



**DEPARTAMENTO DE FÍSICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA**

Dissertação de Mestrado em Instrumentação e Microelectrónica

**Transformações induzidas por longos períodos de moagem
sob vácuo em ligas FeCr equiatómicas nas fases alfa e sigma**

João Carlos de Matos Loureiro

2008

Agradecimentos

O meu especial agradecimento é dirigido à minha orientadora, a Doutora Benilde Costa, por toda a ajuda e incentivo que me deu e tempo que despendeu comigo. Quero agradecer-lhe também pela sua amizade, pela disponibilidade mostrada nas mais variadas situações, pela sua preocupação e solidariedade, relativas a diversas complicações que surgiram na minha vida pessoal no decorrer destes dois anos, sem as quais este Mestrado teria sido muito mais difícil ou até mesmo impossível.

Agradeço ao Doutor José Paixão por me ter aceitado no CEMDRX. Quero agradecer-lhe também pelos seus conselhos relativos à difracção de materiais amorfos que, apesar de ainda não terem sido considerados na aquisição dos resultados, serviram para adquirir uma perspectiva mais abrangente sobre o assunto.

Agradeço também ao Doutor Gerard Le Cäer pela análise crítica que realizou aos meus resultados experimentais e orientação que me foi oferecendo ao longo deste trabalho. Agradeço-lhe de igual modo pela hospitalidade e bom disposição com que me brindou na minha ida a Rennes.

Ao Doutor João Gil, quero agradecer-lhe pela sua ajuda no manuseamento de diverso equipamento utilizado no âmbito deste trabalho e pela satisfação e prontidão que mostrou ao fazê-lo. As suas dicas no sentido de uma melhor utilização deste equipamento foram muito valiosas para a minha aprendizagem e, como tal, serão sempre bem-vindas.

Agradeço aqui também ao Doutor Joaquim Santos, coordenador deste Mestrado, o modo como esteve sempre disponível para resolver alguns problemas burocráticos, e outros, que surgem sempre nestas coisas.

Ao Doutor António Castanhola Batista, exprimo aqui o meu agradecimento pela ajuda prestada na aquisição dos difractogramas e por me ter instruído no *software* para o tratamento destes.

Quero também agradecer ao Doutor Vítor Amaral e aos seus colaboradores pelas medidas de magnetização e esclarecimentos prestados no decurso das mesmas. Ao Doutor Vítor Amaral, agradeço-lhe também pela hospitalidade mostrada quando me recebeu na Universidade de Aveiro, para efectuar as medidas acima referidas, e pelas dicas que me deu no sentido de um melhor tratamento dos dados de magnetização.

É imperativo agradecer também ao projecto bilateral Luso-Francês PESSOA, pelo patrocínio dedicado a esta investigação, sem o qual o trabalho aqui apresentado não seria possível.

Aos meus amigos José Alberto Antunes, Raul Cego e António Manuel Jacob, quero agradecer-lhes pela sua amizade e por me disponibilizarem os seus recursos informáticos em diversas situações complicadas no decorrer deste Mestrado. Agradeço de igual modo aos meus colegas de Mestrado pela amizade, pelas discussões elucidativas, conselhos e ajudas diversas no sentido de ultrapassar adversidades que nos eram comuns ou que apenas me diziam respeito.

Finalmente, quero agradecer à minha família por todo o apoio e incentivo que me deram e por todo o resto, que por estar sempre presente torna-se difícil de avaliar o seu alcance.

À minha filhota Sara, de quem tive de prescindir muito tempo e que perguntou constantemente quando é que esta tese terminava, eu lhe dedico este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, procedeu-se ao estudo do efeito da moagem de alta energia sob vácuo em ligas de Fe-Cr aproximadamente equiatómicas nas fases σ e α . Uma vez que este vem na continuidade de um estudo semelhante para ligas de Fe-Cr equiatómicas na fase σ sob uma atmosfera de árgon, procedeu-se também ao estudo de uma liga de Fe-Cr equiatómica na fase α sob uma atmosfera de árgon, de modo a ser possível uma confrontação de resultados mais abrangente. Para o efeito, as amostras foram processadas num moinho do tipo contentor vibrante, *Fritsch P0 ball mill*.

A composição das ligas foi determinada por microsonda electrónica. A monitorização do estado destas ligas nos vários estágios de moagem foi efectuada com recurso às técnicas de difracção de raios X e espectroscopia de Mössbauer, tendo sido, todavia, atribuído um maior destaque a esta última, devido às particularidades deste tipo de ligas. Para a liga Fe-Cr na fase σ , foi ainda possível efectuar análises de magnetização. Em alguns estágios de moagem, considerados mais relevantes, procedeu-se ao recozimento das ligas às temperaturas sugeridas por análise de calorimetria diferencial. Posteriormente a estes recozimentos, as ligas processadas foram novamente analisadas por difracção de raios X e espectroscopia de Mössbauer.

Para além dos capítulos referentes aos resultados e conclusões, são feitas exposições sobre cada uma das técnicas utilizadas, com uma extensão que se julgou necessária de modo a uma compreensão efectiva dos conceitos manipulados.

Concluiu-se que ligas de FeCr na fase α ou σ , moídas em vazio ou não, são conduzidas à amorfização. Assim, verificou-se que a amorfização resultante do processo de moagem é intrínseca, porém, presença de oxigénio torna-a muito mais rápida. A fase σ , por sua vez, também amorfiza muito mais rapidamente que a fase α . Nas ligas moídas a partir da fase σ , verifica-se que antes da amorfização esta fase transforma-se primeiro na fase α . As temperaturas de cristalização foram determinadas por calorimetria, verificando-se haver uma decomposição spinodal depois da cristalização.

ABSTRACT

We present the study of the high energy milling effects under vacuum in near-equiatomic FeCr alloys in σ and α phases. Once this study comes after a previous one concerning the milling of σ -FeCr in argon atmosphere, the study of the effect of milling in a α -FeCr alloy under argon atmosphere has also been done, so that more conclusive results could be obtained. The mill used was a vibratory *Fritch P0 ball mill*.

The composition of the alloys was determined by microprobe analysis. The milling stage was monitored by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, being this later technique more important in the study because it suites better for the characterization of the alloys under study. Magnetization measurements were also performed to monitor the milling of σ -FeCr alloys. In some steps of milling procedure, considered more relevant, annealings at temperatures revealed by Differential Scanning Calorimetry were done. After the annealings, the alloys were studied again by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy.

In this memorial, besides the chapters regarding results and conclusions, expositions of the techniques used were also done, with an extension considered relevant for an understanding of the used concepts.

We have concluded that FeCr alloys in α or σ phases, amorphises under vacuum or argon, so the amorphous process is intrinsic to the system, although the process is faster in the presence of oxygen. In another hand, the σ -phase amorphises quickly than the α phase when milled under vacuum. In the alloys milled after the σ -phase, it is verified that this phase transforms into α -phase prior to amorphisation. The crystallization temperatures were determined by calorimetry, and a spinodal decomposition was found after crystallization.

ÍNDICE

Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. APLICAÇÕES E LIMITAÇÕES DE LIGAS METÁLICAS BASEADAS EM FE E CR.....	1
1.2. MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO EFECTUADO.....	2
BIBLIOGRAFIA.....	4
Capítulo 2	5
O SISTEMA FE-CR E A FASE SIGMA	5
2.1. O SISTEMA FE-CR	5
2.1.1. O diagrama de fases.....	5
2.2. A FASE σ	6
2.2.1. Nucleação e crescimento e decomposição spinodal.....	7
2.2.2. Fases amorfas	9
2.2.3. A transformação $\alpha \rightarrow \sigma$	9
BIBLIOGRAFIA.....	10
Capítulo 3	11
MOAGEM DE ALTA ENERGIA	11
3.1. MOAGEM DE ALTA ENERGIA, MECANOSÍNTESE E MECANOQUÍMICA	11
3.2. FENOMENOLOGIA	12
3.3. MOINHOS.....	13
3.4. PARÂMETROS MACROSCÓPICOS.....	14
3.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	16
BIBLIOGRAFIA.....	17
Capítulo 4	19
ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER	19
4.1. FLUORESCÊNCIA NUCLEAR RESSONANTE EM ÁTOMOS LIVRES	19
4.1.1. Leis de conservação para o átomo livre	19
4.1.2. Espectro de energia para um gás em equilíbrio térmico.....	21
4.2. O EFEITO DE MÖSSBAUER.....	23
4.2.1. Considerações gerais sobre a rede cristalina.....	23
4.2.2. Leis de conservação para a rede cristalina	27
4.2.3. Efeitos anarmónicos nos espectros dos fonões	29
4.2.4. Os espectros de energia.....	31
4.3. INTERACÇÕES HIPERFINAS	38
4.3.1. Momento angular, paridade e regras de selecção.....	39
4.3.2. Momentos multipolares electromagnéticos estáticos	41
4.3.3. Interação monopolar eléctrica: parâmetro de desvio isomérico	42
4.3.4. Interação quadrupolar eléctrica: parâmetro de separação quadrupolar.....	43
4.3.5. Interação dipolar magnética: parâmetro campo magnético efectivo	44
4.3.6. Interações hiperfinas combinadas	45
4.3.7. Absorção ressonante na presença de interações hiperfinas	45
4.3.8. Transmissão e alargamento da linha do espectro de Mössbauer	46
4.3.9. Desconvolução dos espectros experimentais	51

4.4. TÉCNICA EXPERIMENTAL	55
4.4.1. Fonte.....	55
4.4.2. Espectrómetro de Mössbauer	56
4.4.3. Procedimento experimental	57
BIBLIOGRAFIA	59
Capítulo 5	61
DIFRACÇÃO DE RAIOS X	61
5.1. FUNDAMENTOS FÍSICOS DA DIFRACÇÃO DE RAIOS X	61
5.2. MÉTODO DO PÓ	65
5.2.1. Feixe de raios X monocromático	65
5.2.2. Características do método do pó.....	66
5.2.3. Fundo	67
5.3. APLICAÇÕES DA DIFRACÇÃO DE RAIOS X NO ESTUDO DE MATERIAIS	67
5.3.1. Identificação de fases cristalinas	68
5.3.2. Determinação do tamanho das cristalites e da taxa de deformações nas cristalites	68
5.4. TÉCNICA EXPERIMENTAL	71
5.4.1. Difractómetro	71
5.4.2. Procedimento.....	72
BIBLIOGRAFIA	73
Capítulo 6	75
MAGNETIZAÇÃO	75
6.1. MATERIAIS PARAMAGNÉTICOS E FERROMAGNÉTICOS	75
6.1.1. Materiais paramagnéticos.....	75
6.1.2. Materiais ferromagnéticos	76
6.2. MEDIDA DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO	76
6.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL	78
6.3.1. O magnetómetro de amostra vibrante	78
6.3.2. Procedimento experimental	78
BIBLIOGRAFIA	79
Capítulo 7	81
MICROSSONDA ELECTRÓNICA	81
7.1. FUNDAMENTOS FÍSICOS DA MICROSSONDA ELECTRÓNICA	81
7.2. ANÁLISE QUANTITATIVA	83
7.2.1. Correção de número atómico, Z_i	83
7.2.2. Correção de absorção, A_i	84
7.2.3. Correção de fluorescência, F_i	84
7.2.4. Correção [ZAF] $_i$	85
7.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL	86
7.3.1. Geometria (círculo de Rowland)	86
7.3.2. Descrição da microsonda electrónica.....	87
7.3.3. Procedimento experimental	90
BIBLIOGRAFIA	90
Capítulo 8	91
CALORIMETRIA	91
8.1. FUNDAMENTOS	91
8.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL	93

8.2.1. Equipamento	93
8.2.2. Procedimento experimental	94
BIBLIOGRAFIA	94
Capítulo 9	95
TRATAMENTOS TÉRMICOS	95
9.1. TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO	95
9.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS AUXILIARES (RECOZIMENTOS)	95
9.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL	96
9.3.1. Equipamento	96
9.3.2. Procedimento experimental	96
BIBLIOGRAFIA	96
Capítulo 10	97
RESULTADOS	97
10.1. ESTUDO DA FASE SIGMA EM VÁCUO	97
10.1.1. Evolução da composição das amostras sob moagem	97
10.1.2. Difrração de raios X	97
10.1.3. Espectroscopia de Mössbauer	100
10.1.4. Transformações nas amostras após o recozimento	105
10.1.5. Magnetização	108
10.1.6. Discussão	108
10.2. ESTUDO DA FASE ALFA EM VÁCUO	113
10.2.1. Evolução da composição das amostras sob moagem	113
10.2.2. Difrração de raios X	113
10.2.3. Espectroscopia de Mössbauer	115
10.2.4. Transformações nas amostras após o recozimento	120
10.2.5. Discussão	122
10.3. ESTUDO DA FASE ALFA EM ÁRGON	124
10.3.1. Evolução da composição das amostras sob moagem	124
10.3.2. Difrração de raios X	124
10.3.3. Espectroscopia de Mössbauer	125
10.3.4. Discussão	126
BIBLIOGRAFIA	127
Capítulo 11	129
CONCLUSÕES	129
BIBLIOGRAFIA	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Padrões de difracção de raios-X obtidos por BAKKER <i>et al.</i> [2] para a liga σ -FeCr para o tempo de moagem indicado.....	2
Figura 1.2 Resultados das medidas de magnetização de saturação a 4,2 K obtidos por BAKKER <i>et al.</i> [2] para a liga σ -FeCr para o tempo de moagem indicado.....	3
Figura 2.1 Diagrama de fases do sistema Fe-Cr [1].....	5
Figura 2.2 Estrutura cristalográfica da fase σ [4].....	6
Figura 2.3 Entalpia livre de uma mistura mecânica em função da composição, x , do componente B [2].....	7
Figura 2.4 Comparação entre as entalpias livres de uma mistura mecânica e de uma solução ideal para várias composições [2].....	7
Figura 2.5 Comparação entre os gráficos de ΔG_M de uma solução ideal e uma solução regular com $\Delta H_M < 0$ [3].....	8
Figura 2.6 Comparação entre os gráficos de ΔG_M de uma solução ideal e uma solução regular com $\Delta H_M > 0$ a várias temperaturas [3].....	8
Figura 2.7 Curvas spinodal e binodal [3].....	8
Figura 3.1 Sequência dos vários estágios de evolução das partículas a serem processados por moagem [6].....	12
Figura 3.2 Micrografia (MEV) de uma liga α -FeCr obtida por mecanossíntese.....	12
Figura 3.3 Esquemas dos moinhos mais usados a nível laboratorial: a) atritor; b) vibratório; c) planetário; d) contentor vertical vibrante [3].....	13
Figura 3.4 Fotografias do moinho utilizado, <i>Fritsch PO ball mill</i> , e do contentor com a bola dentro, onde se pode observar a relação de tamanho entre estes.....	13
Figura 4.1 Distribuições de energia dos fotões γ para a emissão e absorção (Lorentzianas) em que ambos os átomos, emissor e absorvente, são livres. Neste caso, os centróides distam de $2E_R$ não havendo sobreposição dos espectros, impossibilitando a fluorescência ressonante nuclear. A relação E_R / Γ é tão elevada que as distribuições de energia são autênticas funções δ . É também apresentado um zoom onde a escala das energias foi ampliada de $10^5 \times E_R$	21
Figura 4.2 Espectros de energia dos fotões γ para átomos ^{57}Fe com uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann. A escala das ordenadas para as Gaussianas relativamente à escala das ordenadas das Lorentzianas foi ampliada de um factor de 1×10^6	23
Figura 4.3 Variação do segundo momento térmico das coordenadas ξ dos osciladores harmónicos, $\langle \xi_{qs}^2 \rangle_T$, com a temperatura de equilíbrio do sistema, T , para várias energias (hipotéticas) dos fonões, $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$	30
Figura 4.4 Gammas dos valores da largura natural da linha, Γ , da energia de recuo, E_R , da energia dos fonões, E_f , da energia de ligação química, E_{LQ} , e da energia dos fotões γ , E_γ . As faixas mais escuras correspondem aos valores de E_R e E_γ pertinentes ao efeito de Mössbauer (adaptação a partir da referência [45]).....	31
Figura 4.5 Representação aproximada dos espectros da energia transferida para a rede, $\Delta\epsilon$, às temperaturas indicadas. Os espectros traçados a vermelho e a cinzento correspondem às situações hipotéticas em que $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min} / E_R = 3$ e $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min} / E_R \rightarrow 0$, respectivamente. Para o mesmo número de eventos estes dois espectros têm a mesma área e, portanto, o pico elástico acumula a área aparentemente em defeito na zona central do espectro relativamente à Gaussiana, facto que o impele várias ordens de grandeza para além da escala. Como a área em defeito aparente é tanto menor quanto maior é a temperatura, a área do pico elástico decresce em conformidade e a altura do pico decresce praticamente na mesma proporção, uma vez que é sensivelmente uma função delta.....	35
Figura 4.6 Representação gráfica das curvas indicadas na equação (4.66) a várias temperaturas.....	37
Figura 4.7 Diagrama de níveis de energia do ^{57}Fe para o desvio isomérico e o espectro de Mössbauer correspondente (adaptação a partir da referência [29]).....	43
Figura 4.8 Diagrama de níveis de energia do ^{57}Fe para a separação quadrupolar eléctrica e espectro de Mössbauer correspondente (adaptação a partir da referência [29]).....	44
Figura 4.9 Diagrama de níveis de energia do ^{57}Fe para a interacção dipolar magnética com radiação dipolar eléctrica e o espectro de Mössbauer respectivo (adaptação a partir da referência [29]).....	44

Figura 4.10 Níveis de energias das interações hiperfinas combinadas e correspondentes espectros de Mössbauer (adaptação a partir das referências [29] e [45]).	45
Figura 4.11 Geometria utilizada para calcular a transmissão da radiação γ através de um absorvente que se move com velocidade v relativamente à fonte ^[19] .	48
Figura 4.12 Contribuições para o espectro de Mössbauer na geometria de transmissão (adaptação a partir da referência [19]).	50
Figura 4.13 Esquema do espectrómetro de Mössbauer de transmissão ^[3] .	56
Figura 4.14 Dinâmica da fonte (adaptação a partir da referência [44]).	56
Figura 4.15 Diagrama de blocos de um espectrómetro de Mössbauer de transmissão (adaptação a partir da referência [11]).	57
Figura 4.16 Esquema de decaimento do ^{57}Co (adaptação a partir das referências [14] e [45]).	57
Figura 5.1 Reflexão de Bragg: a) Vectores de onda do feixe incidente, \mathbf{k} , e do feixe reflectido, \mathbf{k}' , e vector de dispersão, $\Delta\mathbf{k}$, quando o feixe incidente faz um ângulo de θ com uma família de planos cristalinos (hkl); b) Pormenor da diferença entre os espaços percorridos por duas frentes de onda que sofrem uma reflexão de Bragg em planos cristalinos (hkl) adjacentes.	62
Figura 5.2 Difraccção da radiação Cu K_α segundo a família de planos (111) do NaCl para ângulos de Bragg, θ , correspondentes a várias ordens de difracção, n . As reflexões apresentadas originam no difractograma os picos (111), (222), (333) e (444) ^[7] .	63
Figura 5.3 Dependência da intensidade das reflexões de Bragg do tipo ($h00$) do alumínio na temperatura ^[10] .	65
Figura 5.4 Diagrama dos níveis de energia atómicos e transições de raios X entre estes ^[16] .	65
Figura 5.5 Acção de um filtro sobre a radiação emitida por um tubo de raios X. As linhas a cheio e a tracejado referem-se, respectivamente, à intensidade da radiação e ao coeficiente de absorção do filtro. A intensidade do espectro da radiação antes e depois da absorção é mostrada, respectivamente, em a) e b) ^[14] .	66
Figura 5.6 Cones de difracção (adaptado a partir da referência [5]).	66
Figura 5.7 Representação gráfica da FWHM dos picos de difracção, B_M , em função do diâmetro médio das cristalites sem deformações, onde se distingue a FWHM instrumental, B_I , e a FWHM devido às características da amostra, B ^[7] .	69
Figura 5.8 Representação das deformações uniformes e não uniformes das cristalites ao nível das distâncias reticulares, d , e suas manifestações nos picos de difracção de raios X ^[7] .	70
Figura 5.9 Esquema de difractómetro com a geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ ^[7] .	71
Figura 5.10 Representação esquemática dos círculos goniométrico (CG) e de focagem (CF) para dois ângulos de difracção, 2θ , diferentes e as posições ocupadas pela fonte de raios X (F), amostra (A) e detector (D) ^[8] .	71
Figura 6.1 Diagrama de blocos do magnetómetro de amostra vibrante ^[5] .	78
Figura 7.1 Interação do feixe de electrões com a amostra e processos resultantes ^[2] .	81
Figura 7.2 Comparação entre os espectros do BaTiO_3 obtidos pelas análises EDS e WDS. Os picos mais bem definidos correspondem à análise WDS ^[4] .	82
Figura 7.3 Esquema da penetração e volume de interacção dos electrões na amostra, percurso de absorção dos raios X e ângulo de saída, ψ ^[2] .	84
Figura 7.4 Fluxograma da rotina de cálculo dos C_i , recorrendo à primeira aproximação de Castaing e às correcções [ZAF] _{<i>i</i>} .	85
Figura 7.5 Círculo de Rowland: a) vista esquemática com feixe de electrões, raios X incidentes e difractados, ângulo de Bragg, θ , ângulo de saída, ψ , e posições da amostra, cristal analítico e detector ^[2] ; b) variação do ângulo de difracção, 2θ , com a rotação do círculo de Rowland ^[7] .	86
Figura 7.6 Círculo de Rowland: a) geometria de Johannson; b) geometria de Johann ^[1] .	86
Figura 7.7 Microsonda electrónica ^[8] : a) vista geral; b) bobinas correctoras de astigmatismo; c) bobinas de deflexão.	87
Figura 7.8 Esquema de um espectrómetro de dispersão de energia (EDS) ^[8] .	89
Figura 7.9 Esquema de um espectrómetro de dispersão de comprimento de onda (WDS) ^[8] .	89
Figura 8.1 Termograma DSC ilustrativo, $Q(T)$, onde se representa alguns tipos de transições e a respectiva temperatura de transição. As temperaturas T_g , T_c e T_m correspondem às transições vítrea, de cristalização e de fusão, respectivamente ^[4] .	93
Figura 8.2 Vista esquemática de um forno de DSC a fluxo constante ^[5] .	94
Figura 10.1 Difractogramas para a série de amostras $S_\sigma(t_m)$ entre $t_m = 0\text{h}$ e $t_m = 32\text{h}30$.	98
Figura 10.2 Difractogramas para a série de amostras $S_\sigma(t_m)$ entre $t_m = 40\text{h}$ e $t_m = 350\text{h}$.	99

Figura 10.3 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ entre $t_m = 0\text{h}$ e $t_m = 15\text{h}$.	101
Figura 10.4 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ entre $t_m = 20\text{h}$ e $t_m = 60\text{h}$.	102
Figura 10.5 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ entre $t_m = 80\text{h}$ e $t_m = 350\text{h}$.	103
Figura 10.6 Evolução da série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$: a) campo hiperfino médio, $\langle B_{\text{hf}} \rangle(t_m)$; b) área paramagnética, $A_P(t_m)$.	104
Figura 10.7 Termograma obtido por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para a amostra $S_{\sigma}(156\text{h})$.	105
Figura 10.8 Padrões de difracção de raios X da amostra $S_{\sigma}(156\text{h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: a) a 600°C durante 6 min; b) a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .	105
Figura 10.9 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe , adquiridos à temperatura ambiente, da amostra $S_{\sigma}(156\text{h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: a) a 600°C durante 6 min; b) a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .	105
Figura 10.10 Resultados obtidos para as medidas de magnetização para as amostras indicadas. A amostra $S_{\sigma}(156\text{h})\text{R}$ refere-se à amostra $S_{\sigma}(156\text{h})$ recozida a 600°C .	108
Figura 10.11 Resultados obtidos para as medidas de magnetização de saturação da série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$.	108
Figura 10.12 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe da amostra $S_{\sigma}(200\text{h})$, adquiridos à temperatura ambiente e a 30 K.	109
Figura 10.13 Representação gráfica de Q_{M_s} em função de A_P e recta ajustada.	112
Figura 10.14 Difractogramas para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$, com amplitude de moagem elevada.	114
Figura 10.15 Difractogramas para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,2})$, com amplitude de moagem atenuada.	115
Figura 10.16 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$, com amplitude de moagem elevada, entre $t_{m,1} = 0\text{h}$ e $t_{m,1} = 400\text{h}$.	116
Figura 10.17 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$, com amplitude de moagem elevada, entre $t_{m,1} = 500\text{h}$ e $t_{m,1} = 1500\text{h}$.	117
Figura 10.18 Evolução da série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$: a) campo hiperfino médio, $\langle B_{\text{hf}} \rangle(t_{m,1})$; b) área paramagnética, $A_P(t_{m,1})$.	118
Figura 10.19 Evolução da área paramagnética, A_P , para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,2})$.	118
Figura 10.20 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,2})$, com amplitude de moagem atenuada, entre $t_{m,2} = 450\text{h}$ e $t_{m,2} = 2430\text{h}$.	119
Figura 10.21 Evolução da área paramagnética, A_P , para as séries de amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$ e $S_{\alpha}(t_{m,2})$, depois de alterada a escala temporal desta última série de amostras.	120
Figura 10.22 Padrões de difracção de raios X da amostra $S_{\alpha}(500\text{h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: a) a 600°C durante 6 min; b) a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .	121
Figura 10.23 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe , adquiridos à temperatura ambiente, da amostra $S_{\alpha}(500\text{h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: a) a 600°C durante 6 min; b) a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .	121
Figura 10.24 Padrões de difracção de raios X da amostra $S_{\alpha}(1500\text{h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: a) a 600°C durante 6 min; b) a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .	121
Figura 10.25 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe , adquiridos à temperatura ambiente, da amostra $S_{\alpha}(1500\text{h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: a) a 600°C durante 6 min; b) a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .	121
Figura 10.26 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe da amostra $S_{\alpha}(1500\text{h})$, adquiridos à temperatura ambiente e a 30 K.	122
Figura 10.27 Representação gráfica da composição das amostras indicada na Tabela 10.6.	123
Figura 10.28 Evoluções das áreas paramagnéticas das séries $S_{\sigma}(t_m)$ e $S_{\alpha}(t_m)$.	123
Figura 10.29 Difractogramas para a série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$.	124
Figura 10.30 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$ entre $t_m = 0\text{h}$ e $t_m = 50\text{h}$.	125
Figura 10.31 Evolução da área paramagnética, $A_P(t_m)$ para a série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$.	125
Figura 10.32 Evoluções das áreas paramagnéticas das séries de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$ e $S_{\alpha}(t_m)$.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Estimativa de E_R / Γ e grandezas necessárias à sua determinação para os núclídeos indicados, onde se utilizou $\hbar = 6,58217 \times 10^{-16} \text{ eV}\cdot\text{s}$ e $u = 931,502 \text{ MeV}/c^2$ ^[28] . As transições indicadas são todas para o estado fundamental.....	21
Tabela 4.2 Desvios padrão normalizados pela energia de recuo, σ / E_R , para os núclídeos indicados a várias temperaturas.....	22
Tabela 5.1 Parâmetros da difracção de raios X e informação fornecida por estes no estudo de materiais policristalinos ^[8]	68
Tabela 10.1 Composição das amostras de partida e das amostras com o tempo de moagem indicado.....	97
Tabela 10.2 Valores tabelados de d_{hkl} e ângulos de difracção, 2θ , correspondentes para as fases α e σ da liga FeCr.	100
Tabela 10.3 Caracterização por espectroscopia de Mössbauer das amostras $S_\alpha(156 \text{ h})$ e $S_\alpha(350 \text{ h})$	105
Tabela 10.4 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer após o recozimento a 680°C da amostra $S_\alpha(156 \text{ h})$ para as fases ferromagnética ($k = \text{F}$) e paramagnética ($k = \text{P}$) e valores das composições e proporções determinados a partir destes parâmetros.	108
Tabela 10.5 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer da amostra $S_\alpha(200 \text{ h})$ para as temperaturas de 30 K e 300 K.....	109
Tabela 10.6 Composição das amostras de partida e das amostras com o tempo de moagem indicado.....	113
Tabela 10.7. Parâmetros das equações (10.17) e (10.18) obtidos por ajuste.	118
Tabela 10.8 Caracterização por espectroscopia de Mössbauer das amostras $S_\alpha(100 \text{ h})$, $S_\alpha(500 \text{ h})$, $S_\alpha(750 \text{ h})$ e $S_\alpha(1500 \text{ h})$	120
Tabela 10.9 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer após o recozimento a 680°C da amostra $S_\alpha(500 \text{ h})$ para as fases ferromagnética ($k = \text{F}$) e paramagnética ($k = \text{P}$) e valores das composições e proporções determinados a partir destes parâmetros.....	122
Tabela 10.10 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer após o recozimento a 680°C da amostra $S_\alpha(1500 \text{ h})$ para as fases ferromagnética ($k = \text{F}$) e paramagnética ($k = \text{P}$) e valores das composições e proporções determinados a partir destes parâmetros.....	122
Tabela 10.11 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer da amostra $S_\alpha(1500 \text{ h})$ para as temperaturas de 30 K e 300 K.	122
Tabela 10.12 Composição das amostras de partida e das amostras com o tempo de moagem indicado.....	124

