de DTA, foram realizadas medidas de difração de raios-X das amostras, após serem submetidas ao DTA. Alguns resultados são apresentados na figura 6.25.



**Figura 6.24** – Análise Térmica Diferencial (DTA) de algumas amostras produzidas por mecanossíntese. A taxa de aquecimento é de 10 K/min.



**Figura 6. 25** – Difratoogramas de Raios-X das ligas  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 10 (amostra C2010) e 30 horas (C2030),  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 4 h (D3004) e  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 24 (E5024) e 99 h (E5099) após serem submetidas a DTA. O alargamento da linha de base a baixos ângulos (indicado com setas) é referente ao sinal do suporte de vidro dos pós.

Os picos de difração da figura 6.25 foram indexados comparando-os aos encontrados nos arquivos de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Na figura estão indicados os picos referentes ao  $\alpha$ -Fe bcc e ao composto  $\text{Fe}_2\text{B}$  tetragonal, que tem seus picos mais intensos em  $2\theta = 45,1^\circ; 56,4^\circ; 42,6^\circ; 35,0^\circ; 79,8^\circ; 80,7^\circ$ .

Os compostos  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ( $2\theta = 45,2^\circ; 83,2^\circ; 65,7^\circ$ ),  $\text{Fe}_3\text{Al}$  ( $2\theta = 44,2^\circ; 81,3^\circ; 64,3^\circ$ ),  $\text{Al}_{0,3}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,7}$  ( $2\theta = 44,8^\circ; 65,5^\circ; 82,5^\circ$ ), têm seus picos de difração bastante próximos aos identificados na figura como  $\alpha$ -Fe(Al,SiB) ( $2\theta = 45,0^\circ; 83,2^\circ; 65,4^\circ$ ). Sendo assim, eles também poderiam ser associados aos picos de difração da figura 6.25. Outros compostos prováveis seriam:  $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$  ( $2\theta = 43,8^\circ; 43,9^\circ; 42,7^\circ; 42^\circ$ ), e  $\text{FeAl}_2$  ( $2\theta = 43,5^\circ; 43,0^\circ; 42,8^\circ; 44^\circ$ ). Estes, tendo comportamento paramagnético a temperatura ambiente, podem estar presentes principalmente nas amostras E5024 e E5099, cuja espectroscopia Mössbauer, tirada após DTA (não apresentada aqui), mostrou apenas sítios paramagnéticos. Ainda é possível de se ter óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $2\theta = 43,3^\circ; 57,5^\circ; 35,2^\circ$  e  $68,2^\circ$ ) e óxido de ferro ( $2\theta = 33,0^\circ; 55,3^\circ; 65,9^\circ$ ), que são resultados da reação do Al e Fe, respectivamente, com o O contaminante, a altas temperaturas.

Então, baseado nos resultados de difração da figura 6.25, pode-se interpretar os vários picos das curvas de DTA (figura 6.24) da seguinte forma:

O primeiro pico, em torno de  $100^\circ\text{C}$  para todas as amostras submetidas a DTA, é típico de um processo de relaxação estrutural, que reduz as tensões internas. Os picos exotérmicos alargados localizados entre as temperaturas de  $400$  e  $600^\circ\text{C}$  para as amostras C2010, C2030, D3004, D3035 e D30382, podem ser considerados como sendo associados à

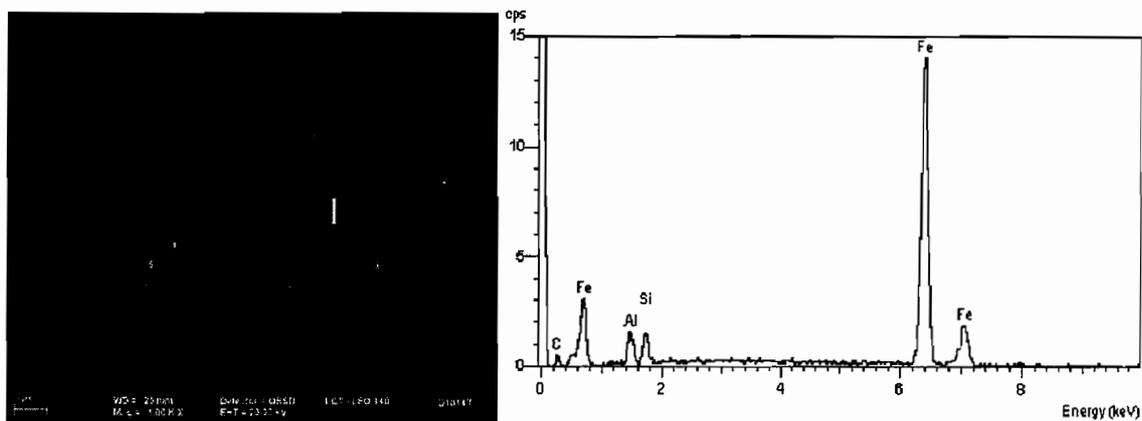
formação térmica da solução sólida Fe(Al,Si,B) com estrutura bcc e ao ordenamento dos elementos na precipitação dos compostos indicados na figura 6.25 e no texto. Nas curvas das amostras E5024 e E 50243, com maior concentração de alumínio, estes picos aparecerem numa temperatura maior, por volta de 900°C.

Os picos exotérmicos intensos e agudos, que aparecem em altas temperaturas (>1000°C) foram atribuídos aos efeitos térmicos da fusão dos compostos precipitados citados acima.

### **6.5.1 Efeitos do Tratamento Térmico**

A figura 6.26 mostra a imagem de microscopia e a análise EDS de um ponto da liga  $Al_{10}Fe_{68}Si_9B_{13}$  moída por 14 horas, tratada a 800°C por 2 horas. Outros pontos apresentaram espectro semelhante mostrando uma certa homogeneidade na distribuição dos elementos.

As imagens MEV mostram que um tratamento térmico a 800° C por 2 h é pouco para uniformizar a distribuição de tamanho de partícula.



**Figura 6.26** - Imagem MEV (à esquerda) de uma partícula da liga  $\text{Al}_{10}\text{Fe}_{68}\text{Si}_9\text{B}_{13}$  moída por 14 horas, tratada à temperatura de  $800^\circ\text{C}$  por 2 h (amostra B1014t). O espectro EDS (à direita) é referente ao ponto 1 marcado na imagem.

A figura 6.27 mostra a difração de raios-X de algumas amostras submetidas a tratamento térmico e a figura 6.28 mostra os espectros Mössbauer, a temperatura ambiente, destas amostras. Nota-se que tanto os DTA's quanto os tratamentos térmicos não provocaram segregação dos elementos individuais iniciais, ou seja, os difratogramas de raios-X não acusaram ângulos de difração correspondentes ao Al, Si ou B puros.