INTRODUÇÃO

1.1. APLICAÇÕES E LIMITAÇÕES DE LIGAS METÁLICAS BASEADAS EM Fe E Cr

O sistema Fe-Cr é a base de toda a família dos aços inoxidáveis. Estes aços têm uma extensa aplicabilidade nas indústrias química e nuclear, podendo ser encontrados em caldeiras, colunas de destilação, reactores químicos, permutadores de calor, linhas de tubagem e mesmo em reactores nucleares de cisão e fusão. A escolha dos aços inoxidáveis para este tipo de equipamento industrial deve-se à sua resistência à corrosão combinada com a sua ductilidade e as suas potencialidades de fundição e soldagem^{[9], [12], [16], [10]}. Todavia, as propriedades mecânicas e a sua resistência à corrosão destes aços deterioram-se na presença da fase σ , que se precipita a partir da fase α no intervalo de temperaturas que se estende dos 430°C aos 830°C, ou durante a separação de fases, na gama de temperaturas entre os 300°C e os 500°C, fenómeno que promove a solução sólida de Fe-Cr numa fase rica em Cr e numa fase rica em Fe. Acontece que as temperaturas de operação dos equipamentos acima mencionados caem, frequentemente, nos intervalos de temperatura onde se verificam a transformação para a fase sigma e a separação de fases. Os longos períodos de operação em contínuo destes equipamentos a estas temperaturas fomentam o envelhecimento dos aços inoxidáveis na sua constituição^{[9], [8], [5]}. Nos reactores nucleares de cisão e de fusão, onde as temperaturas variam entre os 350°C e os 750°C, a situação é ainda mais problemática devido à deterioração pela radiação. Os impactos infligidos pelos neutrões e a formação de He na estrutura da liga, devido ao bombardeamento de partículas α , destroem a rede cristalina, enfraquecendo as propriedades mecânicas do aço^[16]. Embora os aços inoxidáveis contenham outros elementos para além de Fe e Cr na sua composição, a inclusão daqueles elementos neste tipo de estudo aumenta significativamente a sua complexidade, devido a alterações nas leis cinéticas e devido à presença de fases adicionais e às relações de equilíbrio entre estas. Assim, utilizando o sistema Fe-Cr como modelo, obtém-se uma alternativa menos intrincada para um melhor entendimento dos problemas acima mencionados nos aços inoxidáveis^{[9], [17]}. A fase σ tem uma complexa estrutura cristalográfica, apenas

identificada a algumas décadas, e um elevado número de coordenação. Actualmente são conhecidas cerca de 50 sistemas de ligas binárias, normalmente materiais de interesse tecnológico, onde ocorre a precipitação da fase σ ^[5]. No sistema Fe-Cr, formação da fase σ e a separação de fases sucedem dentro da lacuna de miscibilidade. Contudo, os limites da lacuna de miscibilidade, da fase σ , da linha binodal e da linha spinodal não apresentam contornos completamente definidos, sendo possível encontrar, em várias publicações científicas, diagramas de fases com diferenças relevantes na região onde estes fenómenos se manifestam. Com efeito, o estudo do fenómeno da separação de fases neste sistema está ainda muito activo, quer do ponto de vista experimental, com recurso a várias experimentais mas com grande ênfase na espectroscopia de Mössbauer, quer do ponto de vista teórico, normalmente com estudos de simulação com base na teoria de Cahn-Hilliard e outros modelos mais recentes^{[9], [10], [12], [17], [3], [4], [11], [13], [15]}. A compreensão destes fenómenos é, por conseguinte, de elevado interesse tecnológico, mas também científico, no que respeita à Metalurgia Física^{[9], [17], [5]}.

1.2. MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO EFECTUADO

Neste trabalho, é estudada a evolução sob moagem de alta energia de ligas sensivelmente equiatómicas de Fe-Cr na fase σ e na fase α . Esta técnica permite obter materiais nanoestruturados com algumas transformações de fase, como é comentado em 3.1. Uma vez que estas transformações de fase condicionam a aplicabilidade destes materiais, o seu estudo é muito pertinente. Os materiais nanoestruturados depois de consolidados apresentam propriedades macroscópicas características, que podem ser atribuídas às suas fronteiras de grão e à sua estrutura nanométrica, muito diferentes das propriedades de um material policristalino com idêntica composição química^{[8], [18]}.

BAKKER *et al.*^[2] já haviam realizado anteriormente um estudo semelhante para várias ligas, entre elas a liga σ -Fe_{53,5}Cr_{46,5}at%. Para o efeito, as amostras de apenas alguns gramas foram processadas num moinho do tipo contentor vibrante, de diâmetro interno 6,5 cm, com uma única bola, cujo diâmetro media 6 cm.

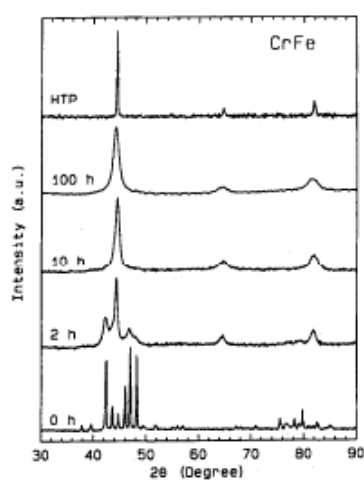


Figura 1.1 Padrões de difracção de raios-X obtidos por BAKKER *et al.*^[2] para a liga σ -FeCr para o tempo de moagem indicado.

Durante o processamento das amostras, que se estendeu por 100 h, a atmosfera de moagem foi submetida a um vazio de 10^{-6} Torr enquanto o exterior do moinho era arrefecido por um fluxo de ar de alta-pressão^{[2], [18]}. Embora os resultados experimentais tenham sido monitorizados por várias técnicas, a discussão dos resultados obtidos para a liga σ -FeCr fundamenta-se na difracção de raios X e na magnetização de saturação à temperatura de 4,2 K. Os resultados de difracção, que são aqui reproduzidos na Figura 1.1, mostram uma transformação $\sigma \rightarrow \alpha$. Os picos de difracção das amostras para o tempo máximo de moagem, porém, apresentaram-se mais largos do que os picos da fase α policristalina com a mesma composição, indicada por HTP na Figura 1.1, o que foi interpretado pelos autores deste estudo com sendo devido ao diminuto domínio de coerência das cristalites. O tamanho médio das cristalites foi estimado em 7 nm a partir da largura dos picos de difracção de raios X^{[2], [18], [19]}. Os resultados deste estudo para a magnetização de saturação à temperatura de 4,2 K, $M_s(4,2 K)$,

são também aqui reeditados, como se mostra na Figura 1.2. Esta figura mostra que os valores de

$M_s(4,2\text{ K})$ atingem o seu valor máximo para um processamento de 10 h, $M_s(4,2\text{ K}) \cong 1,7\ \mu_B/\text{at Fe}$,

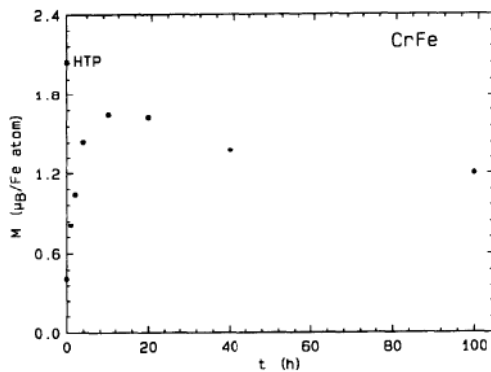


Figura 1.2 Resultados das medidas de magnetização de saturação a 4,2 K obtidos por BAKKER *et al.*^[2] para a liga σ -FeCr para o tempo de moagem indicado.

diminuindo posteriormente até um tempo de moagem de 100 h, assumindo então o valor $M_s(4,2\text{ K}) \cong 1,2\ \mu_B/\text{at Fe}$. Por outro lado, para a amostra α -Fe_{53,5}Cr_{46,5} at% policristalina, indicada na Figura 1.2 por HTP, $M_s(4,2\text{ K}) \cong 2,04\ \mu_B/\text{at Fe}$, o que está em conformidade, para uma amostra com esta composição, com o valor indicado pela correlação de ALDRED^[1], $M_s(0\text{ K}) = 2,02\ \mu_B/\text{at Fe}$. O valor conseguido para $M_s(4,2\text{ K})$ para as 100 h de moagem apresenta uma variação de 40 % relativamente ao valor de $M_s(4,2\text{ K})$ para a

amostra α -Fe_{53,5}Cr_{46,5} at% policristalina. Esta variação foi interpretada como sendo devido ao refinamento das cristalites^{[2], [18], [19]}, tendo sido rejeitada a hipótese de amorfização com base em estimativas de entalpia^[18]. Contudo, MÉSZÁROS *et al.*^[14] procederam à moagem de alta energia de uma amostra de α -Fe durante 440 h, obtendo uma variação na $M_s(5\text{ K})$ entre 10 % a 20 % para cristalites de dimensões entre 20 nm e 30 nm relativamente ao α -Fe policristalino. Embora os resultados destes dois estudos não sejam directamente comparáveis, os resultados obtidos por MÉSZÁROS *et al.*^[14] sugerem uma menor discrepância entre os valores da $M_s(4,2\text{ K})$ da amostra α -Fe_{53,5}Cr_{46,5} at% policristalina e os nanoestruturados obtidos por BAKKER *et al.*^[2]. No âmbito da espectroscopia de Mössbauer, podem ser ainda apontados outros argumentos^{[6], [7]} que enfraquecem a interpretação de BAKKER *et al.*^[2]. Assim, adquiriu-se um moinho do tipo contentor vibrante e procedeu-se à moagem de alta energia numa atmosfera de argon de amostras de composição idêntica à σ -Fe_{53,5}Cr_{46,5} at% policristalina, de modo a reproduzir os resultados experimentais de BAKKER *et al.*^[2]. Nesse estudo^{[6], [7]}, os resultados experimentais foram monitorizados por difracção de raios X, espectroscopia de Mössbauer, magnetização de saturação à temperatura de 4,2 K, calorimetria exploratória diferencial e a composição das amostras foi determinada por microsonda electrónica. Embora se tenham obtido resultados análogos aos de BAKKER *et al.*^[2] para a difracção de raios X e para a magnetização de saturação à temperatura de 4,2 K, que permitiram também verificar a transformação $\sigma \rightarrow \alpha$, os resultados de espectroscopia de Mössbauer indicaram que as amostras também sofriam amorfização. No entanto, a presença de oxigénio e azoto nas amostras, agentes conhecidos por fomentarem a amorfização, era significativa. A contaminação por estes elementos foi atribuída, essencialmente, a impurezas na atmosfera de Ar e talvez a um isolamento menos capaz do contentor do moinho^{[6], [7]}.

No presente estudo, de modo a determinar se a amorfização nas ligas de Fe-Cr é um fenómeno que se manifesta apenas na presença de oxigénio e azoto ou se se trata de um fenómeno intrínseco da moagem de alta energia, procedeu-se ao processamento de amostras de Fe-Cr equiatómicas nas fases σ e α mas submetendo o contentor do moinho acima referido a um vazio da ordem dos 10^{-6} Torr. De modo a ser possível comparar resultados, procedeu-se também ao processamento de uma amostra sensivelmente equiatómica de α -FeCr sob uma atmosfera de argon.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALDRED, A. T., «Ferromagnetism in Iron-Chromium Alloys. Bulk Magnetization Measurements», *Phys. Rev. B.*, **14**, 219-227, 1976.
- [2] BAKKER, H., ZHOU, G. F., YANG, H., «Mechanically Driven Disorder and Phase Transformations in Alloys», *Prog. Mater. Sci.*, **39**, 159-241, 1995.
- [3] CIESLAK, J., DUBIEL, S. M., «Nucleation and growth versus spinodal decomposition in Fe-Cr alloys», *J. Alloys Compd.*, **269**, 208-218, 1998.
- [4] CIESLAK, J., DUBIEL, S. M., SEPIOL, B., «Mossbauer-effect study of the phase separation in the Fe-Cr system», *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 6709–6717, 2000.
- [5] CIESLAK, J., *et al.*, «Electronic Structure of a σ -FeCr Compound», *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 2008.
- [6] COSTA, B.F.O., LE CAËR, G., LOUREIRO, J.M., AMARAL, V.S., «Mechanically induced phase transformation of sigma phase of nanograined and coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys», *J. Alloys Compd.* **424**, 131-140, 2006.
- [7] COSTA, B.F.O., LOUREIRO, J.M., LE CAËR, G., «Phase transformations of σ -FeCr induced by ball milling», *Hyperfine Interact.*, **165**, 107-112, 2006.
- [8] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ* , Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, 1998.
- [9] DANOIX, F., AUGER, P., «Atom Probe Studies of the Fe–Cr System and Stainless Steels Aged at Intermediate Temperature: A Review», *Mater. Charac.*, **44**, 177-201, 2000.
- [10] DANOIX, F., AUGER, P., BLAVETTE, D., «Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition», *Microsc. Microanal.*, **10**, 349–354, 2004.
- [11] DUBIEL, S. M., INDEN, G., «On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System: a Mössbauer Study on Long Term Annealed Alloys», *Z. Metalk.*, **87**, 544-549, 1987.
- [12] HONJO, M., SAITO, Y., «Numerical Simulation of Phase Separation in Fe–Cr Binary and Fe-Cr-Mo Ternary Alloys with Use of the Cahn–Hilliard Equation», *ISIJ Inst.*, **40**, 914-919, 2000.
- [13] LE CAËR, G., DELCROIX, P., COSTA, B. F. O., «Mossbauer spectrometry of near equiatomic Fe-Cr alloys: Phase separation at high temperature?», *J. Alloys Compd.*, **434-435**, 587-589, 2007.
- [14] MÉSZÁROS, S., *et al.*, «Identification of a disordered magnetic phase in pure nanocrystalline iron», *Philos. Mag. B*, **81**, 1597–1602, 2001.
- [15] MILLER, M. K., *et al.*, «Spinodal Decomposition in Fe-Cr Alloys: Experimental Study at the Atomic Level and Comparison with Computer Models — I. Introduction and Methodology», *Acta Metall. Mater.*, **43**, 3385-3401, 1995.
- [16] OLSSON, P., *Modeling of Formation and Evolution of Defects and Precipitates in Fe-Cr Alloys of Reactor Relevance*, Ph. D. Thesis, Uppsala University, 2005.
- [17] UJIHARA, T., OSAMURA, K., «Kinetic Analysis of Spinodal Decomposition Process in Fe-Cr Alloys by Small Angle Neutron Scattering», *Acta Mater.*, **48**, 1629-1637, 2000.
- [18] YANG, H., *Mechanical Induced Physical and Structural Changes in Materials*, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, 1996.
- [19] YANG, H., BAKKER, H., «Formation of Amorphous and Metastable Phases from the σ Phase by Ball Milling», *Mat. Sci. Engng.*, **A181/A182**, 1207-1211, 1994.

O SISTEMA Fe-Cr E A FASE SIGMA

2.1. O SISTEMA Fe-Cr

2.1.1. O diagrama de fases

Embora o sistema Fe-Cr tenha sido objecto de estudos intensivos por um vasto número de autores e por uma grande variedade de métodos, subsiste ainda alguma discordância relativamente às fronteiras da localização da lacuna de miscibilidade e das fronteiras das fases α -FeCr e σ -FeCr. O diagrama de fases do Fe-Cr à pressão atmosférica é apresentado na Figura 2.1. A partir da Figura 2.1, verifica-se que o Fe puro

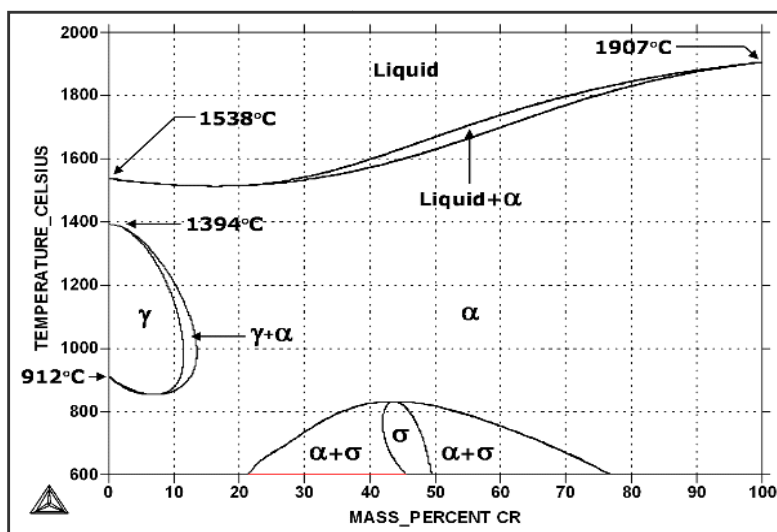


Figura 2.1 Diagrama de fases do sistema Fe-Cr^[1].

acima dos 1538°C se encontra na fase líquida. Entre as temperaturas de 1538°C e 1394°C obtém-se o α -Fe, que tem uma estrutura cúbica de corpo centrado. O γ -Fe, com estrutura cúbica de faces centradas, encontra-se entre as temperaturas de 1394°C e 912°C. Abaixo dos 912°C encontra-se novamente o α -Fe. O Cr, por sua vez, tal como mostra a Figura 2.1, não tem formas alotrópicas à pressão atmosférica. Acima dos 1907°C o Cr está na fase líquida e abaixo desta temperatura obtém-se o α -Cr, também de estrutura cúbica de corpo

centrado. As solubilidades do Cr no Fe e vice-versa são muito baixas. Embora a Figura 2.1 não o mostre, a 400°C a solubilidade do Fe no Cr é aproximadamente de 5% at enquanto a solubilidade do Cr no Fe é cerca de 9% at. Ainda à temperatura de 400°C, para composições de Cr entre os 9% at e os 95% at encontra-se a lacuna de miscibilidade. O domínio desta estende-se até à temperatura de 475°C, sendo constituída pelas fases de α -Cr e α -Fe em equilíbrio^[4]. Entre os 475°C e os 820°C para composições entre 41% at e 51% at em Cr é o domínio da fase σ , de estrutura tetragonal. Esta é ladeada por um domínio bifásico, onde coexistem em equilíbrio as fases α -FeCr e σ -FeCr. Para composições inferiores a 11,5% at em Cr e temperaturas entre os 831°C e os 1394°C encontra-se o domínio da fase γ -FeCr. Adjacente ao domínio da fase γ -FeCr, localiza-se um estreito domínio bifásico, que se estende até 13,5% at em Cr, onde as fases γ -FeCr e α -FeCr coexistem em equilíbrio. O restante diagrama de fases até à linha de equilíbrio com fase líquida é dominado pela fase α -FeCr. Abaixo dos 600°C as fronteiras são ainda indefinidas, uma vez que existem muitos resultados não concordantes para estas. Na Figura 2.1 também não está indicada a temperatura de Curie, abaixo da qual a fase α -FeCr é ferromagnética e acima é paramagnética. Esta, todavia, assume o valor de 770°C para o Fe puro e decresce até cerca de 625°C até atingir o domínio bifásico α - σ , a cerca de 23% at em Cr, a partir do qual se mantém constante até aos limites do domínio da fase σ -FeCr, a partir dos quais cai abruptamente para os -196°C^[4].

2.2. A FASE σ

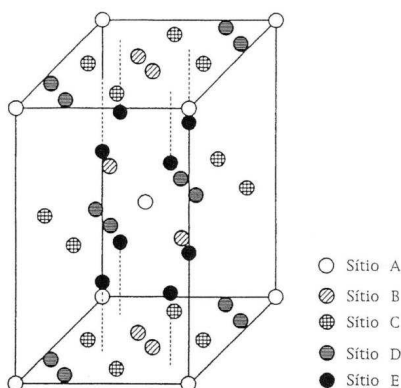


Figura 2.2 Estrutura cristalográfica da fase σ ^[4].

A fase σ pertence ao conjunto de estruturas topologicamente compactas, apresentando uma estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária e manifesta-se em sistemas que envolvem metais de transição.

As fases sigma não têm uma composição estequiométrica bem definida e, portanto, as ligas que se encontram no domínio desta fase não têm uma ordenação completa. Existe, todavia, uma propensão acentuada para algumas posições atômicas em assegurarem o mesmo número de primeiros vizinhos, i.e., algumas posições atômicas têm um número de coordenação preferencial. Tal como se indica na

Figura 2.2, as cinco posições ocupadas pelos átomos designados por A, B, C, D e E são não equivalentes. Para uma liga Fe_{53,5}Cr_{46,6} % at os parâmetros da rede são $a = (8,7995 \pm 0,0004) \text{ \AA}$ e $c = (4,5442 \pm 0,0002) \text{ \AA}$. Como a fase α tem uma estrutura cúbica de corpo centrado, as fases α e σ são facilmente distinguíveis por difracção de raios X.

Esta fase caracteriza-se por uma elevada dureza, sendo extraordinariamente quebradiça. À temperatura ambiente é paramagnética, tornando-se ferromagnética à temperatura de 77 K. Esta característica permite também distingui-la facilmente por espectroscopia de Mössbauer da fase α , que é ferromagnética à temperatura ambiente^[4].

2.2.1. Nucleação e crescimento e decomposição spinodal

A energia livre de Gibbs ou entalpia livre, G , é dada pela equação (2.1), onde H , T e S são a entalpia,

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

a temperatura e a entropia, respectivamente. A energia livre de uma mistura heterogénea (ou mistura mecânica) de componentes A e B, $G(x)$, é dada apenas pela média das energias livres de cada um dos componentes puros, μ_A^0 e μ_B^0 , respectivamente, ponderada pelas respectivas fracções, tal como se indica na equação (2.2) e se ilustra na Figura 2.3, onde x é a composição do componente B. Relativamente a uma

$$G(x) = (1-x)\mu_A^0 + x\mu_B^0 \quad (2.2)$$

mistura mecânica, a entalpia livre de uma solução ideal em equilíbrio apresenta uma contribuição adicional, ΔG_M , denominada de entalpia livre de mistura ou de configuração. A solução ideal é caracterizada pelo

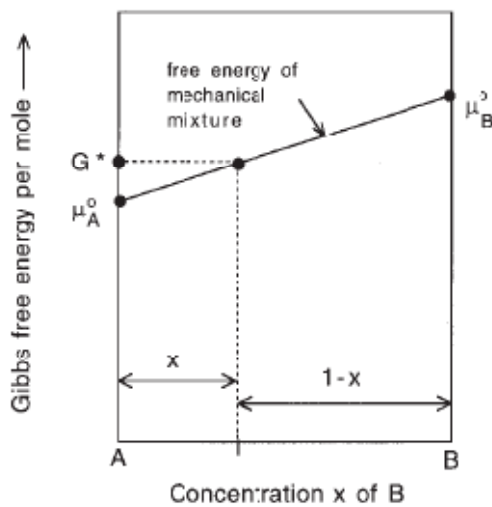


Figura 2.3 Entalpia livre de uma mistura mecânica em função da composição, x , do componente B ^[2].

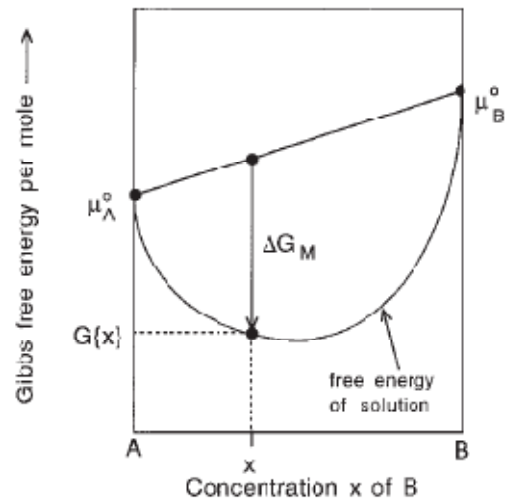


Figura 2.4 Comparação entre as entalpias livres de uma mistura mecânica e de uma solução ideal para várias composições ^[2].

facto de os átomos dos dois componentes terem uma distribuição aleatória, o que origina a entropia de configuração, $\Delta S_M > 0$, e por uma permuta entre átomos de espécies diferentes não dar origem a variações na energia potencial do sistema, de onde resulta uma entalpia de mistura nula, $\Delta H_M = 0$. O valor de ΔG_M é então dado pela equação (2.3) e exposto na Figura 2.4. Porém, as ligas metálicas raramente formam soluções ideais.

$$\Delta G_M = -T\Delta S_M \quad (2.3)$$

O modelo da solução regular, onde $\Delta H_M \neq 0$, traduz-se numa melhor aproximação à realidade. Neste tipo de soluções, ΔG_M é então determinado pela equação (2.4). Este modelo distingue as soluções em que os

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2.4)$$

átomos formam preferencialmente ligações com átomos da mesma espécie, $\Delta H_M > 0$, das soluções em que é conseguida uma configuração mais estável por ligações com átomos de espécies diferentes, $\Delta H_M < 0$. Para os casos em que $\Delta H_M < 0$ a curva de ΔG_M fica apenas mais acentuada, tal como se ilustra na Figura 2.5. Contudo, para $\Delta H_M > 0$, consoante a temperatura, a curva de ΔG_M pode sofrer uma alteração na sua curvatura, como se pode constatar pela Figura 2.6. Em soluções onde se verifica uma inversão da

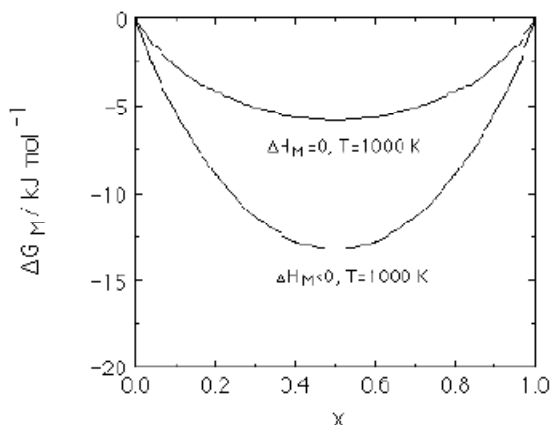


Figura 2.5 Comparação entre os gráficos de ΔG_M de uma solução ideal e uma solução regular com $\Delta H_M < 0$ [3].

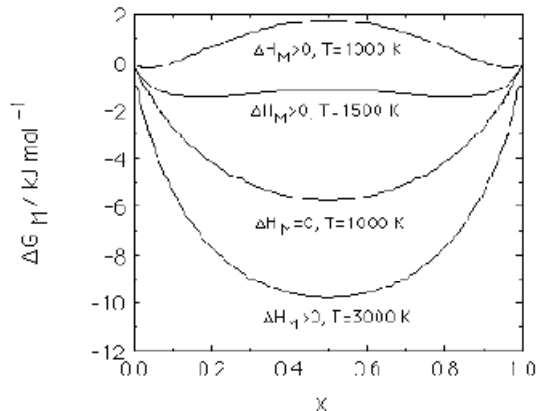


Figura 2.6 Comparação entre os gráficos de ΔG_M de uma solução ideal e uma solução regular com $\Delta H_M > 0$ a várias temperaturas [3].

curvatura de ΔG_M , à semelhança das curvas para $\Delta H_M > 0$ às temperaturas de 1000 K e 1500 K indicadas na Figura 2.6, ocorre um fenómeno físico invulgar designado por decomposição spinodal. Embora existam modelos mais sofisticados para soluções, o modelo das soluções regulares ilustra perfeitamente as condições necessárias para a ocorrência da decomposição spinodal [3], [5].