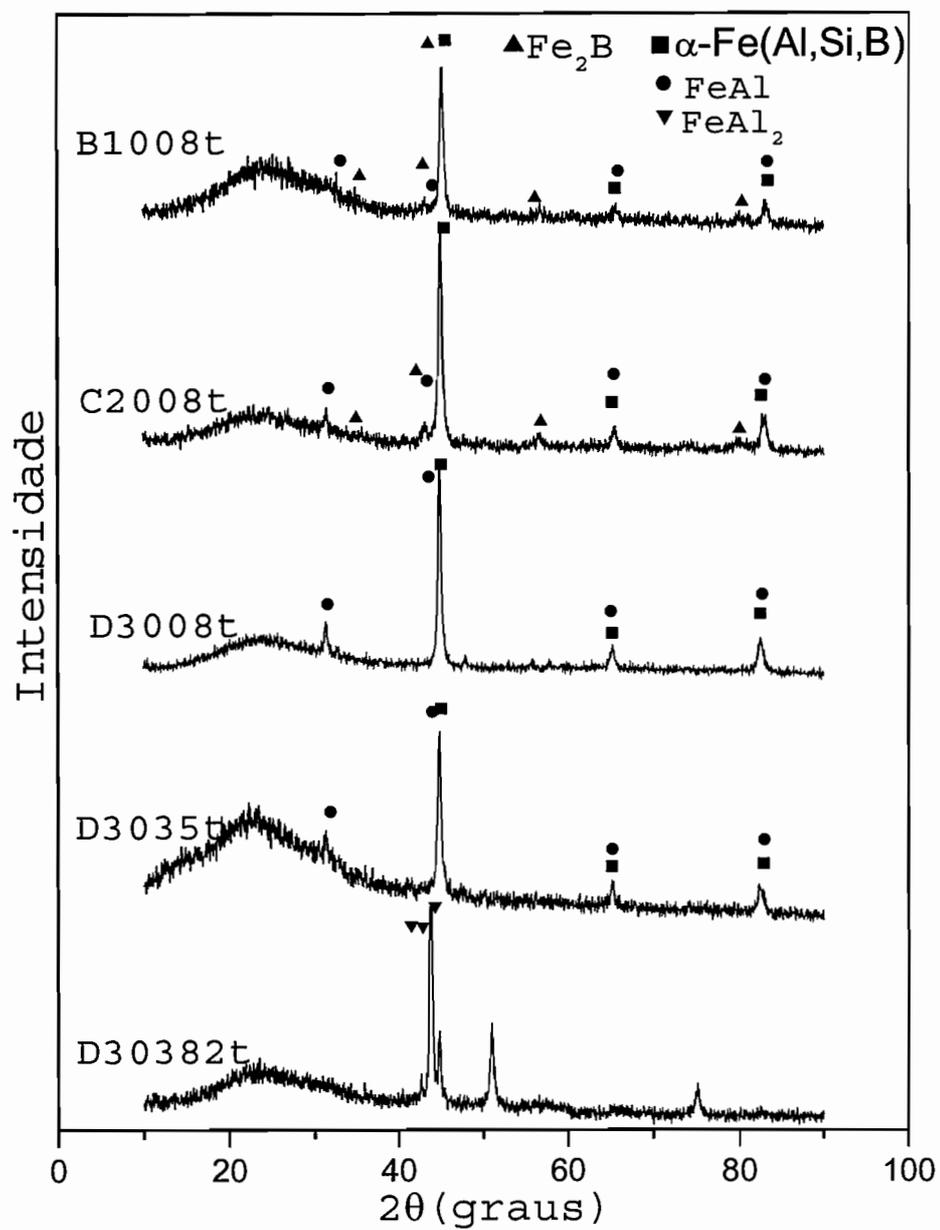


Figura 6.27 – Difração de raios-X das amostras após tratamento térmico de 800°C por 2 horas.

Observa-se, comparando a posição do pico de difração mais intenso das amostras tratadas com as não-tratadas, que todas sofreram redução no parâmetro de rede.

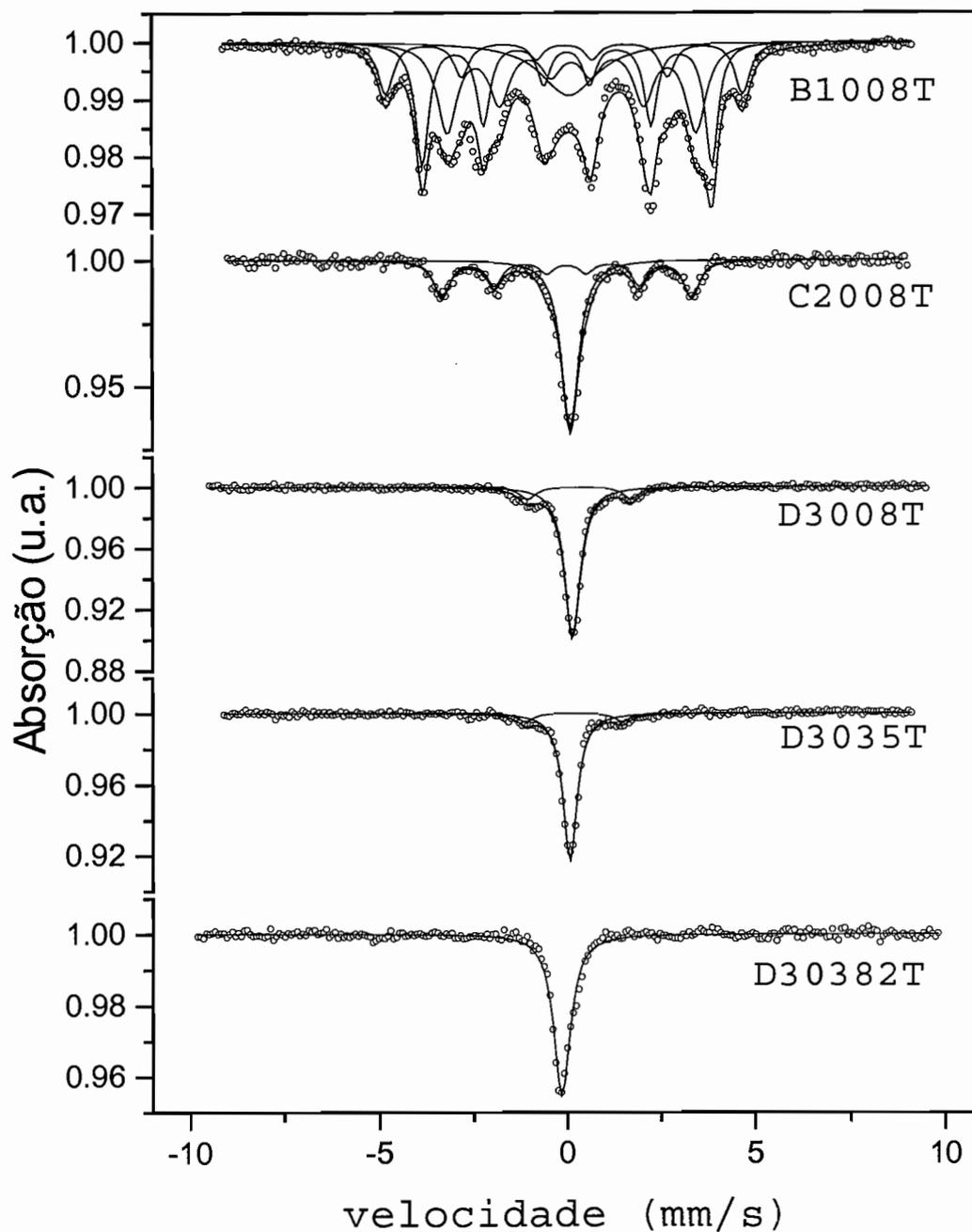
O estreitamento das linhas de difração indica que o tratamento térmico provocou uma diminuição das tensões internas, um aumento no tamanho dos cristalinos e uma recristalização da amostra. A amostra D30382t possui ângulos de difração, em posições diferentes das demais. Estes picos não puderam ser identificados completamente. Nesta amostra, com mais tempo de moagem, o tratamento térmico provocou uma completa reestruturação dos elementos, saindo da fase  $\alpha$ -bcc. Os compostos  $\text{FeAl}_2$  ( $2\theta = 43,5^\circ; 43,0^\circ; 42,8^\circ; 44^\circ$ ) e  $\text{FeAl}$  ( $2\theta = 44,4^\circ; 81,5^\circ; 30,9^\circ; 64,2^\circ$ ), indexados na figura, foram identificados na comparação dos picos mais intensos, com os arquivos do JCPDS.

A figura 6.28 mostra os espectros Mössbauer de algumas amostras submetidas a tratamento térmico. Os parâmetros estão na tabela 6.11. Vê-se através dos espectros que o tratamento térmico, com exceção da amostra B1008t, provocou a perda do acoplamento magnético.

As amostras B1008t, B1014t\*, C2008t, D3008t e D3035t apresentam a fase  $\text{FeAl}$  representada por um singleto paramagnético ( $IS \sim 0,2$  mm/s). As amostras D3008t e D3035t apresentaram um dubleto de baixa intensidade, com 13% e 15% de área relativa, respectivamente, com desdobramento quadrupolar de  $\sim 3$  mm/s. Isto indica que algum óxido ( $\text{Fe}^{3+}$ ) foi formado durante o tratamento térmico. Esta oxidação não foi percebida na difração, provavelmente por causa de sua baixa concentração.

---

\* Espectro Mössbauer não apresentado



**Figura 6.28** – Espectros Mössbauer das amostras submetidas a tratamento térmico de 800°C por 2 horas.

**Tabela 6.11** – Campo Hiperfino (B), Deslocamento isomérico (IS), Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ), Área relativa (A) referentes aos espectros da figura 6.28.

<b>amostra</b>	<b>parâmetros</b>	<b>Sítio1</b>	<b>Sítio2</b>	<b>Sítio3</b>	<b>Sítio4</b>
B1008t	B(T)	29,4(4)	23,9(2)	20,5(4)	...
	IS(mm/s)	0,050(6)	0,116(6)	0,234(4)	0,18(5)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,48 (2)	0,42(1)	0,64 (2)	1,85(7)
	A(%)	16	33	36	15
B1014t	B(T)	31,01(9)	23,68(4)	19,83(8)	...
	IS(mm/s)	0,05(1)	0,108(1)	0,22(1)	0,24(1)
	$\Gamma$ (mm/s)	0,55(4)	0,57(2)	0,43(4)	0,65(3)
	A(%)	19	54	16	12
<b>amostras</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Sítio1</b>	<b>Sítio 2</b>		
C2008t	B(T)	22,49(7)	...		
	IS(mm/s)	0,10(1)	0,202(4)		
	$\Delta$ (mm/s)	...	...		
	$\Gamma$ (mm/s)	0,54(3)	0,60(1)		
	A(%)	45	55		
D3008t	B(T)	...	...		
	IS(mm/s)	0,46(1)	0,264(0)		
	$\Delta$ (mm/s)	3,01(3)	...		
	$\Gamma$ (mm/s)	0,60(4)	0,55(1)		
	A(%)	15	85		
D3035t	B(T)	...	...		
	IS(mm/s)	0,309(30)	0,197(2)		
	$\Delta$ (mm/s)	3,04(6)	...		
	$\Gamma$ (mm/s)	0,63(10)	0,53(1)		
	A(%)	13	87		
D30382t	B(T)	...	...		
	IS(mm/s)	-	-0,030(3)		
	$\Delta$ (mm/s)	-	...		
	$\Gamma$ (mm/s)	-	0,53(1)		
	A(%)	-	100		

Os parâmetros das amostras B1008t e B1014t podem ser comparados com os apresentados na literatura, para fitas amorfas submetidas a tratamento térmico, que são mostrados na tabela 6.12.

O sítio 1, nas amostras B1008t e B1014t, pode ser relacionado a uma fase  $\alpha$ -Fe com átomos não magnéticos incorporados. O sítio 2 se compara a uma fase  $\text{Fe}_2\text{B}$ , e o sítio 3 coincide com a fase t- $\text{Fe}_2(\text{SiB})$ , com estrutura tetragonal, que aparece no estudo de Kopcewicz (1992).

**Tabela 6.12** – Campo Hiperfino e Deslocamento Isomérico da espectroscopia Mössbauer, à temperatura ambiente, de fitas amorfas submetidas a tratamento térmico. O tratamento térmico provocou a cristalização das fitas nas fases indicadas.

Material estudado	Campo Hiperfino (T)	Deslocamento isomérico (mm/s)	fase	Referência
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$	32,2	0,07	$\alpha$ -Fe	[Marquina <i>et al.</i> 2000]
	28,6	0,10	$\text{Fe}_3\text{Si}$	
	23,7	0,13	$\text{Fe}_2\text{B}$	
$\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$	33,1	0,00	$\alpha$ -Fe	[Sorescu <i>et al.</i> 1992]
	23,2	0,12	$\text{Fe}_2\text{B}$	
	30,4	0,05	Fe-Si	
	28,3	0,10	$\text{Fe}_3\text{B}$	
$\text{Fe}_{77,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$	31,8	0,09	$\alpha$ -Fe(Si)	[Kopcewicz <i>et al.</i> 1992]
	28,2	0,15	o- $\text{Fe}_3(\text{SiB})$	
	24,7	0,18	o- $\text{Fe}_3(\text{SiB})$	
	22,7	0,16	t- $\text{Fe}_2(\text{SiB})$	
	19,9	0,20	t- $\text{Fe}_2(\text{SiB})$	

Portanto, o tratamento térmico nas amostras moídas provoca praticamente os mesmos efeitos que os sofridos por fitas amorfas encontradas na literatura.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões sobre os estudos da liga Al-Fe-Si-B produzida por mecanossíntese. São feitas, também, algumas recomendações para trabalhos futuros.

#### 7.1 CONCLUSÕES FINAIS

As amostras  $Al_xFe_{78-x}Si_9B_{13}$  foram produzidas utilizando um moinho planetário de alta energia, a partir dos pós individuais, com concentrações iniciais de  $x=0, 10, 20, 30$  e  $50$  e com diferentes tempos de moagem.

A moagem produziu amostras com uma grande faixa de tamanhos de partículas, na forma de agregados policristalinos irregulares com uma grande quantidade de contaminantes, principalmente pelas esferas de moagem, para as amostras moídas por mais de 100 horas.

Medidas de difração de raios-X mostraram que, com a moagem, apenas os picos coincidentes ao  $\alpha$ -Fe são visíveis indicando que uma solução desordenada com estrutura bcc foi formada. A intensidade destas linhas de difração diminui com o aumento do tempo de moagem enquanto a largura a meia altura aumenta. Este alargamento é devido à diminuição do tamanho de grão, ao aumento das tensões internas e à perda de cristalinidade provocados pela moagem.