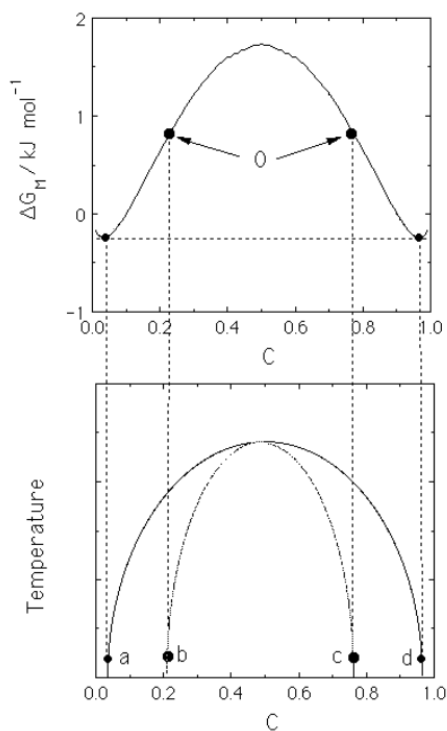


Figura 2.7 Curvas spinodal e binodal [3].

Na Figura 2.6, constata-se que, para soluções regulares, em que $\Delta H_M > 0$, a curvatura de ΔG_M , $\partial^2 \Delta G_M / \partial x^2$, na região entre os dois pontos de inflexão, é tanto mais negativa quanto mais baixa é a temperatura. Portanto, com o aumento da temperatura, os valores da curvatura nesta região aproximam-se gradualmente de zero, enquanto os pontos de inflexão se aproximam entre si. Na temperatura em que se dá o desaparecimento do máximo na região central, a curvatura anula-se e sucede a reunião dos pontos de inflexão. A esta temperatura os pontos de inflexão fecham a curva que vinham descrevendo num gráfico de temperatura em função da composição, como se mostra na Figura 2.7. O lugar geométrico dos pontos de inflexão da entalpia livre de configuração, ΔG_M , define a curva spinodal no diagrama de fases. Igualmente importante é a curva descrita, também num gráfico de temperatura em função da composição, pelos mínimos da entalpia livre. Esta curva, que se designa por curva binodal, separa a região monofásica da região bifásica, i.e., define a lacuna de miscibilidade. Na lacuna de miscibilidade o material consiste numa mistura de fases dadas pela composição

da linha binodal [3]. Para a liga Fe-Cr ocorre o endurecimento e fragilização devido à separação de fases [4]. A separação de fases na região entre a curva binodal e a curva spinodal sucede por nucleação e crescimento enquanto na região dentro da curva spinodal acontece por decomposição spinodal [3].

A decomposição spinodal ocorre espontaneamente e não necessita de período de incubação. É um processo de difusão contínua, onde não se verifica o passo de nucleação, produz duas fases quimicamente

diferentes mas com estruturas cristalinas idênticas. Existem algumas condições que se têm de verificar para que ocorra a decomposição spinodal. Os elementos da liga têm de ter uma mobilidade suficiente na matriz estrutural para que à temperatura do tratamento térmico a que a liga é submetida seja permitida interdifusão dos componentes da liga ^[4].

Os passos da decomposição spinodal no tratamento térmico incluem:

- a) Homogeneização à temperatura acima da lacuna de miscibilidade para obter uma solução sólida uniforme numa única fase;
- b) Têmpera rápida para a temperatura ambiente;
- c) Reaquecimento a uma temperatura dentro da região spinodal para iniciar a reacção, e manter-se o tempo suficiente para completar a decomposição spinodal.

2.2.2. Fases amorfas

A entalpia livre da fase amorfa, G_a , é sempre mais elevada que a sua homóloga da fase cristalina, G_c , para sistema metálicos abaixo da temperatura de fusão. Uma vez que os amorfos são fases metaestáveis, existe uma barreira de potencial para impedir que o amorfo cristalize espontaneamente ^[6]. Do mesmo modo, existe também uma barreira de potencial para que a fase cristalina sofra amorfização. Assim, a energia de activação para vencer esta barreira de potencial pode ser conseguida pela energia transmitida aos pós no processo de moagem ou, inclusivamente, no calor libertado por alguma reacção química que eventualmente possa ocorrer.

2.2.3. A transformação $\alpha \rightarrow \sigma$

A cinética da transformação $\alpha \rightarrow \sigma$ é característica de um processo de nucleação e crescimento. Como tal existe um tempo de incubação para a transformação. O tempo de incubação e a velocidade de transformação são funções da temperatura e da composição. Os tempos de incubação mais curtos e as velocidades de transformação mais elevadas são conseguidos para temperaturas entre os 650°C e 750°C e para uma composição de 46,5 % at de Cr. A deformação a frio aumenta a velocidade de transformação devido, provavelmente, ao aumento elevado da taxa de nucleação, que deixa de se efectuar apenas nos limites de grão e junções intergranulares para se verificar intensamente nas deslocações e junções intragranulares (subjunções) ^[4].

BIBLIOGRAFIA

- [1] ANDERSON, J.-O., SUNDMAN, B, «Thermodynamic properties of the Fe-Cr system», *Calphad*, **11**, 83-91, 1987.
- [2] BHADESHIA, H. K. D. H., «*Mechanically alloyed metals*», *Mater. Sci. Technol.*, **16**, 1404-1411, 2000.
- [3] BHADESHIA, H. K. D. H., Apontamentos coligidos para o curso: *Thermodynamics and Phase Diagrams*, University of Cambridge, 2002.
Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/teaching.html>.
- [4] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ .*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1998.
- [5] COTTRELL, A. H., *Introdução à Metalurgia*, 3ªEd., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1993.
- [6] LU, L., LAI, M. O., *Mechanical Alloying*, Kluwer, Boston, 1998.

MOAGEM DE ALTA ENERGIA

3.1. MOAGEM DE ALTA ENERGIA, MECANOSÍNTESE E MECANOQUÍMICA

Tradicionalmente, a moagem tem sido aplicada apenas com vista à redução do tamanho de partículas de todos os tipos de materiais. A moagem recebeu um novo alento, no final dos anos 60, com a síntese de novos produtos, os quais se observou serem resultantes da quebra e soldagem a frio de pequenas partículas^{[1], [10]}. Designou-se então por *mechanical alloying*, traduzido por mecanosíntese^[3], como um método de moagem de alta energia e a seco para a síntese de novos materiais, formados a partir da mistura de materiais diferentes pela repetida fractura e soldagem a frio destes. Entre os novos tipos de materiais formados pela mecanosíntese incluem-se ligas de elementos imiscíveis, fases amorfas, soluções sólidas estendidas ou supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis e todo o tipo de compósitos^{[6], [4]}. No início dos anos 80 mostrou-se que a moagem de alta energia de materiais com composição uniforme, tais como intermetálicos, permitia sintetizar, por exemplo, ligas amorfas, materiais nanocristalinos, desordem de fases ordenadas e fases cristalinas metaestáveis. A síntese de fase cristalina metaestável mais vulgar é a obtenção de uma fase desordenada a partir de uma fase intermetálica ordenada. Basicamente, a moagem de alta energia é um meio de induzir transformações de fases em sólidos^{[5], [6]}. Note-se que, na mecanosíntese tanto se verifica uma evolução na estrutura e na microestrutura dos materiais como uma alteração na composição química destes, enquanto que na moagem a alta energia apenas sucedem as alterações do tipo estrutural^[6]. Posteriormente, no final dos anos 80, verificou-se que a mecanosíntese possibilitava efectuar reacções químicas mecanicamente activadas do tipo sólido-sólido e do tipo sólido-líquido^{[8], [7]}, técnica que é actualmente designada por mecanoquímica^[3].

Um número significativo de grupos de investigação tem empreendido amplos esforços na simulação e quantificação do processo de moagem. Porém, as contrariedades encontradas nesse

empreendimento têm confinado o estado de conhecimento do processo a apenas alguns aspectos e a um nível semi-quantitativo. No estado actual de conhecimento, os investigadores de campo baseiam-se, essencialmente, na experiência de outros investigadores para decidirem que equipamento e que parâmetros devem seleccionar no processo de moagem^[10].

3.2. FENOMENOLOGIA

Embora em 3.1 se tenha feito a distinção entre moagem de alta energia, mecanosíntese e mecanoquímica, os processos físicos que induzem a evolução dos materiais processados são os mesmos. As partículas de pó são colhidas nas colisões de alta energia entre duas bolas ou entre uma bola e a parede do contentor, sofrendo repetida deformação plástica, fractura e soldagem a frio, como é apresentado na

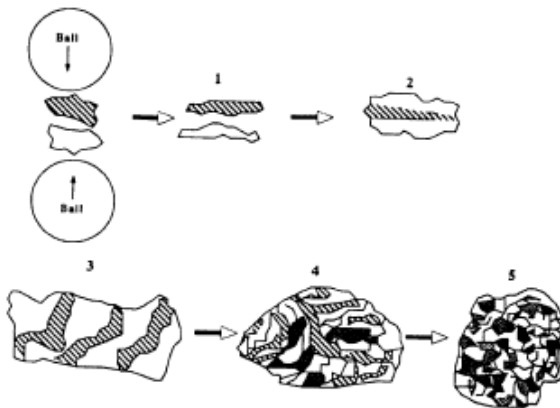


Figura 3.1 Sequência dos vários estágios de evolução das partículas a serem processados por moagem^[6].

Figura 3.1. A deformação infligida às partículas manifesta-se sob a forma de vários tipos de defeitos cristalinos, tais como deslocações, lacunas e um acrescido número de fronteiras de grão. Inicialmente, a tendência de fractura predomina sobre a soldagem a frio, desenvolvendo-se uma distribuição de tamanhos bastante dilatada. A distribuição de tamanhos das partículas obtidas por moagem obedece, geralmente, à distribuição log-normal. Este processo, todavia, continua até a distribuição de tamanhos das partículas atingir um estado estacionário, onde a taxa de soldagem a frio, que tende a aumentar o tamanho das

partículas, equilibra taxa de fractura, que tende a diminuir as dimensões destas. Trata-se de um equilíbrio dinâmico, pois embora as dimensões das partículas continuem em média constantes, as suas superfícies e

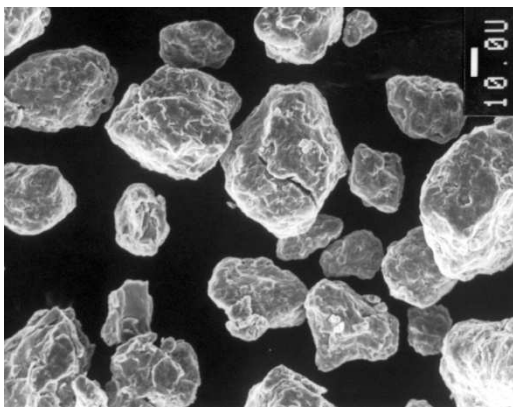


Figura 3.2 Micrografia (MEV) de uma liga α -FeCr obtida por mecanosíntese.

as suas estruturas são continuamente renovadas. A competição entre estes dois mecanismos redonda numa propensão para a homogeneização das dimensões das partículas. No estado estacionário, a distribuição de tamanhos das partículas culmina no seu valor mais estreito, uma vez que as partículas de maiores dimensões mantêm a tendência de fracturar e, por outro lado, as partículas de menores dimensões, além de serem submetidas ao processo de soldagem, suportam melhor a deformação sem fragmentar. A taxa de deformações, porém, evolui até ser atingida a saturação. Na

Figura 3.2, ilustra-se a morfologia e distribuição de tamanhos (em μm) obtida por para uma liga de α -FeCr numa micrografia, obtida por microscopia electrónica de varrimento (MEV). A dimensão média das cristalites obtidas, D , para além de estarem subordinadas ao material processado, dependem de parâmetros macroscópicos do processo, tais como o tempo total de moagem, da temperatura de processamento e de agentes de controlo do processo. Consegue-se, portanto, um amplo intervalo de valores realizáveis para, D sendo bastante frequente alcançar valores entre 1 nm e 10 nm. Comparativamente aos materiais

policristalinos normais, estes materiais nanoestruturados aduzem uma elevada densidade de interfaces. Uma fracção significativa dos átomos que constituem os materiais nanoestruturados encontra-se em ambientes com defeitos cristalinos, sendo atribuído à fronteira de grão uma fracção volúmica de 20 %^{[8], [7], [6], [9]}.

Grande parte da energia dispendida no processo de moagem é libertada sob a forma de calor, aumentando localmente a temperatura das partículas. Para sistemas metálicos, crê-se que estes aumentos locais de temperatura sejam inferiores a 300 K. A restante energia é armazenada na sua maioria nas fronteiras de grão, sendo apenas uma pequena parcela imputada aos restantes defeitos cristalinos. Assim, os fenómenos difusionais são incrementados devido à renovação das superfícies, a uma taxa de deformações elevada e ao aumento da temperatura. A magnitude da difusão permite misturar os elementos de uma forma eficiente até à escala atómica^{[8], [6], [9]}.

3.3. MOINHOS

Os moinhos laboratoriais mais utilizados, ilustrados na Figura 3.3, são dos seguintes tipos: planetário; atritor; vibratórios; e de contentor vertical vibrante^[6]. O funcionamento destes tipos de moinhos

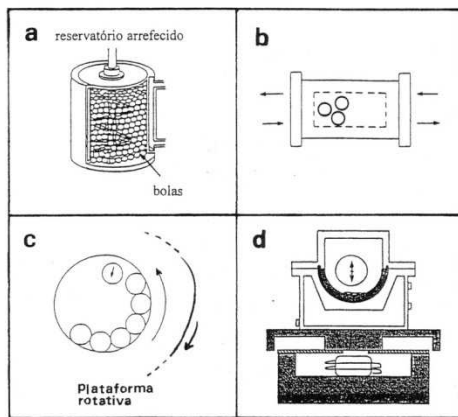


Figura 3.3 Esquemas dos moinhos mais usados a nível laboratorial: **a)** atritor; **b)** vibratório; **c)** planetário; **d)** contentor vertical vibrante^[3].

e outros mais específicos pode ser encontrado na literatura especializada^{[7], [8]}. O moinho utilizado é do tipo contentor vibrante, *Fritsch PO ball mill*, cuja foto é exposta na Figura 3.4. Neste tipo de moinhos, existe apenas uma bola e o contentor vibra verticalmente, com frequência regulável, fazendo com que a bola produza choques frontais e de incidência normal. A dimensão da bola no moinho de contentor vibrante é muito superior à dimensão das bolas usadas em outro tipo de moinhos^[3]. Para o moinho empregado, em particular, a bola tem um diâmetro de 5 cm e uma massa de 500 g, cuja dimensão pode ser comparada com a dimensão do contentor, em aço endurecido, a partir da Figura 3.4.



Figura 3.4 Fotografias do moinho utilizado, *Fritsch PO ball mill*, e do contentor com a bola dentro, onde se pode observar a relação de tamanho entre estes.

3.4. PARÂMETROS MACROSCÓPICOS

Como parâmetros macroscópicos que afectam a mecanosíntese e a moagem a alta energia podem referir-se o tipo de moinho, a intensidade da moagem, o tempo de moagem, a relação de carga, a contaminação (pela atmosfera de moagem e pelas ferramentas de moagem), o tamanho do contentor e a extensão com este é preenchido, a temperatura de moagem e agentes de controlo do processo (agentes de superfície e lubrificantes)^{[8], [7]}. Em seguida, comentar-se-á em maior detalhe os parâmetros macroscópicos que tiveram mais influência no trabalho desenvolvido. Como não se procedeu à escolha de um moinho com base nas suas potencialidades, a moagem foi processada à temperatura ambiente e não foram usados agentes de controlo do processo, não se efectuará uma explanação sobre os parâmetros macroscópicos correspondentes. A quantidade típica de material processada neste trabalho ocupa uma fracção insignificante do volume do contentor e, por conseguinte, também não se justifica aqui uma exposição sobre o tamanho do contentor e a extensão com este é preenchido.

Relação de carga

A relação entre a massa das bolas e a massa do pó ou relação de carga (RC), como também é designada^[8], é um parâmetro que determina a cinética do processo de moagem. Assim, quanto maior for RC menor é o tempo de moagem requerido para alcançar o estágio final da transformação em curso^{[7], [8]}. O aumento de RC significa um maior número de colisões por unidade de massa e tempo. Devido ao incremento de temperatura associado ao aumento da frequência de colisões, os processos difusionais são também potenciados^[7]. Valores típicos de RC variam entre 1:1 e 500:1, dependendo do tipo de moinho e do compromisso adoptado entre o tempo total de processamento e a quantidade processada^{[7], [8]}.

A escolha de RC, todavia, pode também condicionar entre a obtenção de uma fase cristalina em equilíbrio e a obtenção de uma fase metaestável^[8].

Intensidade da moagem

A intensidade de moagem é um parâmetro da maior importância, uma vez que é directamente proporcional à potência gerada no processo de moagem^[7]. A potência dispendida na moagem determina a cinética do processo em curso e, por vezes, estabelece a exequibilidade desse processo. Usualmente, moinhos mais energéticos conseguem produzir o produto final mais rapidamente^[5]. A intensidade da moagem pode ser elevada pelo aumento da relação de carga, alterando a relação entre o número de bolas e a sua própria massa, pela distribuição do tamanho das bolas ou pelo aumento da velocidade de vibração ou rotação, consoante o tipo de moinho^{[7], [10], [5]}. Pode concluir-se então que a intensidade de moagem e RC gozam de algum grau de correlação. A intensidade da moagem, porém, é uma quantidade mais abrangente, visto que mede outros factores que influenciam a frequência de colisões. Mais importante que a frequência de colisões é a eficiência de impacto das mesmas, pois apenas as colisões capazes de infligir deformação plástica, fractura e soldagem a frio são relevantes no processo de moagem^[10]. É a repetição continuada destes mecanismos que permite às partículas colhidas durante as colisões trocar matéria de modo permanente entre elas^[6]. Assim, uma maior intensidade de moagem corresponde a uma maior transferência de energia para as partículas de pó e uma maior dissipação de energia sob a forma de calor, traduzindo-se num aumento de temperatura e, conseqüentemente, num aumento da difusão^[7].

O aumento da temperatura pode ser nefasto, uma vez que pode acelerar a decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou de outras fases metaestáveis formadas durante a moagem. Por

exemplo, quando o objectivo é a amorfização do material, a temperatura não pode exceder a temperatura crítica de amorfização, sob pena de uma cristalização parcial pela denominada recristalização dinâmica. Contudo, a energia livre dos pós aumenta com os vários defeitos introduzidos pela deformação plástica do material e, por conseguinte, é dependente da intensidade de moagem. Deste modo, abaixo de uma determinada intensidade de moagem não se fomenta a amorfização ou então esta só se verifica para tempos de moagem excessivamente longos. Situações existem, contudo, em que há vantagem em promover os fenómenos difusionais. Assim, em geral, tal como no caso particular da amorfização, a intensidade de moagem ideal é um equilíbrio delicado, que só é conseguido por tentativa e erro e que depende, obviamente, do tipo de moinho utilizado e dos objectivos a atingir^{[7], [8]}.

Contaminação

A contaminação ocorre por via da atmosfera de moagem e pelo desgaste das bolas e do contentor, estes últimos designados, normalmente, por ferramentas de moagem.

O Fe e o Cr são os contaminantes mais comuns provenientes das bolas e do contentor do moinho. Durante os impactos mais energéticos as partículas não só se soldam entre si como se soldam também entre as bolas e o contentor do moinho, incorporando aqueles metais. Estas, durante o processo, acabam por se partir e arrastar consigo o Fe e o Cr. Um dos modos de atenuar os efeitos deste tipo de contaminação é utilizar ferramentas de moagem com composição semelhante à dos materiais a serem processados^{[7], [8]}. Outros materiais especializados têm sido utilizados como ferramentas de moagem cujo desgaste não seja um contaminante danoso para os materiais processados^[8]. Por exemplo, ferramentas de moagem de bióxido de zircónio, que não tem contaminantes magnéticos, têm sido utilizadas na moagem de Fe^[6].

A extensão da absorção do O₂ e do N₂, quando presentes na atmosfera de moagem, é suficiente para alterar significativamente a composição de ligas metálicas que estão ser processadas, chegando mesmo a alterar o parâmetro de rede das mesmas. As superfícies renovadas, produzidas ininterruptamente pela fractura, reagem imediatamente com o O₂ e do N₂. Em determinadas ligas metálicas, tal como Fe-Cr, a presença destes gases potencia a amorfização. Para evitar a contaminação pela atmosfera de moagem, o processo opera sob vácuo ou sob uma atmosfera inerte, geralmente Ar ou He, sendo, no entanto, a operação sob vácuo tanto mais segura quanto mais perniciosos forem os efeitos da contaminação. Existem relatos de contaminação com uma atmosfera de moagem constituída por Ar, supostamente inerte. A presença de impurezas no Ar, geralmente O₂ e do N₂, mesmo em pequenas quantidades, são o suficiente para desencadear ou acelerar a amorfização dos materiais a serem processados para tempos de moagem extensos. No processo de recolha de amostras, a exposição do material à atmosfera ambiente é evitada mediante a utilização de uma caixa de luvas, que é preenchida com uma atmosfera inerte. Este procedimento deve ser também executado no carregamento do moinho quando o processamento dos materiais decorre sob uma atmosfera inerte^{[7], [8], [1]}.

Todavia, o efeito da contaminação também pode ser tanto irrelevante como pode ser benéfico. A contaminação pelo N₂ poder útil quando se pretende a formação de nitretos. Situações existem, inclusivamente, em que se escolhe como atmosfera de moagem o N₂ ou o H₂ para a formação de nitretos ou hidretos, respectivamente. Outras atmosferas podem ser escolhidas para diferentes objectivos. A amorfização de uma liga, acima referida para o caso da liga Fe-Cr, potenciada pelo O₂ e/ou N₂, pode ser um dos objectivos do processo de moagem em causa. Aplicações especializadas para a contaminação pelo Fe e Cr provenientes das ferramentas de moagem podem também ser encontradas na bibliografia^{[8], [7], [6]}.

Tempo de moagem

O tempo de moagem, por norma, é escolhido de modo a ser atingido o estado estacionário entre a fractura e a soldagem a frio, a partir do qual as partículas processadas não manifestam transformações mensuráveis. Nesta situação, o tempo de moagem depende, obviamente, da relação de carga e da intensidade de moagem. Deve ter-se em consideração que a contaminação aumenta com o tempo de processamento das amostras e, por conseguinte, quando esta é nefasta para o processo pretendido, como acontece a maior parte das vezes, o tempo de moagem deve ser apenas o estritamente necessário^[8].

3.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como foi mencionado em 1.2, o moinho adquirido, *Fritsch P0 ball mill*, exposto na Figura 3.4, visava reproduzir os resultados obtidos por BAKKER *et al*^[1]. Todavia, o *Fritsch P0 ball mill*, tal como adquirido, não permite operar sob vácuo. Assim, foi necessário obter uma tampa para o contentor, de fabrico doméstico e construída em aço inoxidável, de modo a permitir a moagem de alta energia sob as condições pretendidas. No entanto, trata-se de uma tampa muito mais pesada do que aquela para a qual o moinho foi concebido, o que se traduziu num esforço adicional para o moinho e uma consequente diminuição da amplitude máxima de operação. Ultrapassada esta dificuldade, o moinho pode então ser ligado a um sistema de vácuo, constituído por uma bomba rotativa a montante de uma bomba difusora. Com este sistema de vácuo foi então possível alcançar pressões de 6×10^{-6} mmBar. Contudo, verificou-se que durante o processamento das amostras era impossível manter o sistema de vácuo ligado ao contentor do moinho, sob pena de uma adicional e marcada redução da amplitude máxima do moinho. Optou-se então por efectuar o melhor vácuo possível e proceder ao processamento das amostras durante períodos de 10h, após as quais o contentor do moinho era colocado em vácuo durante 2h, resultando um ciclo completo de 12h. Após 10h de ciclo de processamento, a pressão no contentor era sempre inferior a 1×10^{-3} mmBar. As 2h em que o contentor estava ligado ao sistema de vácuo garantiam, em geral, o melhor vácuo possível. Durante o início de cada ciclo de moagem era estabelecida a amplitude máxima nominal do moinho ($A = 3$). Porém, devido ao funcionamento do moinho com a tampa de fabrico doméstico, a amplitude ao longo de cada ciclo decrescia, sendo necessário proceder à sua correcção, o que nem sempre era eficaz. Para o processamento em Ar o procedimento foi sensivelmente o mesmo. O contentor, todavia, era previamente preenchido com uma atmosfera de Ar em vez de operar em vácuo. Para o efeito, foi também construída, anteriormente^[2], uma tampa para o contentor que permitisse admissão e purga de atmosfera inerte.

O lingote de σ -FeCr foi esmagado em pedaços de 2 mm a 3 mm de diâmetro em média. Foram então reunidos cerca de 5 g destes pedaços, RC \cong 1: 100, que formaram a quantidade inicial a ser processada e que originou um conjunto de amostras recolhidas. Esta quantidade de material foi processada em ciclos acumulados de 10h e em vácuo de modo a perfazer o tempo de processamento requerido. As amostras processadas foram recolhidas numa câmara de luvas. Após a recolha de algumas amostras processadas, sem que a quantidade em processo diminuísse muito abaixo dos 5 g, todo o material foi recolhido, procedendo-se de seguida à limpeza do moinho. Este procedimento foi repetido sempre que necessário. Para o processamento da liga α -FeCr procedeu-se do mesmo modo, embora o respectivo lingote tenha sido previamente fragilizado por arrefecimento em azoto líquido.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BAKKER, H., ZHOU, G. F., YANG, H., «Mechanically Driven Disorder and Phase Transformations in Alloys», *Prog. Mater. Sci.*, **39**, 159-241, 1995.
- [2] COSTA, B.F.O., LE CAËR, G., LOUREIRO, J.M., AMARAL, V.S., «Mechanically induced phase transformation of sigma phase of nanograined and coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys», *J. Alloys Compd.* **424**, 131-140, 2006.
- [3] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ* , Tese de Doutorado, Universidade de Coimbra, 1998.
- [4] FROES, F. H., *et al.*, «Synthesis of intermetallics by mechanical alloying», *Mater. Sci. Eng.*, **A192/193**, 612-623, 1995.
- [5] KOCH, C. C., WHITTENBERGER, J. D., «Review: Mechanical milling/alloying of intermetallics», *Intermetallics*, **4**, 339-355, 1996.
- [6] LE CAËR, G., *et al.*, «High-Energy Ball-Milling of Alloys and Compounds», *Hyperfine Interact.*, **141/142**, 63-72, 2002.
- [7] LÜ, L., LAI, M. O., *Mechanical Alloying*, Kluwer, Boston, 1988.
- [8] SURYANARAYANA, C., «Mechanical alloying and milling», *Prog. Mater. Sci.*, **46**, 1-184, 2001.
- [9] YANG, H., *Mechanical Induced Physical and Structural Changes in Materials*, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, 1996.
- [10] ZHANG, D.L., «Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling», *Prog. Mater. Sci.*, **49**, 537-560, 2004.

ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER

4.1. FLUORESCÊNCIA NUCLEAR RESSONANTE EM ÁTOMOS LIVRES

Um núcleo instável, a uma determinada altura da sua vida, decai para um núcleo filho por intermédio de um decaimento α ou β , ou por uma sequência destes, ficando o núcleo final num estado excitado. Os estados excitados do núcleo final decaem por meio de emissão de fotões γ em competição com a conversão interna. O decaimento por conversão interna é normalmente favorecido em processos de baixa energia ou relativamente a fotões γ de elevada multipolaridade. Contudo, nas transições $E0$ ($0^+ \rightarrow 0^+$) a emissão de fotões γ é absolutamente proibida, ocorrendo somente a conversão interna^[28]. A espectroscopia de Mössbauer pode ser realizada tanto com fotões γ como com electrões de conversão interna, embora cada um destes campos tenha a sua aplicação específica o primeiro é mais abrangente e, portanto, será o objecto desta discussão. Assim, o interesse reside apenas nos processos em que os estados excitados decaem por emissão de fotões γ .

4.1.1. Leis de conservação para o átomo livre

Quando ocorre uma emissão γ ou uma absorção ressonante γ por um núcleo de um átomo livre, as leis de conservação, em regime não relativista, de momento linear e de energia são dadas, respectivamente, pelas equações (4.1) e (4.2), referindo-se o sinal superior à emissão e o inferior à absorção

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' \pm \mathbf{p}_\gamma \quad (4.1)$$

$$E + E_i = E_f \pm E_\gamma + E' \quad (4.2)$$

ressonante. Nestas equações, E_i e E_f são os estados de excitação inicial e final do núcleo, E_γ e \mathbf{p}_γ são a

energia e o vector momento do fóton γ , E e \mathbf{p} são a energia cinética e o vector momento iniciais do átomo e E' e \mathbf{p}' são a energia cinética e o vector momento finais do átomo.

Considere-se, inicialmente, a situação em que o átomo está em repouso relativamente ao referencial laboratório, ou seja, $E=0$ e $\mathbf{p}=\mathbf{0}$. Da equação (4.1) verifica-se que as magnitudes dos vectores momento são iguais, i.e., $p'=p_\gamma$. Como $E'=p'^2/2m$, onde m é a massa do átomo, e $E_\gamma=c p_\gamma$ resulta então que $E_R=E'=E_\gamma^2/2mc^2$, onde E_R corresponde a E' para o caso em que $E=0$ e $\mathbf{p}=\mathbf{0}$, vulgarmente designada de energia de recuo do átomo. Definindo a energia da transição como $E_0=\pm(E_i-E_f)$ e substituindo na equação (4.2) E_R e E_0 , resulta uma equação quadrática em E_γ . Tendo em conta que mc^2 é da ordem de $A \times 10^3$ MeV, onde A é o número de massa do átomo, e que E_0 é tipicamente muito inferior a 10 MeV, então o termo $(1+2E_0/mc^2)^{1/2}$ que aparece na solução de E_γ pode ser expandido em série até ao termo de 3ª ordem, resultando a equação (4.3) ^{[28],[17]}.

$$E_\gamma \approx E_0 \mp \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (4.3)$$

Embora E_γ se afaste de E_0 por E_R , pois em boa aproximação $E_R \approx E_0^2/2mc^2$, que é uma quantidade muito pequena comparativamente a E_0 , a relação entre E_R e a largura natural da linha do fóton γ emitido/absorvido, Γ , é de várias ordens de grandeza. A partir da relação de incerteza de Heisenberg tempo-energia, equação (4.4), a largura natural da linha pode ser estimada tal como se indica na equação (4.5),

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2 \quad (4.4)$$

$$\Gamma = \hbar \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_f} \right) \quad (4.5)$$

onde τ_i e τ_f são os tempos de vida média dos estados inicial e final, $\hbar=h/2\pi$ e h é a constante de Planck ^[4]. Se algum dos estados corresponder ao estado fundamental, o seu tempo de vida média é infinito e a largura natural da linha reduz-se a \hbar/τ , onde τ é o tempo de vida média do estado excitado. Note-se que a equação (4.5) e grandezas envolvidas referem-se apenas a processos que envolvem fótons γ . A largura natural da linha que envolve todos os processos, fótons γ e conversão interna, Γ_T , relaciona-se com Γ tal como indicado na equação (4.6) ^[17]. Nesta equação, α é o coeficiente de conversão interna total dado pela equação (4.7), onde λ_γ e $\lambda_{e,\chi}$ são, respectivamente, as constantes de decaimento por emissão γ e de decaimento por conversão interna para a camada χ ^[28], sendo $\lambda=\tau^{-1}$.

$$\Gamma = \frac{1}{1+\alpha} \Gamma_T \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{\sum_\chi \lambda_{e,\chi}}{\lambda_\gamma} \quad (\chi = K, L, M, \dots) \quad (4.7)$$

Na Tabela 4.1, indicam-se algumas estimativas para a relação E_R/Γ . Da análise dos valores de E_R/Γ indicados nesta tabela, verifica-se que se um dos átomos estiver livre, o emissor ou o absorvente, o fóton γ que comunica com ambos não consegue provocar uma absorção ressonante. O defeito de energia, que é a diferença entre o centróide da distribuição de energia que o fóton γ deve ter para provocar uma absorção, $E_{\gamma,a}$, e o centróide da distribuição de energia do fóton γ emitido, $E_{\gamma,e}$, será portanto de E_R se apenas um dos átomos estiver livre e de $2E_R$ se ambos os átomos estiverem livres.

Este aspecto é ilustrado na Figura 4.1

Tabela 4.1 Estimativa de E_R / Γ e grandezas necessárias à sua determinação para os nuclídeos indicados, onde se utilizou $\hbar = 6,58217 \times 10^{-16}$ eV·s e $u = 931,502$ MeV/c²[28]. As transições indicadas são todas para o estado fundamental.

${}^A\text{X}$	[28]	[45]	[45]			
	$m({}^A\text{X}) / u$	E_0 / keV	E_R / eV	$T_{1/2} / \text{ns}$	Γ / eV	E_R / Γ
${}^{57}\text{Fe}$	56,935 396	14,4	$2,0 \times 10^{-3}$	100	$4,6 \times 10^{-9}$	$4,3 \times 10^5$
${}^{119}\text{Sn}$	118,903 311	24	$2,6 \times 10^{-3}$	18	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^5$
${}^{191}\text{Ir}$	190,960 584	129	$4,7 \times 10^{-2}$	0,13	$3,5 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^4$

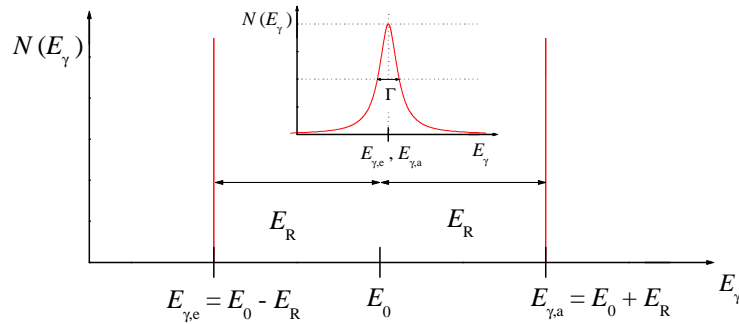


Figura 4.1 Distribuições de energia dos fótons γ para a emissão e absorção (Lorentzianas) em que ambos os átomos, emissor e absorvente, são livres. Neste caso, os centróides distam de $2E_R$ não havendo sobreposição dos espectros, impossibilitando a fluorescência ressonante nuclear. A relação E_R / Γ é tão elevada que as distribuições de energia são autênticas funções δ . É também apresentado um zoom onde a escala das energias foi ampliada de $10^5 \times E_R$.

4.1.2. Espectro de energia para um gás em equilíbrio térmico

Considerando que, para um gás em equilíbrio térmico à temperatura T , as moléculas apresentam uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, dada pela equação (4.8), onde n é o número de moléculas

$$g(v_x)dv_x = n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)dv_x \quad (4.8)$$

por unidade volume, m é a massa das moléculas e $g(v_x)dv_x$ é o número médio de moléculas por unidade de volume com velocidade segundo xx' entre v_x e $v_x + dv_x$, independentemente dos valores das outras componentes de velocidade [41]. Isolando e elevando ao quadrado o termo \mathbf{p}' da equação (4.1), tendo em consideração a relação entre o momento e a energia cinética e que $E_R = p_\gamma^2 / 2m$, obtém-se a equação (4.9), que permite obter a energia cinética final no referencial do laboratório¹, E' , para um átomo com um estado

$$E' = E + E_R \mp 2\sqrt{E_R E} \cos \phi \quad (4.9)$$

cinético diferente de $E=0$ e $\mathbf{p}=\mathbf{0}$ durante a emissão/absorção, onde $\cos \phi = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}_\gamma / p p_\gamma$. Substituindo a equação (4.9) na equação (4.2), obtém-se o valor para a energia do fóton, E_γ , como indica a equação (4.10).

¹ Tal como se fez notar anteriormente, o sinal superior/inferior dos símbolos \pm ou \mp é relativo à emissão/absorção, excepto referência em contrário.

$$E_\gamma = E_0 \mp E_R + 2\sqrt{E_R E} \cos \phi \quad (4.10)$$

Da equação (4.10), verifica-se que se o ângulo ϕ , entre \mathbf{p} e \mathbf{p}_γ , for tal que $0^\circ < \phi < 90^\circ$ então para a emissão/absorção E_γ afasta-se/aproxima-se de E_0 , enquanto que para $90^\circ < \phi < 180^\circ$ verifica-se o oposto. Designando por $E_{\gamma 0}$ a energia do fóton γ para a emissão/absorção quando o átomo está inicialmente em repouso, i.e., $E_{\gamma 0} = E_0 \mp E_R$, e por v_x a componente da velocidade do átomo na mesma direcção do fóton, obtém-se por manipulação da equação (4.10) a equação (4.11), onde o sinal superior/inferior do símbolo \pm

$$E_\gamma = E_{\gamma 0} \pm \frac{v_x}{c} E_\gamma \quad (4.11)$$

vale para $\cos \phi > 0 / \cos \phi < 0$. Agrupando os termos em E_γ da equação (4.11) e truncando a expansão binomial no segundo termo do coeficiente obtido para E_γ resulta a equação (4.12), que mostra explicitamente

$$E_\gamma \approx E_{\gamma 0} \left(1 \pm \frac{v_x}{c} \right) \quad (4.12)$$

o desvio da energia do fóton por efeito de Doppler. A equação (4.12) permite o cálculo da energia de cada fóton γ emitido/absorvido por cada núcleo. Todavia, a nível experimental, as medidas são efectuadas sobre amostras, sendo por isso necessário obter a distribuição de energia dos fótons γ . Deste modo, explicitando v_x na equação (4.12) e substituindo na equação (4.8) resulta a equação (4.13), onde $P(E_\gamma)dE_\gamma$

$$P(E_\gamma)dE_\gamma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{E_{\gamma 0} \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E_\gamma - E_{\gamma 0}}{E_{\gamma 0} \sqrt{\frac{k_B T}{mc^2}}} \right)^2 \right] dE_\gamma \quad (4.13)$$

é a probabilidade de encontrar fótons γ com energia entre E_γ e $E_\gamma + dE_\gamma$. A distribuição de energia, $P(E_\gamma)$, é uma Gaussiana centrada em $E_{\gamma 0}$ e com desvio padrão $\sigma = E_{\gamma 0} (k_B T / mc^2)^{1/2}$. Na Tabela 4.2, são apresentados os desvios padrão a algumas temperaturas para os núclídeos também indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.2 Desvios padrão normalizados pela energia de recuo, σ / E_R , para os núclídeos indicados a várias temperaturas.

${}^A\text{X}$	E_R / keV	Γ / E_R	T / K			
			25	50	100	300
			σ / E_R			
${}^{57}\text{Fe}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	1,48	2,10	2,97	5,14
${}^{119}\text{Sn}$	$2,6 \times 10^{-6}$	$9,7 \times 10^{-6}$	1,29	1,82	2,57	4,46
${}^{191}\text{Ir}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$7,50 \times 10^{-5}$	0,30	0,43	0,61	1,05

As Gaussianas correspondentes ao ${}^{57}\text{Fe}$ são apresentadas na Figura 4.2. A sobreposição dos espectros de emissão e absorção mostra que existe uma probabilidade significativa para uma absorção ressonante e que esta aumenta com a temperatura. As Gaussianas relativas à emissão indicam a energia do fóton emitido em função da velocidade dos átomos relativamente à direcção e sentido fóton emitido. As Gaussianas relativas à absorção, que verificam a mesma dependência relativamente à velocidade dos átomos, indicam,

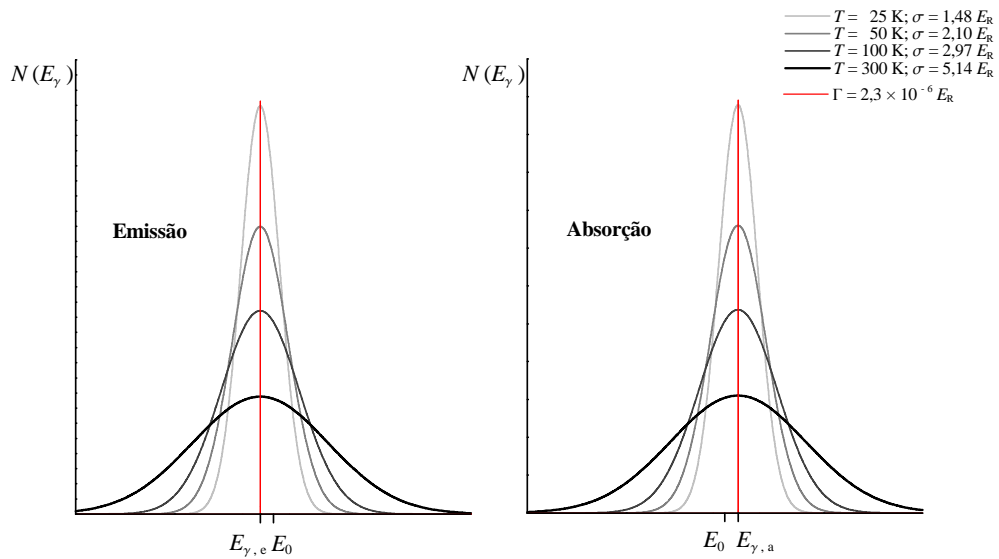


Figura 4.2 Espectros de energia dos fótons γ para átomos ^{57}Fe com uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann. A escala das ordenadas para as Gaussianas relativamente à escala das ordenadas das Lorentzianas foi ampliada de um factor de 1×10^6 .

por sua vez, a energia que o fóton deve ter para estimular uma absorção ressonante. Embora o ferro não exista na fase gasosa às temperaturas indicadas, esta análise é útil para uma melhor percepção da absorção ressonante.

4.2. O EFEITO DE MÖSSBAUER

Entre 1956 e 1957, Rudolf Ludwig Mössbauer estudava a dispersão nuclear ressonante da transição γ 129 keV do ^{191}Ir . Verificou, então, que a probabilidade de ressonância para os núcleos cujos átomos estão ligados numa rede cristalina aumenta com o abaixamento da temperatura, ao contrário do que acontece com os átomos livres. Com esta descoberta e a sua interpretação, Mössbauer foi laureado com o prémio Nobel em 1961^[17].

4.2.1. Considerações gerais sobre a rede cristalina

Um cristal é uma estrutura periódica composta pelo agregado de N células unitárias primitivas, onde cada uma destas contém r átomos (ou iões). Cada uma destas células i é localizada pelo vector da rede \mathbf{R}_i , dado pela equação (4.14), onde os n_{ik} são inteiros e os \mathbf{a}_k são os vectores primitivos da rede que definem

$$\mathbf{R}_i = n_{i1}\mathbf{a}_1 + n_{i2}\mathbf{a}_2 + n_{i3}\mathbf{a}_3 \quad (i = 1, \dots, N) \quad (4.14)$$

a célula unitária primitiva. Cada um dos r átomos na célula unitária primitiva é localizado pelo vector \mathbf{d}_{ik} ($k = 1, \dots, r$) e a posição de cada átomo no cristal é dada pelo vector \mathbf{x}_{ik} , como se indica na equação (4.15).

$$\mathbf{x}_{ik} = \mathbf{R}_i + \mathbf{d}_{ik} \quad (i = 1, \dots, N), \quad (k = 1, \dots, r) \quad (4.15)$$

A solução geral do movimento de rN iões a três dimensões é dada pela combinação linear de $3rN$ modos de vibração, cada um dos quais com a sua frequência característica^[1]. A coordenada de desvio de

cada átomo ik relativamente à sua coordenada de equilíbrio, $u_{ik\alpha}$ é dado pela equação (4.16), onde $x_{ik\alpha}$ e $x_{ik\alpha}^0$ representam, respectivamente, as coordenadas da posição actual do átomo e da sua posição de equilíbrio.

$$u_{ik\alpha} = x_{ik\alpha} - x_{ik\alpha}^0 \quad (4.16)$$

$(i = 1, \dots, N), (k = 1, \dots, r), (\alpha = 1, 2, 3)$

Para pequenas oscilações, a energia potencial do sistema pode ser expandida em série de Taylor em torno do ponto de equilíbrio. Tendo em conta que, no ponto de equilíbrio, o termo $(\partial V / \partial x_{i\alpha})_0$ é nulo e que, tal como se deduz da equação (4.16), $du_{ik\alpha} = dx_{ik\alpha}$, obtém-se então a equação (4.17) para o Hamiltoniano associado às vibrações dos átomos na rede^[6], onde se utiliza somatórios implícitos sobre índices repetidos

$$H = V_0 + \frac{1}{2} m_k \dot{u}_{ik\alpha} \dot{u}_{ik\alpha} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial u_{ik\alpha} \partial u_{jl\beta}} \right)_0 u_{ik\alpha} u_{jl\beta} \quad (4.17)$$

$(i, j = 1, \dots, N), (k, l = 1, \dots, r), (\alpha, \beta = 1, 2, 3)$

e onde m_k é a massa do átomo (ou ião) k . Na expansão da energia potencial, utilizou-se a aproximação harmónica, na qual os termos de ordem superior à segunda são desprezados. A parcela V_0 é irrelevante em termos dinâmicos e é normalmente desprezada^[1]. A equação de movimento correspondente ao Hamiltoniano acima é dada pela equação (4.18), onde o factor $(V_{ik\alpha, jl\beta})_0$ corresponde ao factor $(\partial^2 V / \partial u_{ik\alpha} \partial u_{jl\beta})_0$ na equação (4.17). Para obter soluções ondulatórias a partir da equação de movimento, recorre-se à *ansatz*^[6] dada pela equação (4.19). Esta equação é uma onda progressiva segundo a direcção do vector de onda, \mathbf{q} , em que todos os átomos nesta direcção oscilam com a mesma frequência angular ω .

$$m_k \ddot{u}_{ik\alpha} = - \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^r \sum_{\beta=1}^3 (V_{ik\alpha, jl\beta})_0 u_{jl\beta} \quad (4.18)$$

$$u_{ik\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} u_{k\alpha}(\mathbf{q}) \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i - \omega t)] \quad (4.19)$$

Os vectores de onda são limitados à forma indicada pela equação (4.20), devido à aplicação de condições fronteira periódicas de Born-von Karman. Para estas condições fronteira, tem-se que $\mathbf{u}_{ik}(\mathbf{R}_i + N_l \mathbf{a}_l) = \mathbf{u}_{ik}(\mathbf{R}_i)$, cujos N_l são números inteiros elevados, de modo a não se fazerem sentir os efeitos de superfície, tais que $N = N_1 N_2 N_3$ e os \mathbf{a}_l são os vectores primitivos da rede. Na equação (4.20), os h_l são números inteiros e os \mathbf{b}_l são os vectores primitivos da rede recíproca, que verificam a relação $\mathbf{b}_l \cdot \mathbf{a}_k = 2\pi \delta_{lk}$ ^[1], sendo dados pela equação (4.21). Para um vector da rede genérico, \mathbf{R} , a função $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}}$ só é

$$\mathbf{q} = \frac{h_1}{N_1} \mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{N_2} \mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{N_3} \mathbf{b}_3 \quad (4.20)$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad (4.21)$$

unitária se todos os factores h_k / N_k da equação (4.20) forem inteiros. Nesse caso $\mathbf{q} = \mathbf{G}$, em que \mathbf{G} é um vector da rede recíproca, dado pela equação (4.22) onde g_i é um número inteiro. Quaisquer dois vectores

$$\mathbf{G} = g_1 \mathbf{b}_1 + g_2 \mathbf{b}_2 + g_3 \mathbf{b}_3 \quad (4.22)$$

\mathbf{G}_i e \mathbf{R}_k satisfazem a relação $\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{R}_k = 2\pi n_{ik}$ com n_{ik} inteiro, ou seja, $\exp(i\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{R}_k) = 1$. Por outro lado, quaisquer

dois vectores \mathbf{q} e \mathbf{q}' com $\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{G}$ são ditos equivalentes, pois $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{R}}$. Para as magnitudes destes dois vectores de onda, se $q < q'$ tem-se, portanto, que $\lambda > \lambda'$. Contudo, os átomos do cristal oscilam exactamente do mesmo modo quando animados por qualquer uma destas ondas, não havendo nenhuma diferença física quando o cristal é percorrido por uma ou outra onda. Existem tantos vectores de onda não equivalentes como o número de células unitárias primitivas no cristal, N . Um conjunto completo de vectores de onda não equivalentes podem ser agrupados na denominada primeira zona de Brillouin, na qual os respectivos h_k verificam a restrição $-N_k/2 \leq h_k \leq N_k/2$ ($k=1, 2, 3$)^[8]. Assim, devido à relação de equivalência para os vectores de onda, interessa considerar apenas vectores de onda dentro da primeira zona de Brillouin.

Devido à periodicidade da rede, dois átomos semelhantes (em células primitivas distintas) localizados por $\mathbf{R}_1 + \mathbf{d}_k$ e $\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_s + \mathbf{d}_k$ interagem do mesmo modo que outros dois átomos também semelhantes localizados por $\mathbf{R}_2 + \mathbf{d}_k$ e $\mathbf{R}_2 + \mathbf{R}_s + \mathbf{d}_k$. Logo, $(V_{i\alpha, j\beta})_0$ não depende dos vectores \mathbf{R}_i e \mathbf{R}_j mas apenas da diferença entre estes, $\mathbf{R}_s = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$. Escrevendo então $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_s$ e substituindo na equação (4.18), depois de substituída a equação (4.19), resulta então a equação (4.23), sendo a quantidade

$$\omega^2 u_{k\alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{l=1}^r \sum_{\beta=1}^3 D_{k\alpha, l\beta}(\mathbf{q}) u_{l\beta}(\mathbf{q}) \quad (4.23)$$

onde
$$D_{k\alpha, l\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{m_k m_l}} \sum_s (V_{s, k\alpha, l\beta})_0 \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_s)$$

$D_{k\alpha, l\beta}(\mathbf{q})$ denominada de matriz dinâmica do sistema^{[6],[8]} de dimensões $3r \times 3r$, onde r é o número de átomos na célula unitária primitiva. A equação (4.23) corresponde, de facto, a um sistema de $3r$ equações homogêneas e a condição para que a solução do sistema seja não trivial é dada pela equação (4.24).

$$\det [D_{k\alpha, l\beta}(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kl}] = 0 \quad (4.24)$$

Da resolução desta equação resultam $3r$ valores próprios, $\omega_s^2(\mathbf{q})$ ($s=1, \dots, 3r$). As frequências angulares, $\omega_s > 0$, designam-se por frequências dos modos normais do sistema. A relação entre as frequências dos modos normais e o vector de onda, $\omega = \omega_s(\mathbf{q})$ ($s=1, \dots, 3r$), denomina-se de relação de dispersão para o cristal, onde o índice s determina o ramo da relação de dispersão. Para um total de $3r$ ramos, existem 3 ramos acústicos, para os quais $\omega_s(\mathbf{0}) = 0$, e $3r - 3$ ramos ópticos. A relação de dispersão é invariante sobre todas as operações de simetria que o cristal verifica, i.e., para quaisquer dois vectores de onda \mathbf{q} e \mathbf{q}' da primeira zona de Brillouin relacionados por uma operação de simetria, verifica-se que $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(\mathbf{q}')$. A partir da periodicidade da rede recíproca, é óbvia a simetria $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(\mathbf{q} \pm \mathbf{G})$, o que nos permite concentrar apenas na primeira zona de Brillouin. Uma outra simetria que se verifica para todos os cristais é $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(-\mathbf{q})$. O conhecimento das simetrias, de que goza um determinado cristal, permite reduzir significativamente o esforço de cálculo das frequências dos modos normais, limitando a primeira zona de Brillouin a um sector de si mesma, visto as simetrias introduzirem degenerescência nos modos normais.

A equação (4.17) pode ser posta numa forma mais simples por uma transformação ortogonal, de modo a eliminar os termos correspondentes à energia potencial onde ocorre o produto cruzado dos $u_{i\alpha}$. No entanto, essa transformação ortogonal que terá de ser igualmente aplicada ao termo de energia cinética, deverá também diagonalizar (ou manter diagonal) este termo. Felizmente, é possível, recorrendo a uma transformação ortogonal, diagonalizar simultaneamente duas formas quadráticas^[18]. No espaço dos modos normais, o Hamiltoniano do cristal é então dado pela equação (4.25), onde ξ_k e ω_k representam as coordenadas e as frequências angulares dos modos normais e π_k é o momento conjugado de ξ_k . Deste modo,

$$H = \sum_{k=1}^{3rN} \left(\frac{\pi_k^2}{2m_0} + \frac{1}{2} m_0 \omega_k^2 \xi_k^2 \right) \quad (4.25)$$

o Hamiltoniano de um sistema de rN átomos que interagem entre si é reduzido ao Hamiltoniano de $3rN$ osciladores harmónicos independentes. Embora m_0 seja apenas uma constante de normalização com unidades de massa, no contexto do efeito de Mössbauer, é perfeitamente adequado identificar m_0 como a massa do átomo cujo núcleo efectua a transição nuclear, como se verá oportunamente. Para transformar o Hamiltoniano indicado na equação (4.25), recorre-se às mudanças de variável^[12] indicadas pelas equações (4.26) e (4.27). Nestas equações, os $A_{ik\alpha, j\beta}$ formam a matriz ortogonal que diagonaliza a matriz cujos elementos, $C_{ik\alpha, j\beta}$, são dados pela equação (4.28).

$$u_{ik\alpha} = \sqrt{\frac{m_0}{m_k}} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^r \sum_{\beta=1}^3 A_{ik\alpha, j\beta} \xi_{j\beta} \quad (4.26)$$

$$p_{ik\alpha} = m_k \dot{u}_{ik\alpha} = \sqrt{\frac{m_k}{m_0}} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^r \sum_{\beta=1}^3 A_{ik\alpha, j\beta} \pi_{j\beta} \quad (4.27)$$

$$C_{ik\alpha, j\beta} = \frac{(V_{ik\alpha, j\beta})_0}{\sqrt{m_k m_l}} \quad (4.28)$$

Embora para um átomo livre a energia pudesse assumir qualquer valor, numa rede cristalina esta grandeza está quantizada. $\xi_{\mathbf{q}s}$ e $\pi_{\mathbf{q}s}$ são então operadores hermíticos^[12]. A cada quantum de energia da rede dá-se o nome de fonão. Um fonão relativo a um vector de onda \mathbf{q} e a um ramo s tem energia $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$. Os fonões são bosões, logo o número destes em cada estado de energia $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$, $n_{\mathbf{q}s}$, pode ser qualquer ($n_{\mathbf{q}s} = 0, 1, \dots, \infty$)^[41]. $n_{\mathbf{q}s}$ designa-se por número de ocupação de fonões ou por número de excitação do modo normal $\mathbf{q}s$ ^[11]. A energia da rede só é bem definida nos estados próprios do Hamiltoniano. Estes podem ser representados por *kets* na forma $|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle$, onde $\{n_{\mathbf{q}s}\}$ representa o conjunto de $3rN$ números quânticos, visto existirem $3r$ ramos e N vectores \mathbf{q} na primeira zona de Brillouin. Obviamente, cada um destes números quânticos descreve o estado de excitação de cada modo normal $\mathbf{q}s$. Tal como a equação (4.29)² indica, o estado $|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle$ é o produto directo dos estados dos $3rN$ osciladores harmónicos, dada a independência dos mesmos, representando $|n_{\mathbf{q}s}\rangle$ o estado de cada um dos osciladores harmónicos com frequência $\omega_s(\mathbf{q})$ ^[36].

$$|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle = \prod_{\mathbf{q}s} |n_{\mathbf{q}s}\rangle \quad (4.29)$$

Assim, tendo em conta que a energia de cada um dos osciladores harmónicos é $(n_{\mathbf{q}s} + 1/2) \hbar\omega_s(\mathbf{q})$ e que o Hamiltoniano do sistema na forma dada pela equação (4.25) é composto por $3rN$ osciladores harmónicos independentes, facilmente se conclui que a energia total do cristal, $E = E_{\{n_{\mathbf{q}s}\}}$, é dada pela equação (4.30),

$$E = E_{\{n_{\mathbf{q}s}\}} = \sum_{\mathbf{q}s} \left(n_{\mathbf{q}s} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_s(\mathbf{q}) \quad (4.30)$$

onde se assume um determinado conjunto de números de ocupação $\{n_{\mathbf{q}s}\}$. Nesta equação, o termo dado por $\sum_{\mathbf{q}s} 1/2 \hbar\omega_s(\mathbf{q})$ é denominado por energia do ponto zero e quantifica a energia da rede no seu estado

² Os índices $\mathbf{q}s$ nos produtórios ou somatórios significam que estes devem ser estendidos aos $3r$ ramos e aos N vectores \mathbf{q} da primeira zona de Brillouin, portanto um total de $3rN$ estados.

fundamental. Cada uma das parcelas $\frac{1}{2}\hbar\omega_s(\mathbf{q})$ é a energia do ponto zero do modo $\mathbf{q}s$ [25].