Ocorreu uma redução do parâmetro de rede nas amostras submetidas a tratamento térmico e um aniquilamento da fase ferromagnética, na maioria das amostras. O tratamento térmico provocou diminuição das tensões internas e um aumento no tamanho de grão, além da formação de outros compostos como  $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{B}$  e a fase  $t\text{-Fe}_2(\text{SiB})$ . Porém, uma porcentagem da fase  $\alpha\text{-Fe}(\text{Al},\text{Si},\text{B})$  ainda se mantém presente indicando estabilidade na liga formada por moagem.

As medidas magnéticas mostraram que o tempo de moagem diminui a magnetização de saturação, por causa da incorporação de átomos não-magnéticos na vizinhança do Fe, e que a mecanossíntese gera um material magnético mole. O comportamento predominantemente ferrimagnético das amostras é resultado da competição entre as fases magnéticas e não magnéticas, e da grande distribuição de tamanho de partículas produzidas pela moagem denunciando, inclusive, algumas superparamagnéticas.

Os resultados obtidos pela espectroscopia Mössbauer mostraram uma mistura gradual dos elementos durante a moagem, justificada pelo aparecimento de fases paramagnéticas e fases ferromagnéticas, com campo hiperfino inferior ao Fe-alfa. Estas fases são determinadas por diferentes configurações de primeiros vizinhos do Fe. A composição de 30% e 50% de Al, apresentaram maior área relativa de fases paramagnéticas nas amostras completamente moídas. O singlete paramagnético ( $IS \sim 0,2 \text{ mm/s}$ ) foi atribuído à liga Fe-Al num ambiente de Fe com oito primeiros vizinhos de Al. Se comparadas amostras com mesmo tempo de moagem e diferentes concentrações de alumínio observa-se que um aumento da proporção de Al de  $x=10$  para  $x=20$  aumenta o grau de desordem; e quando se aumenta para  $x=30$ , o campo hiperfino médio diminui.

Todos os resultados levaram à conclusão de que a mistura dos elementos Al-Fe-Si-B formou uma liga com estrutura nanocristalina BCC de dois diferentes tipos:

A fase paramagnética possui micro-estrutura do tipo B2 onde o átomo de Fe possui oito primeiros vizinhos não-magnéticos, distribuídos aleatoriamente entre Al, Si e B.

A fase ferromagnética possui micro-estrutura do tipo DO<sub>3</sub> que tem dois ambientes de vizinhança de Fe. No primeiro o átomo de Fe é circundado por oito primeiros vizinhos de Fe e seis segundos vizinhos não magnéticos. O segundo ambiente possui como primeiros vizinhos quatro átomos de Fe e quatro átomos não magnéticos e seis segundos vizinhos não magnéticos.

## 7.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho são apresentadas algumas sugestões para estudos adicionais das ligas Al-Fe-Si-B:

- Produzir amostras por outros métodos, como *melt-spinning*, por exemplo, para estudos comparativos.
- Fazer análise química na tentativa de determinar a composição exata da liga e dos contaminantes.
- Fazer medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão na tentativa de observar os contornos de grão.
- Fazer um diagrama de fases, que neste caso seria muito complexo por causa do elevado número de componentes.

- Calcular o nível de contaminação a fim de identificar sua influência exata nas propriedades finais.

- Realizar medidas de magnetoresistividade já que o sistema parece favorecer a magnetoresistividade gigante por causa da existência de entidades ferromagnéticas não conectadas.

- Fazer um modelo que trata da distribuição de campo hiperfino de acordo com o número de primeiros e segundos vizinhos Al, Si, B do átomo de Fe.

- Realizar medidas de Ressonância Ferromagnética (RFM) que poderiam ser utilizadas, por exemplo, no cálculo da distribuição de tamanho das partículas magnéticas [Biasi e Folly 2002], e no estudo da cristalização através do tratamento térmico [Biasi e Grillo 2000] e [Santos *et al* 2002]. A RFM também seria útil em cálculos de anisotropia magnética.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMILS, X. *et al.* "Microstructure and Hardness of a Nanostructured Fe-40Al at% Alloy". *NanoStructured Materials*, vol.12, p.801-806, 1999.
- ARROT, A. "Production of Magnetically Soft Materials by Mechanical Alloying". *NanoStructured Materials*, vol.12, p.1135-1140, 1999.
- BALOGH, J. *et al.* "Mössbauer Study of the Interface of Iron Nanocrystallites". *Physical Review B*, vol.61, n.6, p.4109-4116, 2000-II.
- BERKOWITZ, A.E.; KNELLER, E.; ed. "Magnetism and Metallurgy", vol. 2, Academic Press, New York, 1969.
- BESSAIS, L.; Djega-MARIADASSOU, C.; GRENÈCHE, J.M. "Mössbauer Spectra and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed  $\text{SmFe}_{11-x}\text{Co}_x\text{Ti}$ ". *JMMM*, vol. 226-230, p.1564-1566, 2001.
- BIASI, R. S. de; FOLLY, W. S. D. "Use of Ferromagnetic Resonance to Determine the Size Distribution of Magnetic Particles". *Physica B*, vol. 321, p. 117-119, 2002.
- BIASI, R. S. de; GRILLO, M.L.N. "FMR Study of Crystallization in the Amorphous Alloy  $\text{Co}_{65}\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{Si}_{15}\text{B}_{14}$  (Metglas 2714A)". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 296, p. 191-192, 2000.
- BOGNER, J. *et al.* "Magnetic Order and Defect Estructure of  $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$  Alloys Around  $x=0.5$ : An Experimental and Theoretical Study". *Physical Review B*, vol.58, n.22, p.14922-14933, 1998.
- BONETTI, E.; Del BIANCO, L.; PASQUINI, L.; SAMPAOLESI, E. "Thermal Evolution of Ball Milled Nanocrystalline Iron". *NanoStructured Materials*, vol.12, p.685-688, 1999.

- BONETTI, E.; Del BIANCO, L.; SIGNORETTI, S.; TIBERTO, P.  
“Synthesis by Ball Milling and Characterization of Nanocrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}/\text{Fe}_0\text{O}_4$  Composite System”. *Journal of Applied Physics*, vol.89, n.3, p.1806-1815, 2001.
- BÖRNER, I.; ECKERT, J. “Nanostructure Formation and Steady-State Grain Size of Ball-Milled Iron Powders”. *Materials Science and Engineering*, vol. A226-228, p.541-545, 1997.
- BURZYNSKA-SZYSZKO, M; FADEEVA, V.I.; MATYJA, H.  
“Formation of Ternary Intermetallic Fase by Mechanical Alloying of Al-Fe-Ge”. *Materials Science Forum*, vol.235-238, p.97-102, 1997.
- CHEN, Chih-Wen; “Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials”. Dover Publications, inc. New York, 1986.
- CHIRIAC, H.; MOGA, A.E.; URSE, M.; NECULA, F. “Structural and Magnetic Investigation of Mechanically Alloyed  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{3,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_9\text{Si}_{13,5}$  Powders”. *NanoStrutured Materials*, vol.12, p.495-498, 1999.
- CULLITY, B.D., “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- CULLITY, B.D.; “Introduction to Magnetic Materials”, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1972.
- De JESUS, D. R.; PARTITI, C.S.M. “Mössbauer Study of the Phase Distribution of  $\text{Fe}_{78-x}\text{Al}_x\text{Si}_9\text{B}_{13}$  Powder”. *JMMM*, vol. 226-230, p. 1527-1529, 2001.
- DING, J.; *et al.* “Structural Evolution of  $\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  During Mechanical Milling”. *JMMM*, vols.177-178, p.933-934, 1998.
- DORMANN, J.L.; FIORANI, D.; TRONC, E.; “Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems”. In: PRIGOGINE, I.; ed. “Advances in Chemical Physics”, John Wiley & Sons, Inc., vol. XCVIII, p.283-