O valor médio de uma grandeza física genérica representada pelo operador Ξ no estado próprio $|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle$ do Hamiltoniano da equação (4.25), $\langle\Xi\rangle$, é dado pela equação (4.31). Normalmente, porém, o cristal não está

$$\langle\Xi\rangle = \langle\{n_{\mathbf{q}s}\}|\Xi|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle \quad (4.31)$$

num estado quântico $|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle$ bem definido mas numa mistura estatística caracterizada pelo equilíbrio térmico. O valor médio dessa grandeza física genérica será então descrito de um modo mais adequado pela média de *ensemble*, $\langle\Xi\rangle_T$, tal como se indica na equação (4.32)³. Nesta equação, Z é a função de partição canônica. Para um cristal descrito pelo Hamiltoniano da equação (4.25), Z é dado pela equação (4.33), sendo

$$\langle\Xi\rangle_T = \frac{1}{Z} \sum_{\{n(\mathbf{q}s)\}} \langle\{n_{\mathbf{q}s}\}|\Xi|\{n_{\mathbf{q}s}\}\rangle \exp(-E_{\{n(\mathbf{q}s)\}}/kT) \quad (4.32)$$

$$Z = \sum_{\{n(\mathbf{q}s)\}} \exp(-E_{\{n(\mathbf{q}s)\}}/kT) = \prod_{\mathbf{q}s} \left[2 \sinh \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{2kT} \right]^{-1} \quad (4.33)$$

a segunda forma desta obtida a partir da manipulação da primeira forma com a equação (4.30)⁶.

O número de ocupação médio para o modo $\mathbf{q}s$, $\langle n_{\mathbf{q}s}\rangle_T$, ou seja, o número médio de fonões do tipo $\mathbf{q}s$ em equilíbrio térmico, não é mais do que a distribuição de Planck, tal como se mostra na equação (4.34).

$$\langle n_{\mathbf{q}s}\rangle_T = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{kT}\right) - 1} \quad (4.34)$$

4.2.2. Leis de conservação para a rede cristalina

Sempre que um sistema apresente uma completa invariância translacional infinitesimal o seu momento é conservado. Assim, o momento total do sistema, dado pela equação (4.1), é rigorosamente conservado e verifica-se sempre [25]. Porém, a rede cristalina apresenta também invariância translacional segundo qualquer vector da rede, \mathbf{R} . A quantidade que se conserva, devido a esta simetria, é o quasi-momento⁴ do fonão [25],[26]. O quasi-momento ou, como comumente também é referido, o momento do fonão é dado pela quantidade $\hbar\mathbf{q}$ e é, portanto, ao contrário da energia, independente do ramo da relação de dispersão. Uma vez que a simetria translacional da rede não é isotrópica, mas apenas segundo os vectores da rede, o quasi-momento do fonão só é conservado com a adição de um vector $\hbar\mathbf{G}$ [1],[25]. Este vector da rede recíproca, \mathbf{G} , é escolhido de modo a garantir que todos os vectores de onda dos fonões envolvidos no processo, \mathbf{q} , assentem na primeira zona de Brillouin [8],[25].

Um átomo que esteja inserido numa rede cristalina cujo núcleo emita ou absorva um fotão γ pode trocar energia e momento com a rede, verificando-se sempre a conservação destas grandezas [34]. As leis de conservação de quasi-momento e de energia [1],[36] são dadas pelas equações (4.35) e (4.36).

³ Os somatórios compostos $\sum_{\{n(\mathbf{q}s)\}} (\dots)$ têm o mesmo significado que a sequência de somatórios simples $\sum_{n(1)} \sum_{n(2)} \dots \sum_{n(\mathbf{q}s)} \dots \sum_{n(3rN)} (\dots)$ ($n(\mathbf{q}s) = 0, 1, 2, \dots, \infty$) [41]. Por sua vez, o símbolo $n(\mathbf{q}s)$ é apenas uma notação alternativa para $n_{\mathbf{q}s}$.

⁴ Provavelmente, o termo mais utilizado na literatura anglo-saxónica para o quasi-momento é *crystal momentum*.

$$\pm \hbar \mathbf{k} + \sum_{\mathbf{q}_s} n'_{\mathbf{q}_s} \hbar \mathbf{q} = \sum_{\mathbf{q}_s} n_{\mathbf{q}_s} \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{G} \quad (4.35)$$

$$\pm \hbar \omega + \sum_{\mathbf{q}_s} n'_{\mathbf{q}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) = \pm E_0 + \sum_{\mathbf{q}_s} n_{\mathbf{q}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \quad (4.36)$$

Nestas equações, \mathbf{k} e ω são o vector de onda e a frequência angular do fotão γ , E_0 é a energia de transição do núcleo, ou seja, a energia que o fotão teria se não houvesse recuo, e os estados de excitação inicial e final do modo \mathbf{q}_s são dados, respectivamente, por $n_{\mathbf{q}_s}$ e $n'_{\mathbf{q}_s}$. A convenção, aqui adoptada, para distinguir entre emissão e absorção do fotão γ pelo núcleo é igual àquela seguida para os átomos livres, nos símbolos \pm e \mp o sinal superior para a emissão e o inferior para a absorção. As duas leis de conservação acima permitem tirar algumas conclusões importantes sobre os espectros de energia. Definindo as energias inicial e final da rede, respectivamente, por $\epsilon = \sum_{\mathbf{q}_s} n_{\mathbf{q}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q})$ e $\epsilon' = \sum_{\mathbf{q}_s} n'_{\mathbf{q}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q})$, a energia transferida para a rede, $\Delta\epsilon$, calcula-se então pela equação (4.37), onde $\{n_{\mathbf{q}_s}\}$ e $\{n'_{\mathbf{q}_s}\}$ são, respectivamente, os conjuntos dos números de ocupação inicial e final, e $\Delta n_{\mathbf{q}_s} = n'_{\mathbf{q}_s} - n_{\mathbf{q}_s}$.

$$\Delta\epsilon = \Delta\epsilon(\{n'_{\mathbf{q}_s}\}, \{n_{\mathbf{q}_s}\}) = \sum_{\mathbf{q}_s} \Delta n_{\mathbf{q}_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \quad (4.37)$$

Processos a zero fonões

Num processo a zero fonões, o fotão γ emitido / absorvido não origina nem criação nem aniquilação de fonões, mantendo-se constante o estado de excitação da rede, i.e., $\Delta n_{\mathbf{q}_s} = 0$ e $\Delta\epsilon = 0$. As equações de conservação de quasi-momento e energia redundam nas equações (4.38) e (4.39). Conforme a equação (4.39), a energia do fotão é exactamente igual à energia de transição. Trata-se, portanto, de um processo elástico.

$$\pm \hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{G} \quad (4.38)$$

$$\hbar \omega = E_0 \quad (4.39)$$

A equação (4.38), por sua vez, diz-nos que o momento do fotão é totalmente transmitido à rede. Isto significa que no processo a zero fonões a conservação do quasi-momento é análoga à conservação do momento, mas é a única situação em que isto acontece^[25]. Em rigor, nesta análise devia ser considerado também a conservação de momento, dada pela equação (4.1), onde \mathbf{p} e \mathbf{p}' seriam agora os momentos inicial e final do cristal (no caso de este não se mover solidariamente com outro objecto qualquer). Contudo, mesmo um cristal de 57 ng de ^{57}Fe , por exemplo, apresentaria uma relação E_R/Γ da ordem de 10^{-9} , o que é insignificante. Conclui-se então que num processo a zero fonões a distribuição de energia do fotão γ é uma Lorentziana com um centróide igual à energia da transição nuclear, E_0 , tal como foi definido em 4.1.1.

Processos monofonão

Este tipo de processo envolve a emissão (criação) ou a absorção (aniquilação) de apenas um fonão pelo fotão γ . Quando um fotão absorve um fonão dá-se um aumento do seu momento e da sua energia, como é traduzido pelas equações (4.40) e (4.41), respectivamente. No caso da emissão de um fonão pelo fotão γ verifica-se o oposto, o que significa que as parcelas $\hbar \mathbf{q}$, na equação (4.40), e $\hbar \omega_s(\mathbf{q})$, na equação (4.41), vêm com o sinal trocado. Na criação tem-se que $\Delta\epsilon = \hbar \omega_s(\mathbf{q})$ enquanto que na aniquilação $\Delta\epsilon = -\hbar \omega_s(\mathbf{q})$.

$$\pm \hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{q} + \hbar \mathbf{G} \quad (4.40)$$

$$\pm\hbar\omega = \pm E_0 + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) \quad (4.41)$$

Recordando que $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(-\mathbf{q})$, por aplicação da equação (4.40) verifica-se que $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_s(\pm\mathbf{k} - \mathbf{G})$, tanto para a aniquilação como para a criação. Isto significa que, para um processo monofonão, um fóton γ com um vector de onda \mathbf{k} determina imediatamente a energia do fonão criado ou aniquilado^[1], $\hbar\omega_s(\pm\mathbf{k} - \mathbf{G})$, já que só existe uma escolha para \mathbf{G} , é aquela que coloca a soma vectorial $\pm\mathbf{k} - \mathbf{G}$ na primeira zona de Brillouin. Ainda que esta observação pareça trivial, verificar-se-á na análise dos processos multifonão que isto nem sempre é assim. Como a energia do fonão é bem determinada, a distribuição de energia do fóton γ é uma Lorentziana^[12] centrada em $E_0 \pm \hbar\omega_s(\pm\mathbf{k} - \mathbf{G})$ para a aniquilação de um fonão e centrada em $E_0 \mp \hbar\omega_s(\pm\mathbf{k} - \mathbf{G})$ para a criação de um fonão. Estas Lorentzianas, contudo, são muito mais largas que a Lorentziana do processo a zero fonões, como se verá mais adiante.

Processos multifonão

Um processo multifonão envolve dois ou mais fonões. Assim, esta análise incidirá apenas sobre os processos a dois fonões, visto que as consequências a nível espectral para mais de fonões são essencialmente as mesmas. Examine-se então as equações (4.42) e (4.43) que são, respectivamente, as leis de conservação de quasi-momento e energia para o caso concreto da aniquilação de dois fonões.

$$\pm\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{q}' + \hbar\mathbf{G} \quad (4.42)$$

$$\pm\hbar\omega = \pm E_0 + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_{s'}(\mathbf{q}') \quad (4.43)$$

Repare-se que neste caso não se consegue eliminar simultaneamente a dependência de \mathbf{q} e \mathbf{q}' na equação de conservação de energia, visto o sistema de equações (4.42) e (4.43) ter um grau de liberdade. Eliminando, por exemplo, \mathbf{q}' na equação da conservação de energia resulta a equação (4.44), que depende sempre de \mathbf{q} . Assim, a única restrição para \mathbf{q} é a primeira zona de Brillouin. À medida que \mathbf{q} varia ao longo

$$\pm\hbar\omega = \pm E_0 + \hbar\omega_s(\mathbf{q}) + \hbar\omega_{s'}(\pm\mathbf{k} - \mathbf{q} - \mathbf{G}) \quad (4.44)$$

da primeira zona de Brillouin, a energia do fóton γ varia em função deste, resultando um espectro de energia quase contínuo para os fótons γ ^[1]. Logo, a distribuição de energia do fóton γ para este caso não pode ser Lorentziana, mas uma distribuição aproximadamente Gaussiana. O mesmo pode ser dito acerca de processos que envolvam simultaneamente a criação e aniquilação de um fonão ou criação de dois fonões. Para processos de ordem superior a dois fonões, as conclusões são também semelhantes, embora os sistemas de equações de conservação de quasi-momento e energia relativos a estes processos apresentem um número de graus de liberdade mais elevado. O resultado espectral de todos estes processos será então um fundo multifonão.

4.2.3. Efeitos anarmónicos nos espectros dos fonões

Num cristal perfeitamente harmónico, os estados dos fonões são estados estacionários. Porém, mesmo num cristal perfeitamente puro, os fonões acabam por ser dispersos pela superfície do mesmo. Em cristais reais, as imperfeições da rede e as impurezas, por exemplo, são factores adicionais que dispersam os fonões. Verificar-se-á, mais à frente, que a temperatura de equilíbrio do cristal é um factor que acentua o decaimento dos fonões. Isto significa que, na realidade, o Hamiltoniano da rede deve incluir termos anarmónicos, que usualmente são tratados como perturbações ao Hamiltoniano harmónico.

Inclusivamente, as propriedades de equilíbrio e de transporte nos cristais não podem ser tratadas sem recorrer aos termos anarmónicos.

A energia cinética média e a energia potencial média do oscilador harmónico são iguais à metade da energia total do mesmo^[36]. Assim, a partir das equações (4.25) e (4.30), obtém-se o segundo momento térmico⁵ da coordenada ξ de cada um dos osciladores harmónicos, $\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T$, em função do número de ocupação médio, $\langle n_{q_s} \rangle_T$. Eliminando a dependência de $\langle n_{q_s} \rangle_T$ pela distribuição de Planck, aludida na equação (4.34), resulta a equação (4.45), onde se apura a dependência explícita de $\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T$ na temperatura

$$\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T = \frac{\hbar}{2m_0\omega_s(\mathbf{q})} \coth\left(\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{q})}{2kT}\right) \quad (4.45)$$

de equilíbrio do sistema, T , e nas frequências angulares dos modos normais, $\omega_s(\mathbf{q})$. Na Figura 4.3, é feita a representação da evolução de $\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T$ com T para vários $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$. Os valores hipotéticos de $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$ utilizados foram escolhidos com base na Figura 4.4.

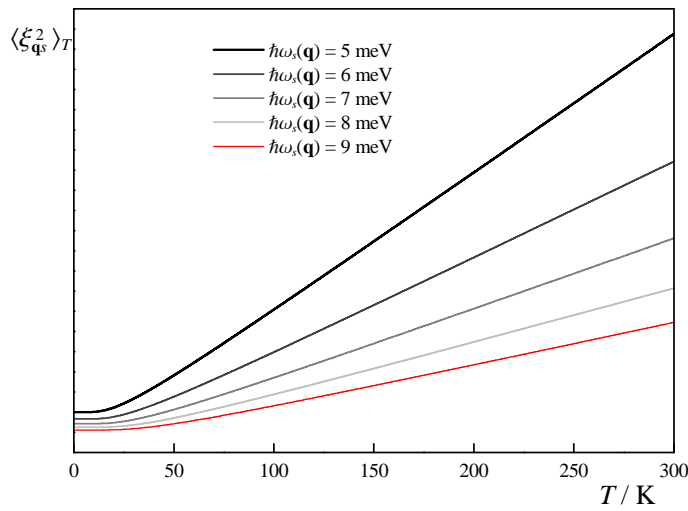


Figura 4.3 Variação do segundo momento térmico das coordenadas ξ dos osciladores harmónicos, $\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T$, com a temperatura de equilíbrio do sistema, T , para várias energias (hipotéticas) dos fonões, $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$.

Da análise da Figura 4.3, verifica-se que $\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T$ é sempre superior para as baixas frequências e que a sua dilatação com a temperatura é também mais sensível a estas. A relação entre $\langle u_{ik\alpha}^2 \rangle_T$ e $\langle \xi_{q_s}^2 \rangle_T$, que é obtida por intermédio das equações (4.26), (4.31) e (4.29), é indicada na equação (4.46)^[36]. Este resultado

$$\langle u_{ik\alpha}^2 \rangle = \frac{m_0}{m_k} \sum_{q_s} \sum_{q'_s} \prod_{q_s} \langle n_{q_s} | A_{ik\alpha, q_s} A_{ik\alpha, q'_s} \xi_{q_s} \xi_{q'_s} | n_{q_s} \rangle = \frac{m_0}{m_k} \sum_{q_s} A_{ik\alpha, q_s}^2 \langle n_{q_s} | \xi_{q_s}^2 | n_{q_s} \rangle \quad (4.46)$$

foi possibilitado pela independência dos osciladores harmónicos, independência esta que permite concluir também a igualdade $\langle n_{q_s} | \xi_{q_s}^2 | n_{q_s} \rangle = \langle \{n_{q_s}\} | \xi_{q_s}^2 | \{n_{q_s}\} \rangle$. Considerando, então, esta igualdade e manipulando as equações (4.31), (4.32) e (4.46), obtém-se a equação (4.47). Das equações (4.47) e (4.45), resulta a equação (4.48) que permite concluir que os $\langle u_{ik\alpha}^2 \rangle_T$ também aumentam com a temperatura.

⁵ Designa-se $\langle \Xi^2 \rangle_T$ por segundo momento (estatístico) térmico da grandeza genérica Ξ , para distinguir do segundo momento $\langle \Xi^2 \rangle$.

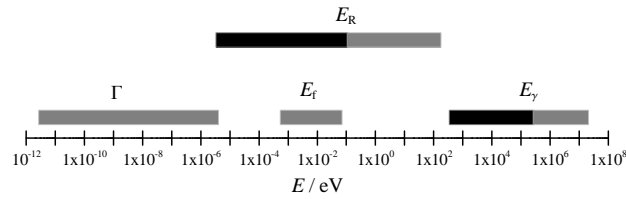


Figura 4.4 Gamas dos valores da largura natural da linha, Γ , da energia de recuo, E_R , da energia dos fonões, E_f , da energia de ligação química, E_{LQ} , e da energia dos fotões γ , E_γ . As faixas mais escuras correspondem aos valores de E_R e E_γ pertinentes ao efeito de Mössbauer (adaptação a partir da referência [45]).

$$\langle u_{ik\alpha}^2 \rangle_T = \frac{m_0}{m_k} \sum_{\mathbf{q}s} A_{ik\alpha,\mathbf{q}s}^2 \langle \xi_{\mathbf{q}s}^2 \rangle_T \quad (4.47)$$

$$\langle u_{ik\alpha}^2 \rangle_T = \sum_{\mathbf{q}s} \frac{\hbar A_{ik\alpha,\mathbf{q}s}^2}{2m_k \omega_s(\mathbf{q})} \coth\left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{2kT}\right) \quad (4.48)$$

O aumento dos $\langle u_{ik\alpha}^2 \rangle_T$ com a temperatura significa que os termos anarmônicos no Hamiltoniano vão ter uma maior preponderância, pois a hipótese das pequenas oscilações é progressivamente desrespeitada. A inclusão dos termos anarmônicos de terceira e quarta ordem, por exemplo, significa incluir interações entre três e quatro fonões, respectivamente^[1]. Assim, aumentar a temperatura da rede cristalina significa aumentar o número de interações entre fonões por unidade de tempo e aumentar também a probabilidade de estas interações envolverem gradualmente mais fonões. No entanto, as equações (4.35) e (4.36) indicam-nos, respectivamente, que as leis de conservação de quasi-momento e energia verificam-se sempre. (Inclusivamente, na ausência de emissão ou absorção de fotões. Embora nessa circunstância estas leis de conservação não contemplem a parcela $\pm \hbar \mathbf{k}$, na equação (4.35), e as parcelas $\pm E_0$ e $\pm \hbar \omega$, na equação (4.36).) Ainda que haja conservação destas grandezas, a dispersão de fonões tem consequências importantes a nível espectral, pois quanto maior for a dispersão menor é o tempo de vida média dos fonões. Atendendo à equação (4.5), sabe-se que quanto menor for o tempo de vida média maior é a largura natural da linha. Conclui-se, portanto, que o aumento da temperatura do cristal origina nos espectros de energia dos fonões, ou que envolvam fonões, picos gradualmente mais largos. Por outro lado, o aumento do número de fonões envolvido em cada interação traduz-se, obviamente, no aumento do fundo multifonão.

4.2.4. Os espectros de energia

Voltando à Figura 4.4, parece óbvio que a energia de recuo para o átomo livre, E_R , deva ser inferior à energia de ligação química, E_{LQ} , pois quando os valores de E_R começam a ser da ordem de E_{LQ} a possibilidade de o átomo emissor / absorvente ser desalojado da célula primitiva da rede cristalina onde se encontra torna-se real. Esta situação, todavia, não seria exactamente semelhante à do átomo livre, pois o átomo desalojado sentiria sempre o potencial criado pelos átomos na sua vizinhança, mas perder-se-ia o benefício de ter o núcleo em transição ligado à rede, o que é determinante no efeito de Mössbauer. Contudo, os valores de E_R pertinentes ao efeito de Mössbauer (faixa mais escura) abrangem uma gama de energias elevada, indo desde energias muito inferiores às energias típicas dos fonões, E_f , até às energias máximas

dos mesmos. Verificar-se-á adiante que a relação entre estas energias, E_R e E_f , é determinante na intensidade do efeito de Mössbauer, podendo mesmo chegar a condicioná-lo a temperaturas mais elevadas.

Embora o efeito de Mössbauer seja algo complexo do ponto de vista da Mecânica Quântica, Lipkin determinou algumas regras simples que permitem uma interpretação elementar dos espectros de energia. Estas baseiam-se na análise da energia transferida para a rede cristalina^[34] e na análise do primeiro e segundo momentos para a distribuição da energia dos fotões γ ^[36].

Segundo a equação (4.49)^[34], a energia média transferida à rede, $\langle \Delta\epsilon \rangle$, é igual à energia cinética de recuo, E_R , para o átomo livre, onde $P(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\})$ é a probabilidade de o conjunto dos números de ocupação passar de $\{n_{qs}\}$ para $\{n'_{qs}\}$ durante uma transição nuclear e $\Delta\epsilon(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\})$ é a energia transferida para a rede para os conjuntos dos números de ocupação indicados, tal como foi apontado na equação (4.37).

$$\langle \Delta\epsilon \rangle = \sum_{\{n'(\mathbf{qs})\}} \Delta\epsilon(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\}) P(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\}) = E_R \quad (4.49)$$

Obviamente, quando $\{n'_{qs}\} = \{n_{qs}\}$ se tem $\Delta\epsilon(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\}) = 0$. A probabilidade de ocorrerem transições nucleares sem transferência de energia para a rede é $P(\{n_{qs}\}, \{n_{qs}\})$. Assim, para que $P(\{n_{qs}\}, \{n_{qs}\})$ seja o mais elevada possível, a segunda parcela da equação (4.50) tem de ser o menor possível, de modo a que esta equação se verifique. Contudo, cada uma das parcelas do somatório da equação (4.50) pondera o

$$P(\{n_{qs}\}, \{n_{qs}\}) + \sum_{\{n'(\mathbf{qs})\} \neq \{n(\mathbf{qs})\}} P(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\}) = 1 \quad (4.50)$$

correspondente factor $\Delta\epsilon(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\})$ na equação (4.49). Portanto, como E_R é constante, os factores $\Delta\epsilon(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\})$ têm de ser, na generalidade, mais elevados para que aumente o número de eventos sem recuo. Isto significa que a rede tem de disponibilizar fonões de alta energia^[34]. O modelo do sólido de Einstein permite de um modo muito simples obter uma estimativa, embora algo grosseira, para $P(\{n_{qs}\}, \{n_{qs}\})$ ^[45]. Neste modelo, as frequências dos modos normais são todas iguais, i.e. $\omega_s(\mathbf{q}) = \omega_E$. Desprezando as transições multifonão e a energia fornecida pela rede, multiplica-se ambos os membros da equação (4.50) pela energia de um fonão, $\hbar\omega_E$, e substitui-se na equação (4.49) de modo a eliminar $P(\{n'_{qs}\}, \{n_{qs}\})$. Obtém-se então $P(\{n_{qs}\}, \{n_{qs}\}) = f$, tal como se indica na equação (4.51), sendo f designado

$$f = 1 - E_R / \hbar\omega_E \quad (4.51)$$

por factor de Lamb-Mössbauer, que indica o número de eventos sem recuo, portanto, os eventos que originam o efeito de Mössbauer. Desta equação verifica-se também que quanto maior for ω_E maior é o número de eventos elásticos, ou seja, maior é a intensidade do efeito de Mössbauer.

Reescrevam-se agora as equações de conservação de energia (4.2) e (4.36) sob a forma, respectivamente, das equações (4.52) e (4.53), onde se faz distinção entre a energia dos fotões γ relativos a átomos inseridos numa rede cristalina, ϵ_γ , e a energia dos fotões γ relativos a átomos livres, E_γ .

$$\pm E_0 + E = \pm E_\gamma + E' \quad (4.52)$$

$$\pm E_0 + \epsilon = \pm \epsilon_\gamma + \epsilon' \quad (4.53)$$

Ainda nestas equações, E e E' são as energias cinéticas inicial e final do átomo livre, tal como foi definido

⁶ Da análise da equação (4.37) decorre, porém, a possibilidade teórica de outros eventos em que $\Delta\epsilon = 0$ sem que o conjunto dos números de ocupação se mantenha constante.

em 4.1.1, e ϵ e ϵ' são as energias inicial e final da rede. Numa análise efectuada sobre o primeiro e segundo momentos da energia dos fotões γ de átomos numa rede, $\langle \epsilon_\gamma \rangle$ e $\langle \epsilon_\gamma^2 \rangle$, LIPKIN^{[35],[36]} conclui que estes são iguais, respectivamente, a $\langle E_\gamma \rangle$ e $\langle E_\gamma^2 \rangle$. A variância é, contudo, um parâmetro mais representativo da dispersão da distribuição que o segundo momento. A relação entre a variância, $\sigma^2(\epsilon_\gamma)$, e o primeiro e segundo momentos é indicada na equação (4.54). A partir dos parâmetros da equação (4.13) conhece-se $\langle E_\gamma \rangle$ e $\sigma^2(E_\gamma)$.

$$\sigma^2(\epsilon_\gamma) = \langle \epsilon_\gamma^2 \rangle - \langle \epsilon_\gamma \rangle^2 \quad (4.54)$$

Nas equações (4.55) e (4.56) indicam-se, respectivamente, o valor médio e a variância de ϵ_γ . Conclui-se, portanto, que a energia de recuo e o alargamento Doppler estão tanto presentes na rede cristalina como

$$\langle \epsilon_\gamma \rangle = \langle E_\gamma \rangle = E_0 \mp E_R \quad (4.55)$$

$$\sigma^2(\epsilon_\gamma) = \sigma^2(E_\gamma) = (E_0 \mp E_R)^2 \frac{k_B T}{m c^2} \quad (4.56)$$

nos átomos livres, e exactamente com a mesma magnitude desde que as suas distribuições de momento sejam iguais^[35]. Porém, a forma dos espectros de energia dos fotões γ , determinada pelos momentos de ordem superior, é alterada. Lipkin concluiu também que os momentos de ordem superior são proporcionais a \hbar . Os efeitos da ligação do átomo à rede manifestam-se nos espectros de energia dos fotões γ apenas quando o estado da rede é descrito por números quânticos baixos, que é equivalente a ter o cristal a baixas temperaturas, como mostra equação (4.34). Logo, no limite clássico, i.e., para temperaturas suficientemente elevadas, os momentos da distribuição de energias dos fotões γ de ordem superior à segunda tendem a atenuar-se. Isto significa que neste domínio de temperaturas a distribuição de energia dos fotões γ tende a assemelhar-se à distribuição de energias dos fotões γ emitidos pelos átomos livres^{[35],[36]}.