494. New York, 1997.
- EELMAN, D.A.; DAHN, J.R.; MacKAY, G.R.; DUNLAP, R.A. "An Investigation of Mechanically Alloyed Fe-Al". *Journal of Alloys and Compounds*, vol.266, p.234-240, 1998.
- FADEEVA, V.I.; *et al.* "Nanocrystalline BCC Solid Solutions of Al-Fe-V System Prepared by Mechanical Alloying". *NanoStructured Materials*, vol.12, p.625-628, 1999.
- FLEWITT, P.E.J; WILD, R.K.; "Physical Methods for Materials Characterisation", Institute of Physics Publishing, London, 1994.
- GENG, Dian-Yu; *et al.* "Nano-composite  $\text{SmFe}_7\text{C}_x/\alpha\text{-Fe}$  Permanent Magnet". *JMMM*, vol.224, p.33-38, 2001.
- GIRI, A.K. *et al.* "Mechanically Ground  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ : A Soft Magnetic Material in Powdered Form". *J. Appl. Phys.*, vol.79(8), p.5479-5481, 1996.
- GIRI, L. *et al.* "Soft Magnetic Properties of Fe-B Prepared by Mechanical Alloying". *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol.33, nos. 10/11, p.1725-1730, 1995.
- GÓMEZ, J.A. *et al.* "Magnetic and Magnetotransport Properties of Nanocrystalline  $\text{Ag}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}$  and  $\text{Ag}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}$  Alloys Prepared by Mechanical Alloying". *JMMM*, vol.223, p.112-118, 2001.
- GROGNET, S. *et al.* "Structural, thermomagnetic and magnetostrictive properties of nanocrystallized Fe-Cu-(Nb)-Si-B-(N) ribbons". *Journal of Alloys and Compounds*, vol.282, p.236-242, 1999.
- HARADA, T.; KUJI, T. "Synthesis of Amorphous  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  Alloy Powders by Mechanical Alloying". *Journal of Alloys and Compounds*, vol.232, p.238-243, 1996.
- HU, X. *et al.* "Changes of Structure and Magnetic Properties for a Mixture of  $\alpha\text{-Fe}$  and  $\text{Fe}_3\text{N}$  Powders During Mechanical Alloying

- Process". JMMM, vol.174, p.316-320, 1997.
- HUANG, B.; JIANG, H.G.; PEREZ, R.J.; NUTT, S.R. e LAVERNIA, E.J. "The Effect of Ni on the Cryogenic Attritor Milling of Metglas Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub>". NanoStructured Materials, vol.11, No.8, p.1009–1016, 1999.
- HUFFMAN, G.P.; FISHER, R. "Mössbauer Studies of Ordered and Cold-Worked Fe-Al Alloys Containing 30 to 50 at. % Aluminum". Journal of Applied Physics, vol.38, n.2, p.735-742, 1967.
- JARTYCH, E. *et al.* "Mössbauer and X-ray Diffraction Studies of Mechanically alloyed Fe-Al". Hyperfine Interactions, vol.99, p.389-399, 1996.
- JARTYCH, E. *et al.* "X-ray Diffraction, Magnetization and Mössbauer Studies of Nanocrystalline Fe-Ni Alloys Prepared by Low- and High-energy Ball Milling". JMMM, vol.208, p.221-230, 2000.
- JILES, David; "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Chapman & Hall, London, 1991.
- JULIÁN, C. de; *et al.* "Mössbauer Analysis of the Phase Distribution Presente in Nanoparticulate Fe/SiO<sub>2</sub> Samples". JMMM, vol.203, p.175-177, 1999.
- KALOSHKIN, S.D. "Nanocrystallisation of Fe-based Amorphous Alloys". Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, vol.1, p.119-124, 1999.
- KALOSHKIN, S.D. "Thermodynamic Description of the Phase Transformation Mechanism During Mechanical Alloying Process". Materials Science Forum, vols.343-346, p.591-596, 2000.
- KANO, J. e SAITO, F. "Correlation of Powders Characteristics of Talc During Planetary Ball Milling with the Impact Energy of the Balls Simulated by the Particle Element Method". Powder Technology,

- vol.98, p.166-170, 1998.
- KITTEL, C. "Introduction to Solid State Physics". John Wiley & Sons Inc. 1996.
- KOLLÁR, P. *et al.* "The Structure and Magnetic Properties of a Powder FeCuNbSiB Material". JMMM, vol. 215-216, p.560-562, 2000.
- KOPCEWICZ, M.; JACKIEWICZ, E. e KULIK, T. "Mössbauer Study of the Structure and Stability of Amorphous  $\text{Fe}_{77,5-x-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$  Alloys". JMMM, vol. 117, p. 219-224, 1992.
- LEMOINE, C.; FNIDIKI, A.; LEMARCHAND, D.; TEILLET, J. "Mössbauer and TEM Study of Fe-Cr Powders Elaborated by Mechanical Alloying", vol.203, p.184-186, 1999.
- LISBOA, R.D.S. *et al.* "Phase Evolution and Microstructure Characterization of High-Energy Ball Milled Al-Si-Fe-Ni Alloys". Materials Science Forum, vols.386-388, p.59-64, 2002.
- MARQUINA, V. *et al.* "Temperature Evolution of the Internal Magnetic Hyperfine Field of Metglas: Amorphous and Crystallized Phases". JMMM, vol.221, p.327-337, 2000.
- MARTÍNEZ, B. *et al.* "Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles". Physical Review Letters, vol.80, n.1, p.181-184, 1998.
- MORUP, S. "Mössbauer Effect in Small Particles". Hyperfine Interactions, vol. 60, p. 959-974, 1990.
- MÖSSBAUER, R.L. "The discovery of the Mössbauer Effect". Hyperfine Interactions, vol. 126, p.1-12, 2000.
- OK, H.N. e MORRISH, A.H. "Amorphous-to-Crystalline Transformation of  $\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{Si}_6$ ", Physical Review B, vol. 22, n.7, p.3471-3480, 1980a.
- OK, H.N. e MORRISH, A.H. "Mössbauer Study of Amorphous

- $\text{Fe}_{82}\text{B}_{12}\text{Si}_6$ ”, Physical Review B, vol. 22, n.9, p.4215-4222, 1980b.
- OLESZAK, D. e SHINGU, P.H. “Nanocrystalline Metals Prepared by Low Energy Ball Milling”. J. Appl. Phys., vol.79(6), p.2975-2980, 1996.
- PEKALA, M. e OLESZAK, D. “Magnetic Properties and Structure of Mechanically Synthesized  $\text{Fe}_{25}\text{Al}_{75}$  alloys”. JMMM, vols.157-158, p.231-232, 1996.
- PEREZ, R.J. *et al.* “Synthesis of Nanocrystalline Fe-B-Si Powders”. NanoStructured Materials, vol.7, nos 1/2, p.47-56, 1996.
- RADO, George T.; SUHL, Harry.; ed. “Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials” volume III, Academic Press, New York, 1963.
- RANDRIANANTOANDRO, N.; GRENENCHE, J.M. e VARRET, F.; “Surface and Bulk Crystallization Mechanisms in the Metaglas  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  Investigated by Mössbauer Spectroscopy”. JMMM, vol.117, p. 93-101, 1992.
- RECHENBERG, H. “Introdução à Espectroscopia Mössbauer”. Notas de Curso, IFUSP, 1995.
- REIMANN, K.; SCHAEFER, H.E. “Ordering of Nanocrystalline FeAl Produced by Cluster Condensation”. NanoStructured Materials, vol.12, p.633-636, 1999.
- RESTREPO, J.; ALCÁZAR, G.A.P. “Interpretation based on a binomial method of the hyperfine field distributions of disordered  $\text{Fe}_{0,9-x}\text{Mn}_{0,1}\text{Al}_x$  alloys”. JMMM, vol. 213, p.135-142, 2000.
- RICO, M.M. *et al.* “Influence of the B Content on the Structural and Magnetic Properties of  $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{10}\text{Al}_{30-x}\text{B}_x$  Prepared by Mechanical Alloying”. Materials Science Forum, vols. 386-388, p. 497-502, 2002.

- SAEGUSA, N.; MORRISH, A.H. "Mössbauer Study of Amorphous  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$ ". *Physical Review B*, vol.26, n.1, p.10-16, 1982.
- SANTOS, D. S. dos; SANTOS, D. R. dos; BIASI, R. S. de; "Study of Crystallization in the  $\text{Fe}_{86}\text{Cu}_1\text{Zr}_7\text{B}_6$  Amorphous Alloy Using FMR and DSC." *JMMM*, vol. 242-245, p.882-884, 2002.
- SATULA, D. *et al.* "Hyperfine Fields, Local Environment Effects and Site Preference in  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{Al}$  Alloys". *JMMM*, vol.151, p.211-220, 1995.
- SEIFU, D. *et al.* "Evidence of Ferrimagnetic Ordering in  $\text{FeMnO}_3$  Produced by Mechanical Alloying". *JMMM*, vol.212, p.178-182, 2000.
- SMITH, P.A.I. e COEY, J.M.D. "Structure and Magnetic Properties of Nanocrystalline Solid Solutions of In in Fe". *JMMM*, vol. 196-197, p. 199-200, 1999.
- SORESCU, M.; STENGER, S.; GONSER, U. "Crystallization of the  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13,5}\text{Si}_{3,5}\text{C}_2$  Amorphous System by Isothermal Annealing". *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 132, p. K57, 1992.
- STEARNS, M.B. "Internal Magnetic Fields, Isomer Shifts, and Relative Abundance of the Various Fe Sites in FeSi Alloys". *Physical Review*, vol. 129, n.3, p.1136-1144, 1963.
- SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and Milling. *Progress in Materials Science*, v.46, p.1-184, 2001.
- SZYMANSKI, K; *et al.* "Mössbauer and Magnetic Studies of  $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{Al}$ ". *JMMM*, vol.210, p.150-162, 2000.
- Van VLACK, L.H. "Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais". Tradução da 4ª edição, Ed.Campus Ltda, Rio de Janeiro, 1984.
- VASCONCELOS, I.F. "Modelos da Mecanossíntese Discutidas a partir de Resultados Experimentais e Numéricos", Ceará, 1999. 124p.

Dissertação (Mestrado). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará.

WEEBER, A.W.; BAKKER, H. "Amorphization by Ball Milling. A Review". *Physica B*, vol.153 p. 93-135, 1988.

WENDLANDT, Wesley Wm.; "Thermal Method of Analysis", segunda edição Wiley-interscience publication, New York, 1974.

YANG, J.Y. *et al.* "Multicomponent Mechanical Alloying of Fe-Cu-Nb-Si-B". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 265, p.269-272, 1998.

YANG, Y.; *et al.* "Mechanical Alloying, Fine Structure and Thermal Decomposition of Nanocrystalline FCC-Fe<sub>60</sub>Cu<sub>40</sub>". *Physica B*, vol.293, p.249-259, 2001.

YAVARI, A.R.; DESRÉ, P.J.; BENAMEUR, T. "Mechanically Driven Alloying of Immiscible Elements". *Physical Review Letters*, vol.68, n.14, p.2235-2238, 1992.

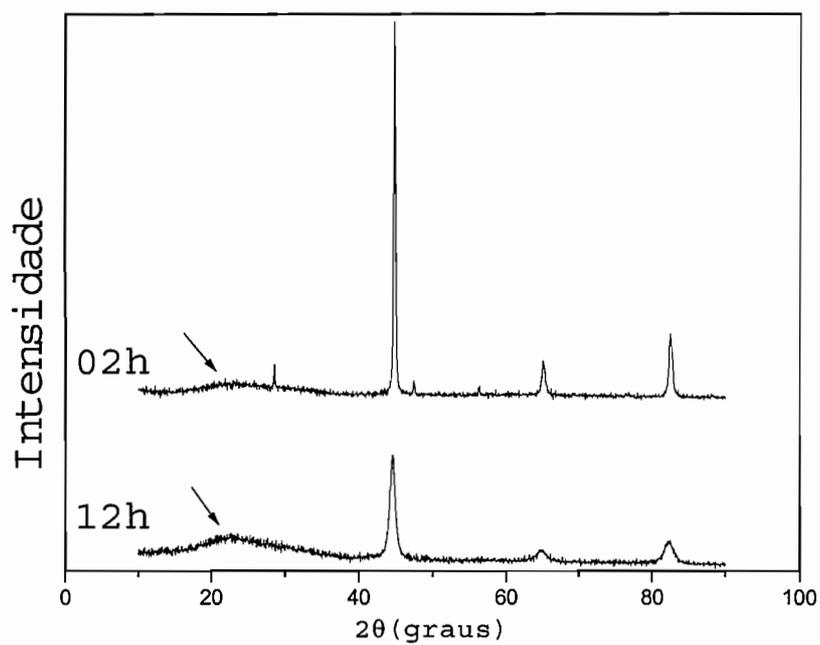
ZHOU, T. *et al.* "Preparation of Nanocrystalline Fe-Si alloys and their Magnetic Properties". *JMMM*, vol.164, p.219-224, 1996.

ZHOU, Tie-Jun; YU, Z.; DU, Y.W. "The Effective Magnetic Anisotropy in Nanocrystalline Fe<sub>100-x</sub>Si<sub>x</sub> Alloys". *JMMM*, vol.202, p.354-358, 1999.