A equação dos valores próprios para ϵ' é apresentada na equação (4.57), onde H é o operador Hamiltoniano da rede e $|\{n'_{qs}\}\rangle$ é o vector de estado final da rede. Recorrendo à equação de conservação de energia (4.53) e à definição de $\Delta\epsilon$, é possível estabelecer igualmente equações de valores próprios para $\Delta\epsilon$ e ϵ_γ , tal como se indica, respectivamente, nas equações (4.58) e (4.59)^[36]. Como E_0 e ϵ são constantes,

$$H |\{n'_{qs}\}\rangle = \epsilon' |\{n'_{qs}\}\rangle \quad (4.57)$$

$$(H - \epsilon) |\{n'_{qs}\}\rangle = \Delta\epsilon |\{n'_{qs}\}\rangle \quad (4.58)$$

$$(E_0 \pm \epsilon \mp H) |\{n'_{qs}\}\rangle = \epsilon_\gamma |\{n'_{qs}\}\rangle \quad (4.59)$$

verifica-se, a partir das equações (4.57) a (4.59), que os espectros de energia para $\Delta\epsilon$ e para a absorção γ ressonante são iguais ao espectro de ϵ' , embora desviados de uma constante. Por sua vez, o espectro de emissão γ é simétrico ao espectro de ϵ' (pois é o único caso em que o Hamiltoniano vem afectado do sinal negativo) e também deslocado de uma constante. A análise dos espectros de emissão e absorção torna-se, porém, muito mais acessível a partir da análise inicial do espectro de $\Delta\epsilon$, pois este é o mais fácil de analisar. Com o intuito de efectuar inicialmente a análise do espectro de $\Delta\epsilon$, defina-se então o operador Hamiltoniano $H_{\Delta\epsilon}$, tal como é indicado na equação (4.60), cujos valores próprios são os $\Delta\epsilon$.

$$H_{\Delta\epsilon} = H - \epsilon \quad (4.60)$$

As equações de valores próprios (4.58) e (4.59) reescrevem-se agora sob a forma das equações (4.61) e

(4.62), onde se faz notar explicitamente o Hamiltoniano da equação (4.60), $H_{\Delta\epsilon}$. Das equações (4.61) e (4.62) constata-se, novamente, que o espectro de emissão dos fotões γ é simétrico relativamente ao espectro de $\Delta\epsilon$ e que ambos os espectros, de emissão e de absorção ressonante de fotões γ , são transladados de E_0 . Da equação (4.62), reconhece-se também que os espectros de emissão e absorção são simétricos entre si relativamente a E_0 , tal como no caso destes mesmos espectros mas para os átomos livres.

$$H_{\Delta\epsilon} | \{n'_{qs}\} \rangle = \Delta\epsilon | \{n'_{qs}\} \rangle \quad (4.61)$$

$$(E_0 \mp H_{\Delta\epsilon}) | \{n'_{qs}\} \rangle = \epsilon_\gamma | \{n'_{qs}\} \rangle \quad (4.62)$$

O momento de ordem m de $\Delta\epsilon$, $\langle (\Delta\epsilon)^m \rangle$, é dado pela equação (4.63)^[36]. Atendendo à equação (4.62), a equação dos momentos de ϵ_γ é dada pela equação (4.64). Do cálculo de $\langle \Delta\epsilon \rangle$ e de $\langle \epsilon_\gamma \rangle$ pelas equações

$$\langle (\Delta\epsilon)^m \rangle = \langle \{n'_{qs}\} | H_{\Delta\epsilon}^m | \{n'_{qs}\} \rangle \quad (4.63)$$

$$\langle \epsilon_\gamma^m \rangle = \langle \{n'_{qs}\} | (E_0 \mp H_{\Delta\epsilon})^m | \{n'_{qs}\} \rangle \quad (4.64)$$

(4.63) e (4.64) e do resultado indicado pela equação (4.55), conclui-se que $\langle \Delta\epsilon \rangle = E_R$, em conformidade com a equação (4.49). Após a obtenção dos segundos momentos de $\Delta\epsilon$ e ϵ_γ , também pelas equações (4.63) e (4.64), procede-se então ao cálculo das variâncias, $\sigma^2(\epsilon_\gamma)$ e $\sigma^2(\Delta\epsilon)$, tal como se mostra na equação (4.54), resultando, da relação entre estas e do resultado da equação (4.56), $\sigma^2(\Delta\epsilon) = (k_B T / mc^2)(E_0 \mp E_R)^2$. O valor obtido para $\sigma^2(\Delta\epsilon)$ está de acordo com o que foi dito acima sobre a semelhança entre os espectros de ϵ' , $\Delta\epsilon$ e ϵ_γ .

Como se pôde averiguar pela equação (4.51), f é tanto mais elevado quanto menor for a relação $E_R / \hbar\omega_E$. Interessa, porém, extrapolar esta ideia para um cristal real. Uma vez que os momentos de ordem superior à segunda se devem apenas à quantização da rede, é razoável que quanto mais baixa for essa quantização relativamente a E_R menores serão esses momentos. Consequentemente, mais a figura dos espectros de energia relativos à rede se aproxima da figura dos espectros de energia dos fotões γ dos átomos livres. Por conseguinte, do ponto de vista qualitativo o modelo de Einstein é bastante correcto. A situação em que a quantização da rede é inferior a E_R , portanto, não favorece o aumento do número de eventos elásticos ou sem recuo e, por isso, é menos interessante para o estudo do efeito de Mössbauer. Importa então analisar os casos em que E_R é inferior à energia do fonão de menor energia.

Embora se tivesse referido atrás que a solução da equação (4.24) determina a relação de dispersão, nada foi dito acerca da sua forma. Os fonões de menor energia encontram-se nos ramos acústicos da relação de dispersão. No limite das baixas energias, a relação de dispersão tem a forma indicada na equação (4.65), onde $c_s(\hat{\mathbf{q}})$ é a velocidade de fase da onda e q a magnitude de \mathbf{q} ^[1].

$$\omega_s(\mathbf{q}) = c_s(\hat{\mathbf{q}})q \quad (4.65)$$

Esta equação mostra que existe uma relação linear entre a $\omega_s(\mathbf{q})$ e q , embora dependa da direcção de propagação devido à forma da velocidade de fase. Para valores de energia mais elevados, contudo, a relação de dispersão deixa gradualmente de ser linear, chegando mesmo a verificar-se na fronteira da primeira zona de Brillouin que $\nabla_{\mathbf{q}}\omega_s(\mathbf{q}) = 0$. Como se pôde apurar em 4.2.1, os valores de \mathbf{q} são múltiplos de \mathbf{q}_{\min} , onde \mathbf{q}_{\min} é o valor mínimo de \mathbf{q} . Do mesmo modo, para as baixas energias, os valores de $\omega_s(\mathbf{q})$

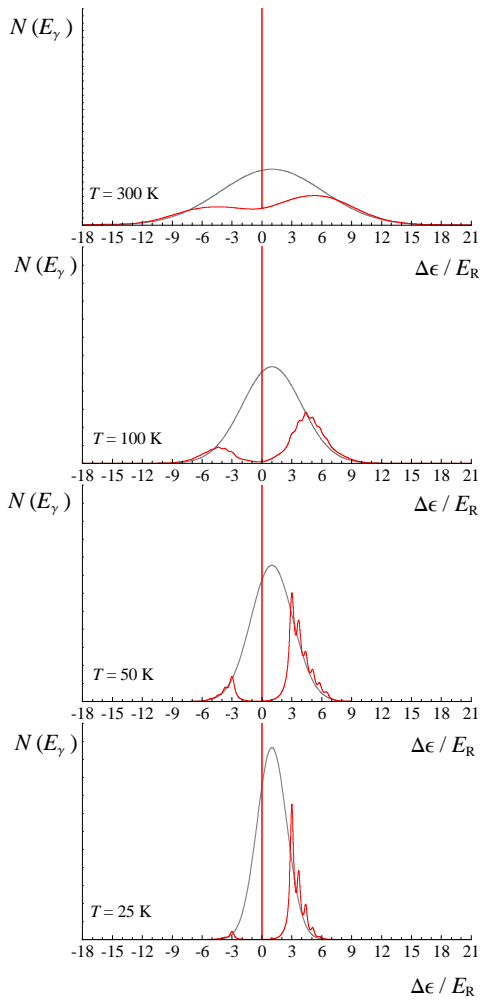


Figura 4.5 Representação aproximada dos espectros da energia transferida para a rede, $\Delta\epsilon$, às temperaturas indicadas. Os espectros traçados a vermelho e a cinzento correspondem às situações hipotéticas em que $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}/E_R = 3$ e $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}/E_R \rightarrow 0$, respectivamente. Para o mesmo número de eventos estes dois espectros têm a mesma área e, portanto, o pico elástico acumula a área aparentemente em defeito na zona central do espectro relativamente à Gaussiana, facto que o impele várias ordens de grandeza para além da escala. Como a área em defeito aparente é tanto menor quanto maior é a temperatura, a área do pico elástico decresce em conformidade e a altura do pico decresce praticamente na mesma proporção, uma vez que é sensivelmente uma função delta.

inferior a $3E_R$. Não é por isso, porém, que a transição nuclear deixa de ocorrer, dado a rede não exercer nenhuma influência no núcleo digna de registo. Então, relativamente ao espectro de $\Delta\epsilon$, verifica-se uma acumulação de eventos sob a forma de uma Lorentziana centrada em $\Delta\epsilon = 0$, apesar da propensão destes eventos para criarem fonões de energia E_R devido ao recuo do átomo. A Lorentziana centrada em $\Delta\epsilon = 0$, que é extremamente intensa, tem a largura natural da linha da transição nuclear e é normalmente chamada

para cada um dos ramos serão também múltiplos de $\omega_s(\mathbf{q}_{\min})$. Devido à existência de três ramos acústicos, nesta gama de energias, as energias dos fonões não serão, porém, igualmente espaçados de $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}$, mas de um valor menor, onde $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}$ é a energia do fonão de menor energia dos três ramos.

Considere-se, então, numa análise qualitativa, um caso prático para um cristal, hipotético, onde estão inseridos átomos de ^{57}Fe e em que $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min} = 3E_R$, à semelhança de um exemplo sugerido por LIPKIN^[36]. Este caso é ilustrado na Figura 4.5 para o espectro de $\Delta\epsilon$. Uma das diferenças que a Mecânica Quântica impõe é que os átomos da rede estão sempre em movimento, mesmo na ausência de fonões, devido à energia do ponto zero. Mas a distribuição de velocidades correspondente a esta energia do ponto zero é irrelevante do ponto de vista do efeito de Mössbauer, pois para $T = 0\text{ K}$ tem-se $\sigma^2(\epsilon_\gamma) = \sigma^2(\Delta\epsilon) = 0$ ^[36]. Existe, todavia, outra imposição quântica que é determinante. O efeito de recuo na rede é caracterizado, não pelo recuo efectivo do átomo (excepto se $E_R \approx E_{LQ}$), mas pela aniquilação ou criação de fonões. Consequentemente, para um átomo que se encontre no estado quântico de menor energia não pode ocorrer um processo em que se verifique a aniquilação de fonões, pois isto implica baixar mais o seu estado quântico, o que é impossível.

Para processos que envolvam a criação de fonões esta restrição não existe. Devido à existência de valores mínimos para \mathbf{q} e $\omega_s(\mathbf{q})$, as restrições para a criação de fonões serão as leis de conservação de quasi-momento e energia, dadas pelas equações (4.40) e (4.41), respectivamente. Assim, à temperatura de 0 K , devido à ausência de fonões, em cada transição nuclear o átomo respectivo ensaia uma transferência de energia para a rede de exactamente E_R , pois $\sigma^2(\epsilon_\gamma) = 0$ e $\langle\Delta\epsilon\rangle = E_R$. Contudo, esta transferência de energia sai gorada, visto não existir a possibilidade de criar fonões com energia

de pico de Mössbauer. Para temperaturas muito baixas, a rede tem ainda poucos fonões disponíveis e os que existem são, essencialmente, de baixa energia, tal como indica a equação (4.34). No entanto, ocorrem eventos nos quais se verifica interacção entre fonões e o átomo radioactivo. Esta interacção conduz, em algumas situações, ao incremento da energia dos fotões γ , com a aniquilação de um fonão, e noutras ao decréscimo da energia dos mesmos, com a criação de um fonão, dependendo das orientações relativas do fotão γ e do fonão envolvidos no processo. À semelhança da situação acima descrita para $T=0$ K, quando as restrições impostas pelas leis de conservação não são superadas, sucede-se uma acumulação de eventos elásticos na Lorentziana centrada em $\Delta\epsilon=0$. Para fonões de baixa energia, o sucesso de um evento inelástico depende de quanto o vector de onda do fonão, \mathbf{q} , está alinhado com o vector de onda do fotão, \mathbf{k} , e da sua magnitude. Existem, todavia, eventos que superam estas restrições originando um aglomerado de Lorentzianas, correspondentes aos eventos monofonão, centradas algures em $\Delta\epsilon \geq \hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min} = 3E_R$. A baixas temperaturas, uma vez que apenas os estados de energia até pouco mais para além da energia mínima estão populados, existe uma escassez de fonões em número e em diversidade. Isto, por sua vez, condiciona os eventos inelásticos, na sua maioria, a processos do tipo monofonão. Todavia, como o efeito de recuo tende a depositar na rede em média uma energia igual a E_R , é de esperar que os eventos atreitos a depositar energia na rede tenham uma probabilidade de sucesso esmagadora de ultrapassar as restrições impostas pelas leis de conservação em processos monofonão comparativamente aos eventos propensos a impor um decréscimo à energia da rede. De facto, isto apenas é conseguido em processos do tipo multifonão, pois a criação de fonões nestes processos não é restringida pelas leis de conservação, visto o momento e a energia existente no fotão γ serem suficientes para criar uma imensidão de fonões de baixa energia. Como os processos multifonão são tanto mais frequentes quanto maior for a interacção entre os fonões, é de esperar uma maior interacção, e portanto um maior número de eventos, para os processos multifonão que envolvam o menor número de fonões, i.e., apenas dois, e entre os fonões de menor frequência, em conformidade com a equação (4.45) e a Figura 4.3. Tal como se referiu em 4.2.2, no processo a dois fonões cada fonão pode interagir com todos os fonões da primeira zona de Brillouin, originando uma distribuição contínua, cuja forma é ditada pela probabilidade da interacção de cada par de fonões. Uma vez que existem $3rN$ modos normais, existem então $(3rN)!$ distribuições correspondentes a processos que envolvem dois fonões. Se N for da ordem do número de Avogadro, resulta um número elevadíssimo destas distribuições. Estendendo este raciocínio a processos de ordem superior, é de esperar que a temperaturas mais elevadas se verifique uma competição entre os picos monofonão e fundo multifonão e que, inclusivamente, este se sobreponha aos picos monofonão a temperaturas da ordem da temperatura ambiente. Os picos monofonão têm uma largura substancialmente maior que o pico elástico visto os fonões terem, normalmente, tempos de vida média muito inferiores aos tempos de vida média nucleares.

Em suma, o espectro de $\Delta\epsilon$ para temperaturas pouco superiores a 0 K consiste, essencialmente, no pico de Mössbauer e nos picos inelásticos do tipo monofonão para energias tais que $\Delta\epsilon \geq \hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}$. A região do espectro que ladeia o pico de Mössbauer, portanto, correspondente à zona inelástica do espectro, é apelidada de asa de fonão^[45]. Para temperaturas um pouco mais elevadas correspondem populações de fonões mais elevadas, permitindo que níveis de energia correspondentes até então desocupados sejam agora populados. Os eventos que decorrem da aniquilação de um fonão têm agora uma probabilidade visível, que se exprime sob a forma de picos monofonão localizados com energias tais que $\Delta\epsilon \leq -\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min} = -3E_R$, dado que nesta situação é a rede que perde energia. À direita do pico elástico, o número de Lorentzianas justapostas correspondentes aos picos monofonão com energias gradualmente

mais elevadas aumenta, também devido aos fonões de energia mais elevada. O fundo multifonão ganha também expressão. Só o fundo multifonão pode preencher a zona do espectro entre $-\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}$ e $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}$, com eventos em que haja simultaneamente criação e aniquilação de fonões com energias adequadas com vista a preencher os requisitos energéticos desta zona do espectro.

Embora o estado térmico do cristal seja perturbado devido às ocorrências das transições nucleares, admite-se que o equilíbrio térmico é rapidamente repostado, tendo em conta a brevidade dos tempos de vida média dos fonões. Esta circunstância permite conjecturar que, imediatamente antes de cada evento, o cristal está em equilíbrio térmico. Do ponto de vista clássico, tal como acontece em gases em equilíbrio térmico, seria de esperar que os eventos com energias equidistantes ao centróide da distribuição de $\Delta\epsilon$, E_R , fossem equiprováveis, principalmente aqueles com energias localizadas nas caudas da distribuição. Mas há mais implicações quânticas envolvidas, que surgem também, por exemplo, no efeito de Raman em sólidos, condicionando assimetrias espectrais complementares àquelas já descritas. É que as probabilidades de criação e aniquilação de um fonão do tipo \mathbf{q}_s são proporcionais, respectivamente, a $n_{\mathbf{q}_s} + 1$ e a $n_{\mathbf{q}_s}$. Assim, como numa situação de equilíbrio térmico é válida a equação (4.34), a substituição $n_{\mathbf{q}_s} \rightarrow \langle n_{\mathbf{q}_s} \rangle$ é permitida^[25]. Assim, a relação entre a probabilidade de um evento que retire da rede uma energia ϵ , $P(-\epsilon)$, com $\epsilon > 0$, e a probabilidade de um evento que promova uma transferência de energia para a rede de ϵ , $P(\epsilon)$, é dada pela equação (4.66), desde que em ambos os eventos

$$\frac{P(-\epsilon)}{P(\epsilon)} = \exp(-\epsilon/k_B T) \quad (4.66)$$

estejam envolvidos fonões exactamente com a mesma energia. Embora esta equação não permita estabelecer a relação entre as intensidades das distribuições multifonão à esquerda e direita de $\Delta\epsilon=0$, visto estas consistirem num somatório de distribuições, mostra que existe uma assimetria entre estas.

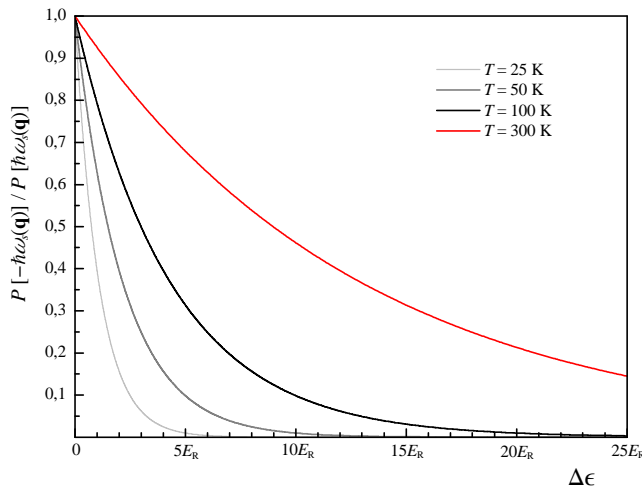


Figura 4.6 Representação gráfica das curvas indicadas na equação (4.66) a várias temperaturas.

elevadas, e com um perfil suavizado, devido à atenuação dos picos monofonão relativamente ao fundo multifonão. A reminiscência quântica mais evidente é o pico de Mössbauer.

Para os eventos monofonão, contudo, a relação entre as intensidades dos picos equidistantes a $\Delta\epsilon = 0$ fica completamente determinada pela equação (4.66)⁷. A relação entre as probabilidades da aniquilação e criação de fonões da mesma energia para várias temperaturas é ilustrada na Figura 4.6. As diferenças que o espectro de $\Delta\epsilon$ apresenta para temperaturas sucessivamente mais elevadas até à temperatura ambiente reflectem apenas a atenuação dos efeitos quânticos supracitados. Assim, à temperatura ambiente, a asa de fonão fica com uma amplitude maior, devido à maior abundância de fonões com energias mais

⁷ Embora a relação entre as intensidades dos picos monofonão seja análoga à relação entre as intensidades dos picos Anti-Stokes e Stokes do efeito de Raman, esta relação pode ser obtida pela equação (4.67).

Quando os valores de E_R são substancialmente mais elevados, relativamente ao espectro de energias dos fonões, as características dos espectros de $\Delta\epsilon$ são semelhantes às aquelas acima mencionadas, embora as características quânticas sejam mais atenuadas às mesmas temperaturas, aliás como também se mostra na Figura 4.5 para o caso extremo $\hbar\omega_s(\mathbf{q})_{\min}/E_R \rightarrow 0$. Em sistemas deste tipo, o pico de Mössbauer diminui drasticamente de intensidade, chegando mesmo a ser engolido pela asa de fonão. Obviamente que este tipo de sistemas não tem interesse na espectroscopia de Mössbauer, a não ser a temperaturas muito baixas. Se E_R for, inclusivamente, superior a todo o espectro de energias dos fonões, as Lorentzianas dos picos monofonão aglutinam-se, e o que se observa a baixas temperaturas são um pico correspondente aos eventos monofonão, outro pico correspondente a eventos com criação de dois fonões (e, portanto com energia dupla do pico monofonão), e assim sucessivamente, dependendo da relação entre as energias.

Uma vez obtidos os espectros para a rede, é fácil obter a partir destes os espectros para a emissão e absorção a partir de uma mudança de escala como indica a equação (4.62).

Porém, mediante um tratamento quântico com alguma complexidade, pode obter-se a equação (4.67), que resume os fenómenos acima descritos^{[36],[24]}. Nesta equação, $I_{n(q_s)}[Y_{q_s}(T)]$ é a função de Bessel modificada

$$P(\Delta\epsilon) = \exp[-\langle(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{ik})^2\rangle_T] \sum_{\{\{\Delta n(q_s)\}\}} \left\{ \prod_{q_s} I_{\Delta n(q_s)}[Y_{q_s}(T)] \exp\left[\frac{\Delta n_{q_s} \hbar \omega_s(\mathbf{q})}{2k_B T}\right] \right\}$$

$$Y_{q_s}(T) = \frac{\sum_{\alpha=1}^3 (\hbar k_{\alpha} A_{ik\alpha, q_s})^2}{2m_0 \hbar \omega_s(\mathbf{q}) \sinh\left(\frac{\hbar \omega_s(\mathbf{q})}{2k_B T}\right)}, \quad (\Delta n_{q_s} = -\infty, \dots, 0, \dots, +\infty) \quad (4.67)$$

de primeira espécie de $Y_{q_s}(T)$, e goza da propriedade $I_{+k}[Y_{q_s}(T)] = I_{-k}[Y_{q_s}(T)]$ para k inteiro^[21]. A necessidade do somatório na equação (4.67) advém da existência de várias combinações de quasi-momento e energia de fonões que, juntamente com o momento e a energia do fóton γ , cumprem as restrições impostas pelas leis de conservação para uma determinada energia $\Delta\epsilon$. Esta equação permite uma análise mais exacta e poderosa do que a análise feita anteriormente. Porém, dada a sua complexidade, há tendência para perder de vista alguns aspectos mais básicos da Física envolvida. Para as situações em que os átomos emissor ou absorvente são impurezas no cristal de tal modo que oscilem num poço de potencial relativamente ao resto do cristal, o modo dominante é um modo localizado com um acoplamento insignificante com o resto dos átomos do cristal, e, conseqüentemente, $A_{ik\alpha, q_s}$ é da ordem da unidade o que conduz a correcções significativas pelas funções de Bessel. Nos demais casos, a correcção efectuada pelas funções de Bessel é insignificante, pois $A_{ik\alpha, q_s}^2 \approx (3rN)^{-1}$, e estas podem ser aproximadas à unidade^[36]. Para eventos elásticos, a equação (4.67) reduz-se ao factor de Lamb-Mössbauer, f , e quando a aproximação às funções de Bessel é aplicável o factor de Lamb-Mössbauer reduz-se ao factor de Debye-Waller, f_{DW} , tal como se mostra na equação (4.68).

$$P(\Delta\epsilon = 0) = f = f_{DW} = \exp[-\langle(\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{ik})^2\rangle_T] \quad (4.68)$$

4.3. INTERACÇÕES HIPERFINAS

Em 4.2, analisou-se a probabilidade de ocorrência de absorção ressonante para uma fonte e um absorvente em ambientes físico-químicos idênticos e à mesma temperatura. Porém, a sobreposição das

orbitais electrónicas com as orbitais nucleares permite uma interacção entre estes dois tipos de orbitais, que se denominam de interacções hiperfinas. Este tipo de interacções altera os níveis de energia nucleares e electrónicas de uma quantidade extremamente pequena. Assim, quando os núcleos emissores e absorventes se encontram em ambientes físico-químicos distintos as interacções hiperfinas são diferentes para os núcleos emissores e absorventes, o que origina separações nos níveis de energia nucleares ligeiramente diferentes para cada um dos núcleos. Estas diferenças, embora extremamente diminutas, podem ser exploradas por espectroscopia de Mössbauer para caracterizar o ambiente físico-químico que rodeia, normalmente, o núcleo absorvente e, portanto, caracterizar o material em que este está embebido. Mais uma vez, o factor que permite esta desconcertante sensibilidade pela espectroscopia de Mössbauer é o valor extraordinariamente reduzido da largura natural da linha. Embora a mais pequena alteração na energia dos fotões γ , devido às alterações nos níveis de energia nucleares, seja o suficiente para impedir a absorção ressonante, é possível, como se verá adiante, modular a energia dos fotões γ emitidos de modo a sondar todo o espectro hiperfino.

As interacções hiperfinas resultam das interacções entre os momentos multipolares electromagnéticos estáticos do núcleo com o campo electromagnético produzido no núcleo pelos electrões. Estas manifestam-se tanto nos níveis de energia electrónicas, como nos níveis de energia nucleares. As interacções hiperfinas dividem-se em efeitos de estrutura, que originam separação dos níveis de energia, e em desvios, que apenas deslocam todos os níveis de energia da mesma quantidade. A separação de níveis abre a possibilidade para transições radiativas distintas, devido à existência de um maior número de níveis de energia. Todavia, nem todas estas transições são possíveis, uma vez que estão condicionadas pelas regras de selecção. É então necessário conhecer as regras de selecção que regem estas transições, cuja compreensão não é possível sem abordar o momento angular e a paridade.

4.3.1. Momento angular, paridade e regras de selecção

O vector spin nuclear, \mathbf{I} , é obtido a partir da soma dos vectores momento angular total, \mathbf{j} , de todos os nucleões e, portanto, representa o vector momento angular nuclear total. A sua magnitude, $|\mathbf{I}|$, e a sua projecção sobre o eixo de medida, I_z , são dados pelas relações quânticas usuais, que se apresentam nas equações (4.69) e (4.70), respectivamente. Nestas equações, I é o número quântico de spin nuclear e M_I é o

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (4.69)$$

$$I_z = M_I\hbar, \quad M_I = I, I-1, \dots, -I+1, -I \quad (4.70)$$

número quântico magnético associado. Embora os neutrões emparelhem entre si, tal como os protões, baixando o spin nuclear, os valores do número quântico I são obtidos aplicando as regras de acoplamento de momento angular aos números quânticos j dos nucleões desemparelhados, independentemente de serem neutrões ou protões.

A paridade, π , é uma particularidade dos potenciais centrais. As funções de onda, $\psi(\mathbf{r})$, têm paridade definida, que é positiva se $\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$ e negativa se $\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$. Um estado nuclear é também caracterizado pela sua paridade, que é dada pelo produto da paridade das funções de onda de todos os nucleões. Assim, um determinado estado nuclear é descrito pelo símbolo I^π , onde π assume o sinal + ou o sinal – consoante a paridade seja positiva ou negativa.

As distribuições de carga e de corrente no núcleo originam os momentos multipolares

electromagnéticos do núcleo, responsáveis pelas interacções hiperfinas, como foi acima referido. Porém, um campo de radiação só é criado quando estes momentos variam no tempo, por sua vez devido à variação temporal de carga ou corrente. Assim, os momentos multipolares electromagnéticos oscilantes presentes num núcleo excitado permitem o relaxamento do núcleo pela emissão de um fóton γ . No caso da excitação de um núcleo por fóton γ ressonante, é a presença do fóton que motiva a oscilação destes momentos^[28]. Numa interacção electromagnética o momento angular e a paridade são grandezas conservadas. Assim, um fóton transporta paridade e momento angular, $L\hbar$, com L inteiro. O número quântico de momento angular total do fóton, L , define a ordem multipolar da radiação electromagnética, 2^L , tendo-se $L=1$ para a radiação dipolar, $L=2$ para a radiação quadrupolar, etc. A radiação 2^L -polar magnética (ML) e a radiação 2^L -polar eléctrica (EL) caracterizam-se por terem as paridades indicadas na equação (4.71).

$$\begin{aligned}\pi(ML) &= (-1)^{L+1} \\ \pi(EL) &= (-1)^L\end{aligned}\quad (4.71)$$

Numa transição γ , a conservação do momento angular impõe que o momento angular total inicial seja igual ao momento angular total final, obrigando os vectores de spin nuclear inicial e final, \mathbf{I} e \mathbf{I}' , respectivamente, juntamente com o vector momento angular total do fóton γ , \mathbf{L} , a formarem um triângulo fechado, tal como se indica na equação (4.72), valendo o sinal + para a emissão e o sinal – para a absorção.

$$\pm\mathbf{I} = \mathbf{L} \pm \mathbf{I}' \quad (4.72)$$

Em termos de números quânticos, esta regra de selecção toma a forma apresentada na equação (4.73), obtendo-se a partir desta a regra de selecção para o número quântico magnético, apresentada na equação (4.74). Nesta equação, M é o número quântico magnético do fóton γ e os números quânticos M_I e

$$|I - I'| \leq L \leq I + I', \text{ com } L \neq 0 \quad (4.73)$$

$$M_I - M_I' = M \quad (4.74)$$

M_I' assumem todos os valores possíveis da regra de quantização indicada na equação (4.70). Como não existe nenhuma radiação multipolar com $L=0$, as transições radiativas entre dois estados com $I=I'=0$ são estritamente proibidas, como a equação (4.73) indica^{[21],[28]}. As transições entre estes dois estados pode ocorrer, contudo, por conversão electrónica, como foi referido na secção 4.1. A ausência de radiação multipolar com $L=0$ pode ser também explicada pelo facto de o momento angular total do fóton ser devido a duas componentes, tal como se indica na equação (4.75), onde \mathbf{I} é o momento angular orbital e \mathbf{s}

$$\mathbf{L} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (4.75)$$

é o momento angular de spin^[13]. Os fótons são os quanta do campo electromagnético. É possível demonstrar que o número quântico de spin de um campo vectorial assume o valor unitário. Sendo o campo electromagnético um campo vectorial, conclui-se então que os fótons têm número quântico de spin unitário^[43]. Assim, o valor mínimo que se pode ter para o número quântico de momento angular total do fóton é $L=1$. Isto é o que se verifica para a transição dipolar eléctrica, na qual o seu momento angular total corresponde apenas ao momento angular de spin e, por conseguinte, o momento angular orbital transportado pelo fóton é nulo. A regra de selecção dada pela equação (4.73) pode permitir vários valores para L , o que possibilita, em conformidade com o que foi dito acima, a emissão ou absorção de fótons de ordem multipolar diferente. A conservação da paridade é dada pela equação (4.76)^{[2],[28]}, que

$$\Delta\pi = \frac{\pi}{\pi'} = \begin{cases} + & \begin{cases} L \text{ par} \Rightarrow \text{radiação eléctrica} \\ L \text{ ímpar} \Rightarrow \text{radiação magnética} \end{cases} \\ - & \begin{cases} L \text{ par} \Rightarrow \text{radiação magnética} \\ L \text{ ímpar} \Rightarrow \text{radiação eléctrica} \end{cases} \end{cases} \quad (4.76)$$

permite, em conjunto com a multipolaridade do fóton, L , como indica a equação (4.71), estabelecer o carácter eléctrico ou magnético do fóton, como a equação (4.76) também indica. Porém, sempre que a excitação do núcleo é descarregada sob a forma de radiação electromagnética, esta assume a ordem multipolar de menor ordem, visto esta ser mais provável em várias ordens de grandeza relativamente à radiação da ordem multipolar seguinte.

As regras de selecção de momento angular e paridade são também, obviamente, aplicáveis às transições electrónicas. Todavia, os valores do momento angular de estados electrónicos excitados raramente diferem do valor unitário relativamente a estados vizinhos. Quando não isto acontece os átomos baixam o seu nível de excitação por colisões com as paredes do recipiente que os contém ou por colisões com outros átomos, pois o tempo de vida para outras transições radiativas que não a dipolar eléctrica é muito mais longo que o tempo de vida desta transição radiativa e que o tempo médio entre colisões. Assim, as transições electrónicas são essencialmente dipolares eléctricas, sendo atribuída às restantes transições radiativas a designação de proibidas, uma vez que as suas probabilidades de ocorrência são muito menores que probabilidade de ocorrência das transições dipolares eléctricas. Nas transições nucleares, por sua vez, os únicos mecanismos para o relaxamento do núcleo são a transição radiativa e a conversão electrónica. Por outro lado, para alguns núcleos o número quântico de momento angular do primeiro estado excitado chega a diferir do número quântico de momento angular do estado fundamental em 4 unidades^[13]. Por estes motivos, transições radiativas diferentes da transição dipolar eléctrica no relaxamento ou excitação de núcleos é bastante frequente. Por conseguinte, a designação de transições proibidas para outras transições que não a dipolar eléctrica, à semelhança das transições atómicas, é despropositada.

4.3.2. Momentos multipolares electromagnéticos estáticos

O valor espectável de um momento electromagnético estático previsto pela Mecânica Quântica, $\langle O_{EM} \rangle$, é calculado pelo integral de volume indicado na equação (4.77), onde ψ é a função de onda que

$$\langle O_{EM} \rangle = \int \psi^* \hat{O}_{EM} \psi \, dv \quad (4.77)$$

descreve o núcleo e \hat{O}_{EM} é o operador correspondente. Se o operador tiver paridade ímpar, a função integranda é também ímpar e, conseqüentemente, o integral na equação (4.77) é nulo. Conclui-se então que todos os momentos multipolares estáticos com paridade ímpar são nulos. Como os momentos multipolares eléctrico e magnético têm, respectivamente, paridades $\pi_E = (-1)^L$ e $\pi_M = (-1)^{L+1}$, os únicos momentos multipolares nucleares que não se anulam são os momentos magnéticos de L ímpar e os momentos eléctricos de L par^[28]. Os momentos multipolares de ordem mais baixa, e que têm interacções de maior intensidade, são então os momentos monopolar eléctrico, dipolar magnético e quadrupolar eléctrico. Assim, as interacções hiperfinas estudadas são aquelas correspondentes a estes momentos multipolares electromagnéticos estáticos:

- Interação monopolar eléctrica;
- Interação quadrupolar eléctrica;
- Interação dipolar magnética.

4.3.3. Interação monopolar eléctrica: parâmetro de desvio isomérico

Embora para a maior parte das aplicações os núcleos dos átomos possam ser vistos como cargas pontuais, existe uma probabilidade não nula de os electrões das orbitais do tipo s penetrarem no núcleo e, dentro deste, o potencial sentido pelo electrão é bastante diferente do potencial criado por uma carga pontual. Num modelo menos grosseiro, pode assumir-se a carga nuclear como uma esfera de densidade de carga constante. Com base neste, o campo criado pelo núcleo determina-se facilmente pela lei de Gauss e, a partir deste, obtém-se a energia potencial, dada pela equação (4.78), onde ϵ_0 é a permissividade no vazio,

$$V = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}, & r > R \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right], & 0 \leq r \leq R \end{cases} \quad (4.78)$$

Z é o número atómico, e é a carga eléctrica elementar, r é a distância relativamente ao centro átomo e R é raio do núcleo. Nesta equação, a perturbação ao modelo que considera o núcleo como uma carga pontual é dada pelo ramo correspondente a $0 \leq r \leq R$. Define-se então o Hamiltoniano relativamente à perturbação, H_1 , tal como se indica na equação (4.79), onde H e H_0 são os operadores de energia, cinética e potencial, dos

$$H_1 = H - H_0 = \begin{cases} 0 & , r > R \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R} \right)^2 - \left(\frac{R}{r} \right) \right] & , 0 \leq r \leq R \end{cases} \quad (4.79)$$

modelos nucleares de esfera de densidade de carga constante e de carga pontual, respectivamente. Aplicando a teoria das perturbações independente do tempo ao operador H_1 , obtém-se a correcção para a energia, ΔE , indicada na equação (4.80). Na dedução desta equação, considerou-se que para $0 \leq r \leq R$ é válida a

$$\Delta E = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2 \quad (4.80)$$

aproximação $\psi(r) \approx \psi(0)$, onde $\psi(r)$ representa as funções de onda que têm uma probabilidade finita de penetrar no núcleo. O valor de ΔE representa a diferença entre a energia potencial para os dois modelos nucleares acima referidos, constatando-se que depende do raio nuclear e da densidade electrónica no núcleo. Os nuclídeos envolvidos na espectroscopia de Mössbauer são iguais e, por isso, a variação no raio nuclear corresponde apenas à excitação do núcleo. As correcções da energia potencial referentes aos núcleos nos estados excitado e fundamental representam-se aqui por ΔE_E e ΔE_F , respectivamente. A diferença entre ΔE_E e ΔE_F é indicada na equação (4.81), onde R_E e R_F são os raios nucleares nos estados excitado e

$$\begin{aligned} \Delta E_E - \Delta E_F &= \frac{2\pi}{5} Ze^2 (R_E^2 - R_F^2) |\psi(0)|^2 \\ &= \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) |\psi(0)|^2 \end{aligned} \quad (4.81)$$

fundamental, respectivamente, enquanto R e ΔR representam o valor médio e a diferença entre estes. Na segunda forma da equação (4.81), evidencia-se a variação relativa do raio nuclear entre os estados excitado e fundamental, $(\Delta R/R)$. A densidade electrónica no núcleo, por sua vez, é afectada directamente pelo envolvimento das orbitais s nas ligações químicas e indirectamente, devido ao efeito de blindagem, pelas restantes orbitais. Subtraindo entre si as equações (4.81) correspondentes aos núcleos emissor (fonte) e absorvente (amostra), denotadas pelos subscritos S e A, respectivamente, tal como se mostra na equação (4.82), obtém-se então a expressão que permite determinar o desvio isomérico, IS ^{[45],[9]}. O diagrama

$$\begin{aligned} IS &= (\Delta E_E - \Delta E_F)_A - (\Delta E_E - \Delta E_F)_S \\ &= \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \left\{ |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right\} \end{aligned} \quad (4.82)$$

de energias e espectro de Mössbauer do desvio isomérico são apresentados na Figura 4.7.

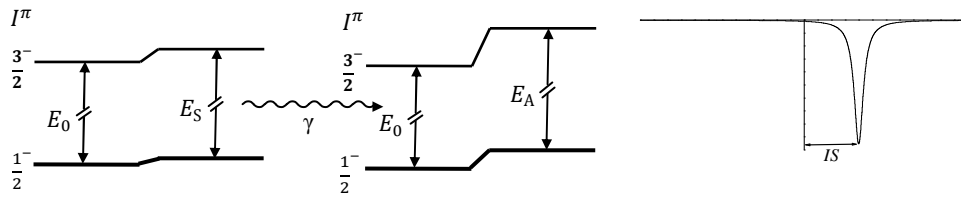


Figura 4.7 Diagrama de níveis de energia do ^{57}Fe para o desvio isomérico e o espectro de Mössbauer correspondente (adaptação a partir da referência [29]).

4.3.4. Interação quadrupolar eléctrica: parâmetro de separação quadrupolar

Uma distribuição carga nuclear sem simetria esférica origina o momento quadrupolar do núcleo, Q . Quando existe um gradiente de campo eléctrico (GCE) na vizinhança de um núcleo com estas características, provocado por uma distribuição assimétrica de carga na imediação do núcleo, e própria do material em que o núcleo se insere, verifica-se uma interacção entre o Q e o GCE, denominada de interacção quadrupolar eléctrica. Definindo o potencial eléctrico por $\Phi(x, y, z)$, o GCE pode ser representado por um tensor de 2ª ordem (3×3) de componentes $E_{ik} = -\Phi_{ik}$, que tem apenas três componentes no seu sistema de eixos principais, nomeadamente, $-\Phi_{xx}$, $-\Phi_{yy}$ e $-\Phi_{zz}$. Recorrendo à equação de Laplace, apresentada na equação (4.83), elimina-se um grau de liberdade, sendo necessário apenas dois

$$\Phi_{xx} + \Phi_{yy} + \Phi_{zz} = 0 \quad (4.83)$$

parâmetros para descrever o GCE, Φ_{zz} e η . O significado do parâmetro de assimetria, η , é indicado na equação (4.84). Arbitrando $|\Phi_{yy}| \leq |\Phi_{xx}| \leq |\Phi_{zz}|$, o valor de η vem então limitado pela condição $0 \leq \eta \leq 1$.

$$\eta = \frac{\Phi_{xx} - \Phi_{yy}}{\Phi_{zz}} \quad (4.84)$$

Os valores próprios para o Hamiltoniano desta perturbação são apresentados na equação (4.85).

$$\Delta E_Q = \frac{eQ\Phi_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3M_I^2 - I(I+1) \right] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (4.85)$$

A degenerescência dos níveis nucleares, $2I+1$, é então parcialmente levantada pela interacção quadrupolar eléctrica^{[9],[29],[45]}. Na Figura 4.8, apresenta-se o diagrama de níveis de energia e o espectro

Mössbauer para a interacção quadrupolar eléctrica.

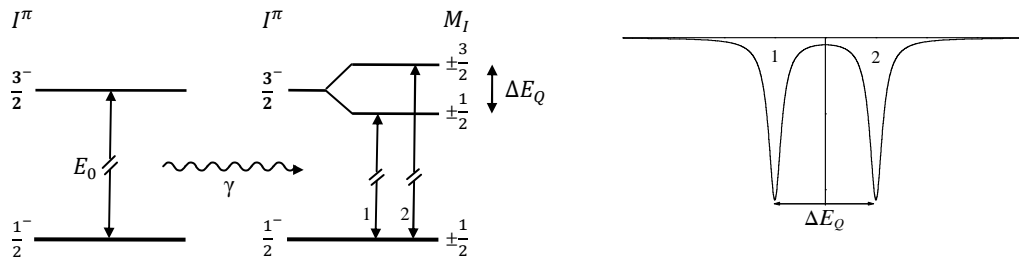


Figura 4.8 Diagrama de níveis de energia do ⁵⁷Fe para a separação quadrupolar eléctrica e espectro de Mössbauer correspondente (adaptação a partir da referência [29]).

4.3.5. Interacção dipolar magnética: parâmetro campo magnético efectivo

O movimento dos electrões em torno do núcleo cria o denominado de campo de indução magnética hiperfino, \mathbf{B}_{hf} . Este campo interage com o momento dipolar magnético nuclear, $\boldsymbol{\mu}$, que é dado pela equação (4.86), onde μ_N é o magnetão nuclear e g_I é o factor de Landé nuclear. A equação (4.87)

$$\boldsymbol{\mu} = g_I \mu_N \mathbf{I} / \hbar \tag{4.86}$$

$$H_m = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{hf} \tag{4.87}$$

indica o Hamiltoniano da interacção^[45]. Embora \mathbf{B}_{hf} tenha uma distribuição espacial algo complexa, na região do espaço ocupado pelas funções de onda nucleares o campo é praticamente invariante e, por isso, esta interacção denomina-se de efeito de Zeeman nuclear, visto ser análoga ao efeito de Zeeman que ocorre quando um átomo é sujeito a um campo magnético uniforme. Assumindo que $\mathbf{B}_{hf} = B_{hf} \hat{z}$ e tendo em consideração a equação (4.70) resulta $\mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_{hf} = I_z B_{hf} = B_{hf} M_I \hbar$ e, portanto, a energia de cada um dos níveis nucleares sofre então uma perturbação de ΔE_m , tal como se mostra na equação (4.88)^{[11], [29]}.

$$\Delta E_m = -g_I \mu_N B_{hf} M_I \tag{4.88}$$

Assim, um estado caracterizado por um número quântico de spin nuclear, I , não nulo é desdobrado em $2I + 1$ subníveis, em conformidade com a regra de quantização apresentada na equação (4.70), levantando completamente a degenerescência.

Tendo em consideração a secção 4.3.1, para a transição ($3/2^- \rightarrow 1/2^-$; 14,4 keV) do ⁵⁷Fe, por exemplo, verifica-se que a radiação é dipolar eléctrica e constata-se que a regra de selecção (4.74) se reduz a $\Delta M_I = 0, \pm 1$, o que origina seis transições, com $g_{3/2} < 0$ e $g_{1/2} > 0$ ^[28]. Este caso é ilustrado na Figura 4.9.

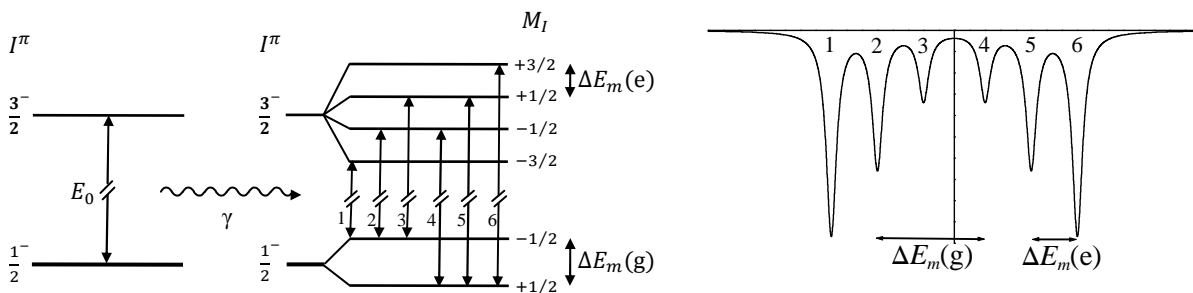


Figura 4.9 Diagrama de níveis de energia do ⁵⁷Fe para a interacção dipolar magnética com radiação dipolar eléctrica e o espectro de Mössbauer respectivo (adaptação a partir da referência [29]).

4.3.6. Interacções hiperfinas combinadas

Na situação exposta na Figura 4.5 as interacções hiperfinas aparecem combinadas. O problema mais

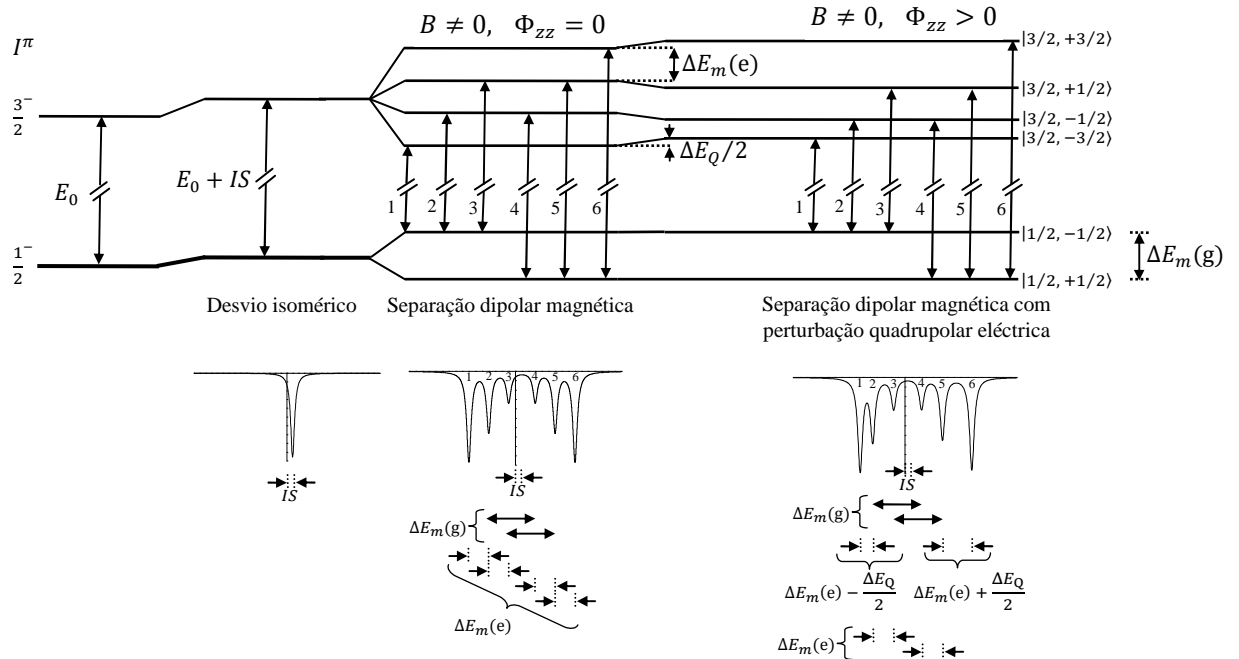


Figura 4.10 Níveis de energias das interacções hiperfinas combinadas e correspondentes espectros de Mössbauer (adaptação a partir das referências [29] e [45]).

complexo ocorre quando a interacções dipolar magnética e quadrupolar eléctrica têm a mesma ordem de grandeza. Nestes casos o Hamiltoniano tem de ser resolvido numericamente. Contudo, muitas vezes uma das interacções é apenas uma perturbação de outra e solução do Hamiltoniano fica muito simplificada.

4.3.7. Absorção ressonante na presença de interacções hiperfinas

A fonte é constituída pelos núcleos de um isótopo radioactivo Y, ou núcleos precursores, embebidos numa matriz de um material sólido, que decaem para o nuclídeo ${}^A\text{X}$ deixando-o num estado excitado, ${}^A\text{X}^*$. Em última análise, o espectro de emissão é sempre caracterizado pela transição efectuada pelo nuclídeo ${}^A\text{X}^*$ e pela matriz de material onde está embebido. Todavia, uma matriz de material sólido ideal maximiza o factor de Lamb-Mössbauer e anula as interacções hiperfinas^{[19], [45]}. Os nuclídeos ${}^A\text{X}^*$ que se encontram na fonte correspondem então aos núcleos emissores. Cada nuclídeo ${}^A\text{X}^*$, eventualmente, pode efectuar uma ou mais cascatas de transições γ até chegar ao estado fundamental. Porém, é uma das transições para o estado fundamental que é geralmente utilizada na espectroscopia de Mössbauer. Assim, o espectro da radiação emitida pelo nuclídeo ${}^A\text{X}^*$ é, idealmente, uma Lorentziana, $\mathcal{L}(E - E_0)$, com uma largura natural, Γ , extremamente diminuta, como é próprio das transições nucleares, e centrada na energia de transição, E_0 . Esta distribuição de energia, cuja representação gráfica se pode observar na Figura 4.1, é indicada na equação (4.89) e trata-se de uma distribuição normalizada como a equação (4.90) indica^[7].

$$\mathcal{L}(E - E_0)dE = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} dE \quad (4.89)$$

$$\int \mathcal{L}(E - E_0)dE = 1 \quad (4.90)$$

Os núclídeos de ${}^A\text{X}$ na amostra, que é objecto de análise por espectroscopia de Mössbauer, designam-se por núcleos sonda, visto serem estes a sentir o ambiente físico-químico da amostra que os rodeia por intermédio das interacções hiperfinas. Estes núcleos desempenham, geralmente, o papel de absorventes. As interacções hiperfinas originam uma estrutura na linha de Mössbauer e, dado o valor diminuto da largura natural da linha dos fotões γ emitidos pelos núcleos da fonte, o efeito das interacções hiperfinas nos núcleos sonda é o suficiente para impedir a absorção ressonante. Este obstáculo é superado apelando ao efeito de Doppler, de modo a modular a energia do fotão emitido. Para o efeito, submete-se a fonte a um movimento de vaivém na direcção da amostra, sendo a energia do fotão γ emitido por um átomo sem recuo, E_γ , visto pela amostra como um fotão γ de energia E'_γ , dada pela equação (4.91), onde v

$$E'_\gamma = E_\gamma \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (4.91)$$

é a velocidade da fonte no instante em que o fotão é emitido e c a velocidade da luz^[28]. Por convenção, v toma valores positivos quando a fonte se aproxima do absorvente. Os fotões γ que atingem a amostra, desde que emitidos por átomos sem recuo e sem sofrerem qualquer outra interacção apresentam então uma distribuição de energia dada por uma Lorentziana diferente daquela indicada na equação (4.89). Definindo $\mathcal{E} = \mathcal{E}(v)$ como se indica na equação (4.92), onde a quantidade $\mathcal{S} = (v/c)E_0$ representa o desvio de

$$\mathcal{E} = E_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) = E_0 + \mathcal{S} \quad (4.92)$$

Doppler relativo^[38], a distribuição de energia destes fotões γ que atingem a amostra para cada valor de v é então dada por $\mathcal{L}(E - \mathcal{E})$, indicada na equação (4.93), que é também normalizada, como se indica na equação (4.94). As separações nos níveis de energia ou desvios de energia provocados pelas interacções

$$\mathcal{L}(E - \mathcal{E})dE = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{[E - \mathcal{E}(v)]^2 + (\Gamma/2)^2} dE \quad (4.93)$$

$$\int \mathcal{L}(E - \mathcal{E})dE = 1 \quad (4.94)$$

hiperfinas podem ser ultrapassados com velocidades da ordem dos mm/s. Inclusivamente, no âmbito da espectroscopia de Mössbauer, esta unidade foi adoptada para exprimir energias, dado a simplicidade dos valores numéricos envolvidos e a relação elementar entre os valores da velocidade da fonte e a energia efectiva do fotão γ , expressa pela equação (4.91).

4.3.8. Transmissão e alargamento da linha do espectro de Mössbauer

Procede-se agora à análise das interacções que os fotões γ gerados na fonte sofrem até chegarem ao detector. Esta análise, que é efectuada para uma amostra hipotética onde não se verificam interacções hiperfinas, permite compreender os aspectos básicos da formação de um espectro de Mössbauer e a questão do alargamento da linha. Embora a situação apresentada goze de alguma simplicidade perante os espectros de Mössbauer geralmente obtidos, a expressão matemática que a descreve é de alguma complexidade. Uma vez que na bibliografia consultada esta expressão é apenas apresentada na sua forma final, a sua dedução pareceu ser importante de modo a adquirir uma compreensão mais abrangente do

processo da formação do espectro de Mössbauer.

Os fotões que abandonam a fonte em direcção à amostra podem interagir com esta por intermédio de uma interacção nuclear ressonante com o nuclídeo ${}^A\text{X}$, mas podem também sofrer interacções não ressonantes — na amostra ou, inclusivamente, na fonte — do tipo fotoeléctrico, incoerente (Compton ou Raman) ou coerente (Rayleigh)^[39]. Como se pode verificar a partir da Figura 4.4, no efeito de Mössbauer, os valores pertinentes para a energia dos fotões, E_γ , ficam muito aquém dos 1022 keV necessários para a produção de pares e, como tal, a possibilidade de ocorrência deste tipo de interacção não se coloca. Existem dois motivos para que o efeito de Mössbauer não se verifique para fotões γ com energias elevadas. O primeiro é fundamentado pela fracção de emissão sem recuo ou factor de Lamb-Mössbauer, f , dado pela equação (4.68), pois como $E_\gamma = \hbar kc$, sendo \mathbf{k} o vector de onda do fotão γ e $k = |\mathbf{k}|$, f é proporcional ao factor $\exp(-E_\gamma^2)$ ^[19]. O segundo é encontrado na dependência na energia da secção eficaz de absorção ressonante, $\sigma(E - E_0)$, dada pela fórmula de Breit-Wigner^[7] e apresentada na equação (4.95), onde se verifica que $\sigma(E - E_0)$ diminui proporcionalmente a $E_0^{-2} \approx E_\gamma^{-2}$ ^[19]. Nesta equação, σ_0 é o valor máximo da secção eficaz de ressonância nuclear, dado pela equação (4.96), onde I^* e I são, respectivamente, os spins

$$\sigma(E - E_0) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (4.95)$$

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I^* + 1}{2I + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (4.96)$$

nucleares do estado excitado e do estado fundamental, λ é o comprimento de onda do fotão γ e α é o coeficiente de conversão interna, definido pela equação (4.7). A função desempenhada por $\sigma(E - E_0)$ será dada em seguida. Assim, as interacções que os fotões γ no seu percurso até ao detector irão sofrer podem ser quantificadas pelo coeficiente de atenuação, $\mu(E)$, que contabiliza as interacções dos fotões com as camadas electrónicas dos átomos, portanto, não ressonante, e um coeficiente de atenuação ressonante, $\varpi(E - E_0)$, que contabiliza as interacções ressonantes com os nuclídeos absorventes, ${}^A\text{X}$. A gama de energias onde os fotões γ emitidos têm uma probabilidade significativa de ocorrer é tão estreita que se pode considerar para o coeficiente de atenuação a aproximação indicada na equação (4.97)^[38]. Isto, contudo,

$$\mu(E) \approx \mu(E_0) = \mu \quad (4.97)$$

não é válido para $\varpi(E - E_0)$, pois este coeficiente depende da secção eficaz de ressonância nuclear, $\sigma(E - E_0)$, e esta apresenta também uma distribuição Lorentziana, como a equação (4.95) indica, com larguras da mesma ordem de grandeza para a fonte e para a amostra. Atendendo à relação entre uma secção eficaz e o coeficiente de atenuação correspondente^[33], a expressão para $\varpi(E - E_0)$ é então dada pela equação (4.98),

$$\varpi(E - E_0) = f n a \sigma(E - E_0) \quad (4.98)$$

onde $\sigma(E - E_0)$ é dada pela equação (4.95), n é o número de átomos de X por unidade de volume e a é a fracção de nuclídeos de ${}^A\text{X}$ capazes de uma absorção ressonante^{[19], [38]}. A presença do factor a deve-se à presença de isótopos de ${}^A\text{X}$ na amostra, ${}^{A'}\text{X}$, com $A' \neq A$, ou ao facto de nem todos os nuclídeos ${}^A\text{X}$ se encontrarem no estado fundamental. Os coeficientes de atenuação (ressonante e não ressonante) da fonte e a amostra devem no entanto ser distinguidos, pois para além da dependência na energia indicada, estes coeficientes dependem também da composição da fonte ou da amostra, consoante o caso.