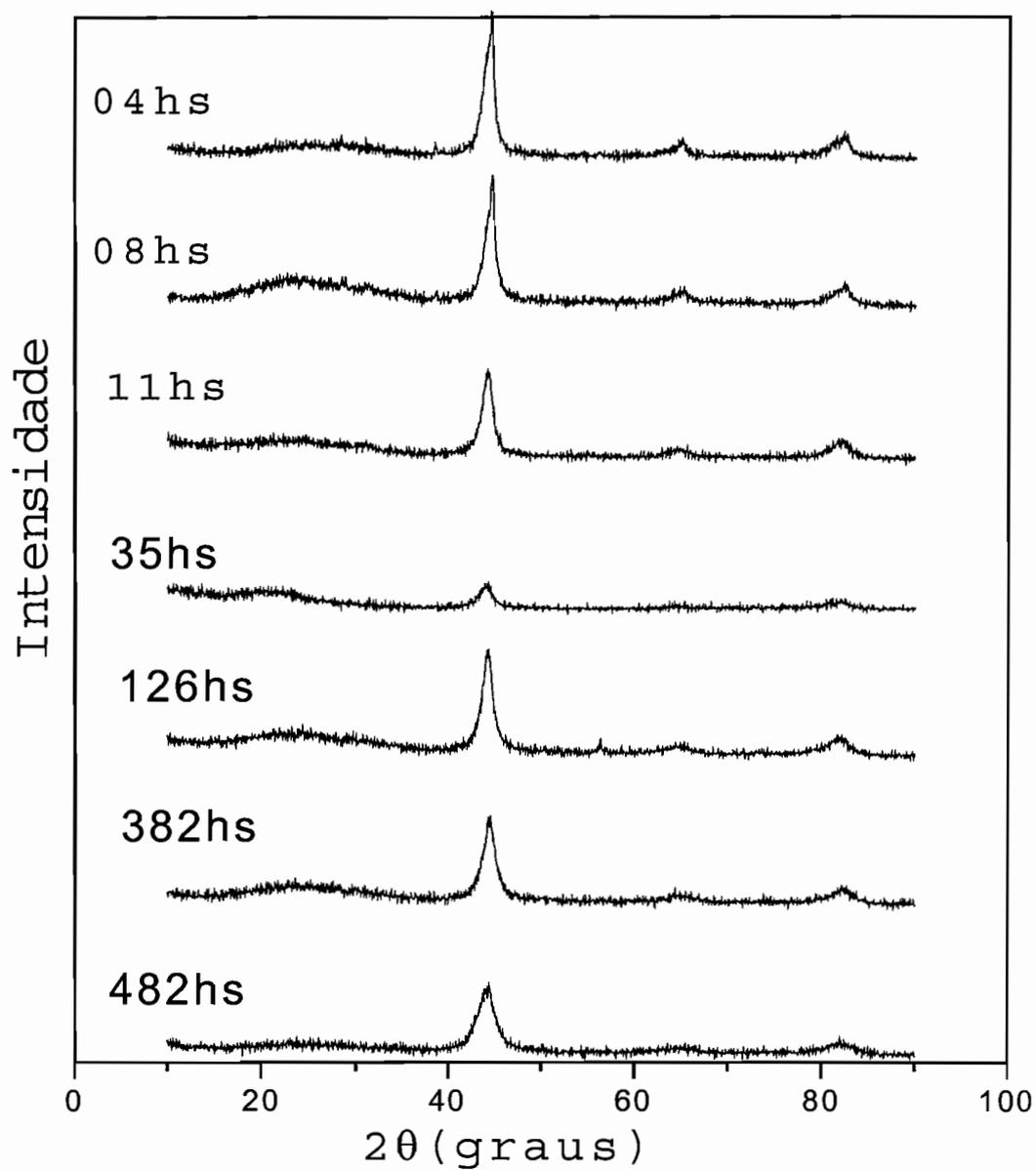
ZHU, Su-Ming e IWASAKI, K. "Characterization of Mechanically Alloyed Ternary Fe-Ti-Al Powders". *Materials Science and Engineering*, vol.A270, p. 170-177, 1999.

## APÊNDICE A

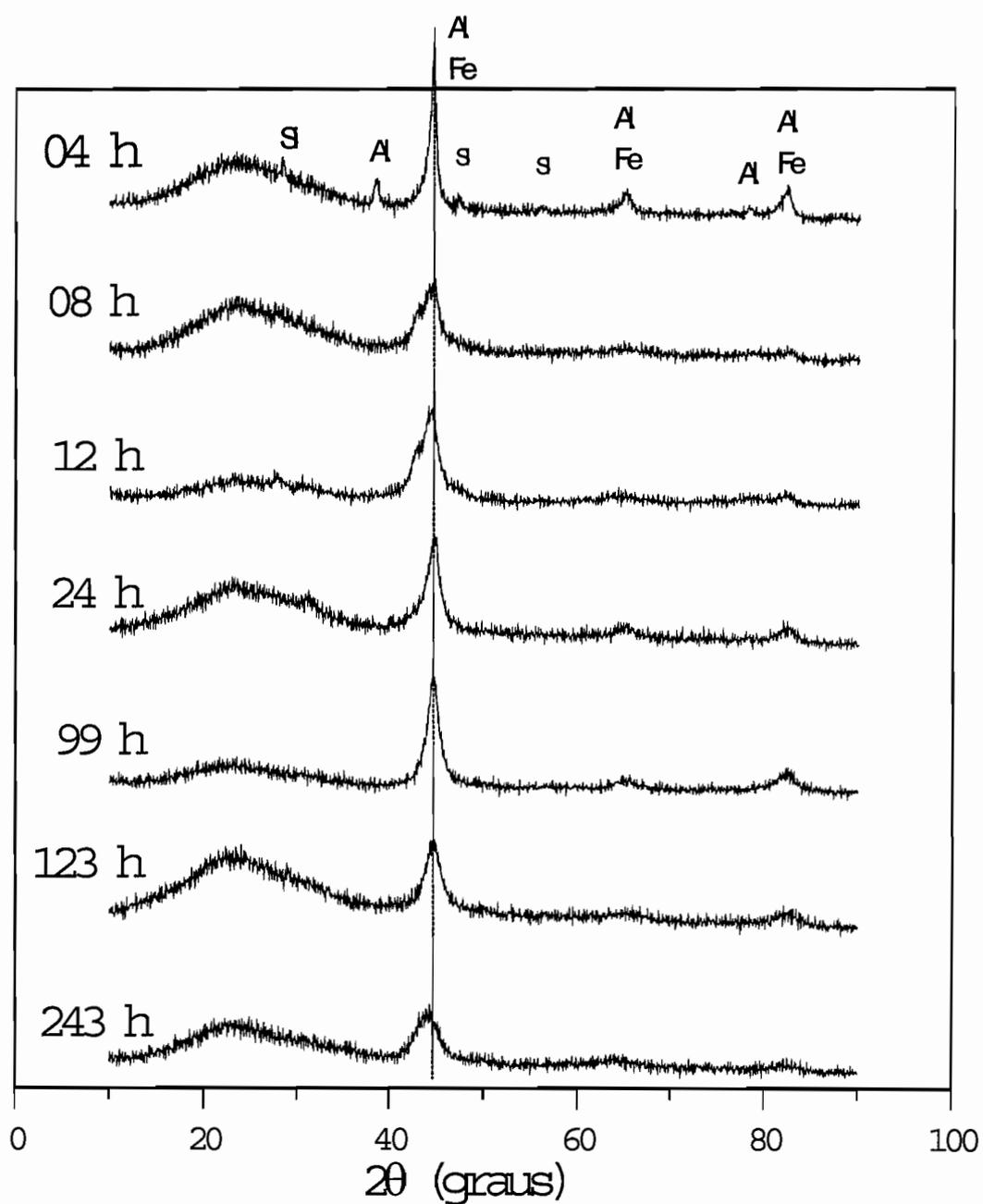
### DIFRAGRAMAS DE RAIOS-X



**Figura A.1** - Difratogramas de raios-X da liga  $Al_{00}Fe_{78}Si_{09}B_{13}$  com 02 e 12 horas de moagem. As faixas alargadas de difração a baixos ângulos (indicadas por setas) são referentes ao suporte de vidro utilizado da medida.



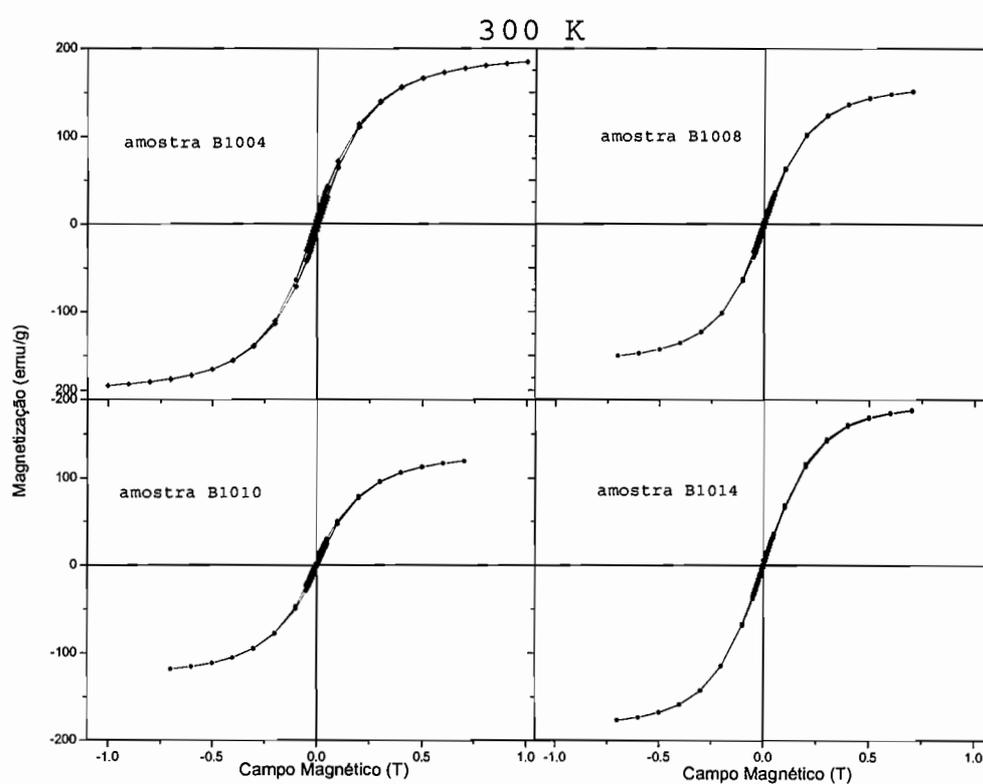
**Figura A.2** - Difratoogramas de raios-X da liga  $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{48}\text{Si}_{109}\text{B}_{13}$  com diferentes tempos de moagem. As faixas alargadas de difração a baixos ângulos são referentes ao suporte de vidro utilizado na medida.



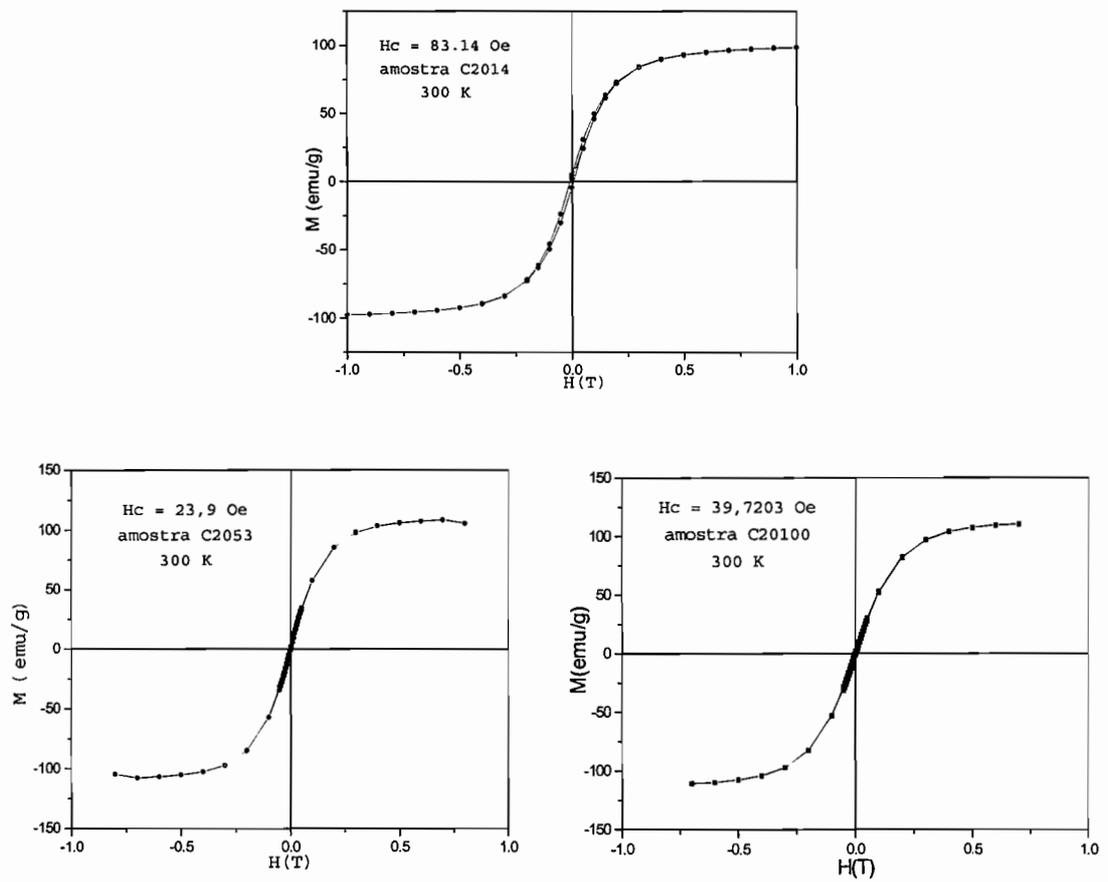
**Figura A.3** - Difratoogramas de raios-X da liga  $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{28}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$  com diferentes tempos de moagem. As faixas alargadas de difração a baixos ângulos são referentes ao suporte de vidro utilizado na medida.

## APÊNDICE B

## CURVAS DE HISTERESE



**Figura B.1** – Curvas de Histerese da liga  $Al_{10}Fe_{68}Si_{09}B_{13}$  a diferentes tempos de moagem, medidas a 300 K.



**Figura B.2** - Curvas de histerese magnética, e campo coercivo ( $H_c$ ), da liga  $\text{Al}_{20}\text{Fe}_{58}\text{Si}_{09}\text{B}_{13}$ , moída por 14, 53 e 100 horas, medidas a 300K.