A expressão da transmissão, T , aqui apresentada refere-se ao caso de uma fonte espessa e uma amostra fina, de espessura t_A , como se ilustra na Figura 4.11, sendo desprezada a atenuação do feixe no ar.

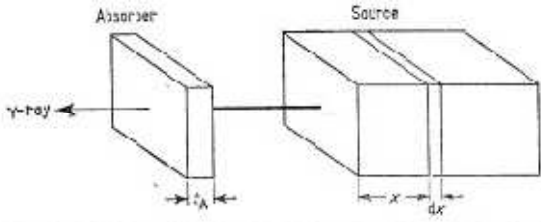


Figura 4.11 Geometria utilizada para calcular a transmissão da radiação γ através de um absorvente que se move com (ou absorvente) e à fonte. Considere-se então uma velocidade v relativamente à fonte^[19].

Analisar-se-á apenas o feixe transmitido na direcção estabelecida pela fonte, amostra e detector. Esta expressão é algo complexa, sendo por isso interessante fazer uma análise mais detalhada. Os índices em subscripto A e S indicados nas expressões seguintes referem-se, respectivamente, à amostra lâmina da fonte de espessura dx . Se o feixe não fosse atenuado na fonte, a intensidade infinitesimal, $d\mathcal{I}$, emitida pela lâmina de espessura dx , seria dada pela equação (4.99), onde \mathcal{I}_0 é a intensidade total emitida pela fonte e $\iota(x)$ é a distribuição linear de densidade de intensidade emitida pela fonte. A presença de \mathcal{I}_0 na equação (4.99) indica que a distribuição $\iota(x)$ é

$$d\mathcal{I} = \mathcal{I}_0 \iota(x) dx \quad (4.99)$$

normalizada. Quando existe absorção não ressonante, NR, que é o caso mais simples, a equação (4.99) deve ser modificada de modo a contemplar a atenuação do feixe, tal como se mostra na equação (4.100)^[40].

$$d\mathcal{I}^{\text{NR}} = (1 - f_s) \mathcal{I}_0 \iota(x) \exp(-\mu_s x) dx \quad (4.100)$$

Como o feixe de fótons γ não ressonantes são provenientes dos átomos que sofrem recuo, a equação (4.100) vem também afectada do factor $(1 - f_s)$. Para a absorção ressonante, R, todavia, para além da atenuação não ressonante e da dependência na espessura da fonte, é necessário considerar também a distribuição de energia, $\mathcal{L}(E - E_0)$, dada pela equação (4.89), e a atenuação ressonante, como a equação (4.101) indica. Esta

$$d^2\mathcal{I}^{\text{R}} = f_s \mathcal{I}_0 \iota(x) \mathcal{L}(E - E_0) \exp\{-[\mu_s + \varpi_s(E - E_0)]x\} dx dE \quad (4.101)$$

equação vem afectada do factor f_s uma vez que os fótons γ capazes de estimular uma absorção ressonante são provenientes dos átomos sem recuo. Uma vez que se despreza a atenuação no ar e se está na presença de um absorvente fino, para determinar a intensidade que atinge o detector, basta ponderar a atenuação não ressonante na amostra para os fótons emitidos por átomos com recuo e as atenuações ressonante e não ressonante na amostra para os fótons emitidos por átomos sem recuo. Levando a cabo estas considerações nas equações (4.100) e (4.101), resultam então, respectivamente, as equações (4.102) e (4.103). Como se

$$d\mathcal{I}^{\text{NR}} = (1 - f_s) \mathcal{I}_0 \iota(x) \exp(-\mu_s x) \exp(-\mu_A t_A) dx \quad (4.102)$$

$$d^2\mathcal{I}^{\text{R}} = f_s \mathcal{I}_0 \iota(x) \mathcal{L}(E - E_0) \exp\{-[\mu_s + \varpi_s(E - E_0)]x\} \exp\{-[\mu_A + \varpi_A(E - \mathcal{E})]t_A\} dx dE \quad (4.103)$$

pode observar na equação (4.103), o coeficiente de atenuação na amostra, $\varpi_A(E - \mathcal{E})$, onde \mathcal{E} é dado pela equação (4.92), tem uma dependência na energia diferente do coeficiente homólogo para a fonte, $\varpi_s(E - E_0)$, devido à manifestação do efeito de Doppler na secção eficaz de ressonância nuclear. Explicitamente, $\varpi_A(E - \mathcal{E})$ é então dado pela equação (4.104), onde \mathcal{S} é o desvio de Doppler, tal como foi

$$\varpi_A(E - \mathcal{E}) = f_A n_A a_A \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{[E - E_0 - \mathcal{S}]^2 + (\Gamma/2)^2} = \varpi_A(E - E_0 - \mathcal{S}) \quad (4.104)$$

definido em 4.3.7. Procedendo então à integração de cada uma das equações (4.102) e (4.103) e à sua soma, resulta a intensidade total transmitida, que permite calcular a expressão para a transmissão, $T(\mathcal{S})$, indicada na equação (4.105), onde t_s é a espessura da fonte.

$$T(\mathcal{S}) = (1 - f_s) \exp(-\mu_A t_A) \int_0^{t_s} \iota(x) \exp(-\mu_s x) dx + f_s \exp(-\mu_A t_A) \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{t_s} \iota(x) \mathcal{L}(E - E_0) \exp\{-[\mu_s + \varpi_s(E - E_0)]x\} \exp\{-[\varpi_A(E - E_0 - \mathcal{S})]t_A\} dx dE \quad (4.105)$$

A equação (4.105) é muito semelhante à expressão obtida por MARGULIES e EHRMAN^[38] para $T(\mathcal{S})$. A diferença entre a equação (4.105) e a equação obtida por estes autores reside apenas na localização do desvio de Doppler, \mathcal{S} , definido na equação (4.92). MARGULIES e EHRMAN^[38] colocaram \mathcal{S} com o sinal trocado na distribuição de energia e no coeficiente de atenuação ressonante da fonte, que aqui foi aplicado apenas no coeficiente de coeficiente de atenuação ressonante do absorvente. Esta diferença, todavia, é irrelevante segundo estes autores, pois apenas o movimento relativo entre a fonte e o absorvente é importante.

A equação (4.105) contempla apenas as interacções primárias dos fotões γ . Uma descrição mais correcta de $T(\mathcal{S})$ teria de envolver uma ordem superior de interacções. A maior preocupação reside nos fotões γ ressonantes, pois são estes que definem o espectro de Mössbauer. É sabido que depois de um núcleo ser excitado por um fotão γ ressonante volta a decair para o estado fundamental e que nesse processo emite novamente, com uma probabilidade f , um fotão γ ressonante. Todavia, estes fotões γ ressonantes não alteram de modo significativo o valor de $T(\mathcal{S})$, dado pela equação (4.105), pois são emitidos segundo um ângulo sólido de 4π e, por conseguinte, são muito poucos os fotões γ ressonantes emitidos segundo a direcção analisada pela equação (4.105)^[19].

No caso da fonte ter uma distribuição uniforme de núcleos precursores, Y , a distribuição linear de densidade de intensidade emitida pela fonte é também uniforme e, por conseguinte, $\iota(x) = 1/t_s$. A distribuição uniforme de núcleos precursores não é invulgar nas fontes de Mössbauer^[38] tratando-se, portanto, de uma análise pertinente. Para esta situação, a equação (4.105) admite então as simplificações apresentadas na equação (4.106). Outra simplificação possível é na situação em que tanto a fonte como a

$$T(\mathcal{S}) = (1 - f_s) \exp(-\mu_A t_A) \left[\frac{1 - \exp(-\mu_s t_s)}{\mu_s t_s} \right] + f_s \exp(-\mu_A t_A) \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L}(E - E_0) \left\{ \frac{1 - \exp\{-[\mu_s + \varpi_s(E - E_0)]t_s\}}{[\mu_s + \varpi_s(E - E_0)]t_s} \right\} \exp\{-[\varpi_A(E - E_0 - \mathcal{S})]t_A\} dE \quad (4.106)$$

amostra são bastante delgadas. Nesse caso, se as exponenciais na equação (4.106) puderem ser truncadas no segundo termo da expansão em série de Taylor, resulta então a equação (4.107). O integral que aparece

$$T(\mathcal{S}) = (1 - f_s)(1 - \mu_A t_A) + f_s(1 - \mu_A t_A) t_A \left\{ 1 - \frac{\pi}{2} f_A n_A a_A \sigma_0 \Gamma \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L}(E - E_0) \mathcal{L}(E - E_0 - \mathcal{S}) dE \right\} \quad (4.107)$$

na equação (4.107) é a convolução entre duas Lorentzianas. Como a convolução entre duas Lorentzianas é ainda uma Lorentziana com largura igual à soma das duas Lorentzianas primitivas^[5], a solução geral para a convolução entre duas Lorentzianas centradas em E_s e $(E_A + \mathcal{S})$ e com larguras, respectivamente, Γ_s e Γ_A , é exposta na equação (4.108). Tendo em conta a equação (4.108), a equação (4.107) reduz-se à equação (4.109).

$$\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{L}(E - E_S, \Gamma_S) \mathcal{L}(E - E_A - \mathcal{S}, \Gamma_A) dE = \frac{\Gamma_S + \Gamma_A}{2\pi} \frac{1}{(E_A + \mathcal{S} - E_S)^2 + \left(\frac{\Gamma_S + \Gamma_A}{2}\right)^2} \quad (4.108)$$

$$T(\mathcal{S}) = (1 - f_S)(1 - \mu_A t_A) + f_S(1 - \mu_A t_A) t_A \left\{ 1 - f_A n_A a_A \sigma_0 \frac{\Gamma_a^2}{2} \frac{1}{\mathcal{S}^2 + \Gamma_a^2} \right\} \quad (4.109)$$

O resultado obtido pela equação (4.109) mostra que o perfil de $T(\mathcal{S})$, a menos de uma constante, não é mais do que uma curva de Breit-Wigner invertida e centrada em $\mathcal{S} = 0$, onde $\Gamma_a = \Gamma_S + \Gamma_A$ é a largura aparente, sendo $\Gamma_a = 2\Gamma$ no caso de $\Gamma_S = \Gamma_A$. Tentativas de resolução da equação (4.106) por via analítica, ao que parece, revelaram-se improdutivas. Todavia, a solução numérica da equação (4.106) mostrou que, para fontes com espessura significativa e com uma distribuição uniforme de núcleos precursores, o perfil de $T(\mathcal{S})$ é muito semelhante àquele indicado pela equação (4.109). Verifica-se, porém, que a largura aparente, Γ_a , é tanto mais elevada quanto maiores forem as espessuras da fonte e da amostra, quando os restantes parâmetros são mantidos constantes^[38]. A representação de um espectro do tipo indicado pela equação (4.106) é exposto na Figura 4.12. Tal como se indica na parte superior da Figura 4.12, parte da radiação emitida pela fonte, ressonante e não-ressonante, é atenuada na própria fonte por absorção ressonante e não-ressonante. A radiação, ressonante e não-ressonante, atenuada pela absorção não-ressonante da amostra (devido às camadas electrónicas dos átomos) é indicada na parte inferior da

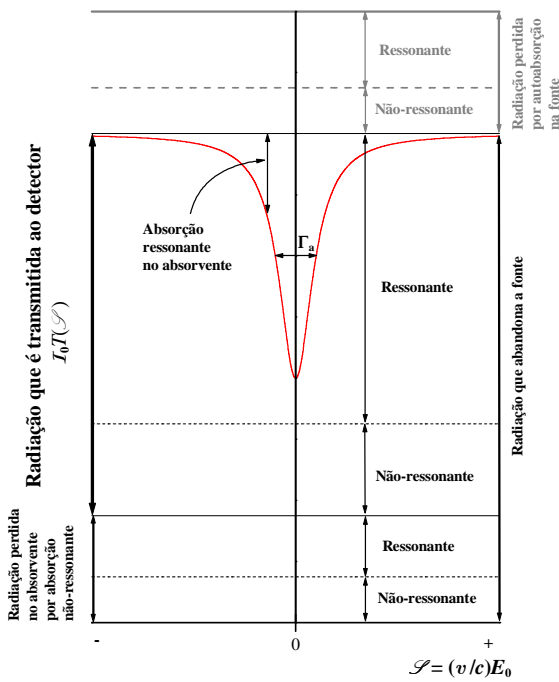


Figura 4.12 Contribuições para o espectro de Mössbauer na geometria de transmissão (adaptação a partir da referência [19]).

Figura 4.12. No detector é então registada a fracção da radiação transmitida, $I_0 T(\mathcal{S})$, em conformidade com a dedução acima. A fracção de radiação não-ressonante não atenuada pelas camadas electrónicas da amostra não pode ser atenuada por absorção não ressonante e, portanto, aparece na integra em $I_0 T(\mathcal{S})$. Parte da radiação ressonante é atenuada por absorção ressonante, que é representada pela área definida entre a curva de ressonância invertida e o valor máximo de $I_0 T(\mathcal{S})$, enquanto parte da radiação ressonante não é atenuada, e é representada pela área abaixo da curva de ressonância invertida e acima da fracção não-ressonante transmitida.

O espectro obtido só é centrado em $\mathcal{S} = 0$ porque se considerou que não ocorriam interações hiperfinas na fonte e na amostra, que se assumiu serem constituídas pelo mesmo material. Na realidade, a interacção monopolar eléctrica verifica-se sempre. Assim, no caso da amostra e da fonte de serem constituídas por materiais diferentes, estaria presente um desvio isomérico IS , dado pela equação (4.82), e o espectro da seria centrado $\mathcal{S} = IS$. No caso de estarem presentes interações hiperfinas relativas à interacção quadrupolar eléctrica e/ou à interacção dipolar magnética, estas poderiam ter sido contabilizadas na dedução acima considerando o número correspondente de Lorentzianas, devidamente

afectadas da intensidade relativa e dos desvios de energia previstos nas equações (4.85) e (4.88). Isto, contudo, tornaria a dedução acima extremamente complexa, perdendo-se em parte de vista o significado de $T(\mathcal{I})$ e a origem do alargamento da linha nos espectros de Mössbauer.

4.3.9. Desconvolução dos espectros experimentais

O estudo de ligas é um campo muito importante na espectroscopia de Mössbauer. Numa liga, para além das interações hiperfinas que se manifestam na amostra devido à vizinhança de um núcleo sonda, há que ter em consideração a heterogeneidade dessa vizinhança, que pode ser também sondada pela espectroscopia de Mössbauer. A análise desta heterogeneidade pela espectroscopia de Mössbauer é aqui exemplificada, sem perda de generalidade, com recurso a uma liga substitucional de Fe-Cr.

De modo sucinto, a desconvolução dos espectros de Mössbauer consiste na determinação da função distribuição dos parâmetros hiperfinos a partir de um espectro experimental e de um conjunto de Lorentzianas, geralmente, um singuleto, um duplete ou um sextuplete, consoante o parâmetro hiperfino em análise seja IS , ΔE_Q ou B_{hf} , respectivamente. Por conseguinte, quando as funções de distribuição dos parâmetros hiperfinos obtidas são convoluídas com o conjunto de Lorentzianas considerado permitem então obter esse mesmo espectro experimental.

O campo hiperfino, B_{hf} , das ligas de ferro é inferior ao B_{hf} do ferro puro, devido à substituição dos átomos de Fe na primeira e segunda esferas de coordenação por átomos de outros elementos constituintes da liga. O B_{hf} das ligas desordenadas de Fe, segundo o modelo das perturbações aditivas, é estudado com base na relação indicada na equação (4.110). Nesta equação, para uma liga do tipo $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$, $B_{\text{hf}}(m, n)$ é o

$$B_{\text{hf}}(m, n) = B_{\text{hf}}(0, 0, x) + m\Delta B_1 + n\Delta B_2 \quad (4.110)$$

campo hiperfino sentido por um átomo de Fe com, respectivamente, m e n átomos de Cr na primeira e segunda esferas de coordenação. A análise estatística do χ^2 é geralmente incapaz de atribuir ao campo hiperfino as perturbações originadas pelo Cr em esferas de coordenação superiores à segunda, facto que justifica a ausência de termos do tipo ΔB_k com $k \geq 2$ na equação (4.110). Estas perturbações, todavia, são agrupadas no termo $B_{\text{hf}}(0, 0, x)$, que traduz a magnitude do campo hiperfino sentido pelos núcleos dos átomos de ^{57}Fe devido a átomos vizinhos mais distantes e sem átomos de Cr como primeiros e segundos vizinhos numa liga $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$, onde x é a percentagem atómica de Cr^{[37], [10], [30]}. Os valores de ΔB_1 e ΔB_2 representam as variações do campo hiperfino devido à presença de um átomo de Cr na primeira e segunda esferas de coordenação, respectivamente^[16], sendo a sua definição matemática indicada na equação (4.111)^[15].

$$\begin{cases} \Delta B_1 = B(1, 0) - B(0, 0) \\ \Delta B_2 = B(0, 0) - B(0, 1) \end{cases} \quad (4.111)$$

A equação (4.111) mostra, com base no trabalho experimental de DUBIEL e ZUKROWSKI^[16], que ΔB_1 e ΔB_2 para as ligas de Fe-Cr são independentes da composição, assumindo os valores $\Delta B_1 = -3,19 \text{ T}$ e $\Delta B_2 = -2,15 \text{ T}$ ^{[16], [10]}. Na estrutura cúbica de corpo centrado a primeira e segunda esferas de coordenação alojam, respectivamente, 8 e 6 átomos e, portanto, $0 \leq m \leq 8$ e $0 \leq n \leq 6$. Numa solução sólida substitucional desordenada de $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$, na qual os átomos de Cr têm uma distribuição aleatória dos na rede cúbica de corpo centrado do Fe, a probabilidade de cada configuração para um teor x em Cr segue uma distribuição binomial, $P(m, n, x)$, dada pela equação (4.112)^{[10], [32], [37]}. Por conseguinte, $P(m, n, x)$ é uma

$$P(m, n, x) = C_8^m C_6^n x^{m+n} (1-x)^{14-(m+n)} \quad (4.112)$$

distribuição normalizada, como indica a equação (4.113)^[42]. O campo hiperfino médio, $\langle B_{\text{hf}} \rangle$, para uma

$$\sum_{m=0}^8 \sum_{n=0}^6 P(m, n, x) = 1 \quad (4.113)$$

solução deste tipo é obtido pelo somatório de todos os $B_{\text{hf}}(m, n)$, para as 63 configurações possíveis da distribuição dos átomos de Cr, devidamente ponderados pelo correspondente coeficiente $P(m, n, x)$, como se mostra na equação (4.114)^{[11], [30], [37]}. Este raciocínio pode estender-se a ligas de ferro que têm

$$\langle B_{\text{hf}} \rangle = \sum_{m=0}^8 \sum_{n=0}^6 P(m, n, x) B_{\text{hf}}(m, n) = x [B_{\text{hf}}(0, 0, x) + 8\Delta B_1 + 6\Delta B_2] \quad (4.114)$$

três componentes ou mais, contudo, o número de parâmetros a ajustar torna-se excessivamente elevado^{[20], [42]}. A situação fica ainda mais complexa quando a desordem na liga substitucional não é completa ou quando esta constituída por *clusters*, ou seja, heterogénea. Nestes casos, o arranjo dos átomos não segue a distribuição indicada pela equação (4.112)^{[20], [23]}.

O desvio isomérico de uma liga binária substitucional desordenada pode ser objecto de uma interpretação semelhante, tal como se indica na equação (4.115). Nesta equação, m e n têm o significado

$$IS(m, n) = IS(0, 0, x) + m\Delta IS_1 + n\Delta IS_2 \quad (4.115)$$

acima referido, enquanto os parâmetros $IS(0, 0, x)$, ΔIS_1 e ΔIS_2 têm um significado análogo a $B_{\text{hf}}(0, 0, x)$, ΔB_1 e ΔB_2 , respectivamente. Por conseguinte, $\langle IS \rangle$ é descrito por uma equação similar à equação (4.114).

O parâmetro de separação quadrupolar, por sua vez, foi considerado nulo em conformidade com estudos efectuados anteriormente para ligas Fe-Cr^[11] e, portanto, não será aqui debatido.

Com base no modelo das perturbações aditivas, DUBIEL e ZUKROWSKI^[16] mostraram que para uma liga de Fe_{1-x}Cr_x na fase α , unicamente submetida a tratamentos térmicos, o valor médio do campo hiperfino se encontra correlacionado com x . No mesmo trabalho, DUBIEL e ZUKROWSKI^[16] justificaram também uma correlação entre $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ e o desvio isomérico para a componente ferromagnética do espectro, $\langle IS \rangle_{\text{F}}$. Contudo, estas correlações foram melhoradas por COSTA *et al.*^[10], sendo estas variantes daquelas correlações indicadas nas equações (4.116) e (4.117), respectivamente. Como o desvio isomérico não é

$$\langle B_{\text{hf}} \rangle(x) / \text{T} = 33,36 - 30,07x - 2,87x^2 \quad (4.116)$$

$$\langle IS \rangle_{\text{F}}(B) / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1} = \begin{cases} -0,12 & , & B \leq 1,0 \text{ T} \\ 0,14 + 1,69 \times 10^{-3} B & , & 1,0 \text{ T} \leq B \leq 12,8 \text{ T} \\ -0,19 + 5,86 \times 10^{-3} B & , & B \geq 12,8 \text{ T} \end{cases} \quad (4.117)$$

uma grandeza absoluta os seus valores têm de ser medidos relativamente a uma referência, sendo utilizado para o efeito o desvio isomérico do espectro de calibração. Nas ligas de Fe-Cr, e neste trabalho em particular, os espectros de Mössbauer foram calibrados com α -Fe puro à temperatura ambiente (RT).

Em materiais nanocristalinos, amorfos ou que foram submetidos a um tratamento mecânico enérgico a desordem da liga substitucional deixa de ser aleatória e o átomo substitucional deixa de seguir a distribuição indicada na equação (4.112). Nestes casos, a distribuição dos parâmetros hiperfinos tem de ser conseguida a partir da desconvolução dos espectros experimentais de Mössbauer^[22]. Para o efeito, recorreu-se ao programa Normos-90, que aplica o método HESSE e RÜBARTSCH^[22] modificado por LE CÄER e DUBOIS^[31]. Na espectroscopia de Mössbauer de ligas que contenham simultaneamente fases

ferromagnéticas e paramagnéticas, as funções de distribuição dos parâmetros hiperfinos exibem características bimodais ou, inclusivamente, multimodais, que sugerem, por vezes, picos sobre distribuições largas e suaves^[22]. O método de HESSE e RÜBARTSCH^[22] original tem dificuldade em efectuar a desconvolução de espectros de Mössbauer gerados por amostras cujas distribuições efectivas dos parâmetros hiperfinos contenham funções delta, originando oscilações abaixo de zero nas funções de distribuição, o que é desprovido de significado físico. As modificações introduzidas por LE CAËR e DUBOIS^[31] empregam uma função objectivo algo diferente para a minimização dos mínimos quadrados, o que permite a introdução de restrições nas funções de distribuição dos parâmetros hiperfinos considerados, impedindo as funções de distribuição de assumir valores negativos e, simultaneamente, diminuindo as oscilações nas funções de distribuição. Contudo, as eventuais funções delta nas distribuições a determinar são aproximadas a picos Gaussianos, uma vez que é impossível recuperar numericamente funções delta efectivas^[10]. Para a desconvolução dos espectros de Mössbauer por este método duas condições são impostas^{[22], [31]}:

- 1) apenas uma das interacções hiperfinas é considerada no ajuste de cada subspectro correspondente, podendo, todavia, a desconvolução de todo o espectro experimental envolver mais do que um subspectro;
- 2) a largura da linha e a relação entre as intensidades das linhas para cada subspectro ajustado devem ser conhecidas.

Nos casos estudados neste trabalho, as interacções hiperfinas envolvidas são apenas o desvio isomérico, IS , e o campo hiperfino B_{hf} , como foi acima referido. No caso de a amostra ser paramagnética a interacção hiperfina envolvida é simplesmente o desvio isomérico e, por conseguinte, o espectro total é apenas um singuleto e o campo hiperfino não apresenta distribuição. A distribuição de IS , $P(IS)$, é então ajustada entre $-1,00 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $0,45 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Para uma amostra ferromagnética o espectro total apresenta um sextupletto e o parâmetro hiperfino em causa é o campo hiperfino, B_{hf} . A única distribuição determinada é a do campo hiperfino, $P(B_{hf})$, no intervalo entre 0 T e 40 T. Embora a distribuição de IS não possa ser determinada para o subspectro ferromagnético, devido à primeira condição acima referida, $\langle B_{hf} \rangle$ e $\langle IS \rangle$ estão correlacionados, como foi supracitado, pela equação (4.117). A situação mais intrincada para as ligas Fe-Cr verifica-se na presença de a amostra conter simultaneamente uma componente paramagnética e uma componente ferromagnética. Neste caso, são ajustadas as duas distribuições, porém, devido a restrições do programa, $P(B_{hf})$, para a componente ferromagnética, é apenas ajustada entre 5 T e 40 T e $P(IS)$, para a componente paramagnética, é ajustada entre os valores acima mencionados. A relação apresentada na equação (4.117), contudo, continua a ser válida para o subspectro ferromagnético.

De modo a satisfazer a segunda condição imposta pelo algoritmo, com base em estudos anteriores, a largura utilizada para a Lorentzianas foi $\Gamma = 0,28 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11]. Para a desconvolução dos subspectros paramagnéticos, que são constituídos por um singuleto, o problema da relação entre as intensidades das linhas não se coloca. Todavia, para os subspectros ferromagnéticos a relação entre as linhas do sextupletto tem de ser conhecida. As probabilidades de transição obtidas a partir dos coeficientes de Clebsch-Gordon para o sextupletto são indicadas na equação (4.118)^[45]. Nesta equação, θ é o ângulo

$$\frac{9}{4}(1 + \cos^2 \theta) : 3 \sin^2 \theta : \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) : \frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta) : 3 \sin^2 \theta : \frac{9}{4}(1 + \cos^2 \theta) \quad (4.118)$$

entre a direcção definida pelo fotão γ e o eixo de quantização dos spins nucleares. Todavia, para amostras

policristalinas ou em amostras que foram pulverizadas, os eixos de quantização têm uma distribuição aleatória relativamente à direcção definida pelo fotão γ e os valores de θ tornam-se equiprováveis. Tomando então a média angular relativamente a θ da relação apresentada na equação (4.118), resulta a relação de intensidades 3:2:1:1:2:3 para o sextupletto^{[14], [29]}.

Uma vez efectuada a desconvolução dos espectros experimentais de Mössbauer e obtida a função de distribuição de um parâmetro hiperfino genérico X , $P(X)$, os valores de $P(X)\Delta X$ representam a fracção de átomos sonda cujo valor da quantidade X está entre X e $X + \Delta X$. O valor médio deste parâmetro hiperfino, $\langle X \rangle$, e a sua variância, σ_X^2 , são determinados, respectivamente, pelas equações (4.119) e (4.120)^[11].

$$\langle X \rangle = \int_{X_1}^{X_2} P(X)X dX \quad (4.119)$$

$$\sigma_X^2 = \int_{X_1}^{X_2} P(X)(X - \langle X \rangle)^2 dX \quad (4.120)$$

A análise das distribuições dos parâmetros hiperfinos ou padrões de transformação, como são também designados, é muito útil, fornecendo muita informação que não está disponível por meio de uma inspecção visual dos espectros de Mössbauer, principalmente quando estes são o resultado da sobreposição de uma multiplicidade de micro-ambientes na proximidade dos átomos sonda^[29].

Quando os espectros experimentais de Mössbauer são ajustados com uma componente paramagnética e uma componente ferromagnética, a relação entre as áreas de cada um dos subespectros ajustados e a área do espectro total ajustado são uma fonte adicional de informação. Esta relação é indicada pela equação (4.121), onde S é a área do espectro total, S_P é a área do subespectro paramagnético

$$S_P + S_F = S \quad (4.121)$$

e S_F é a área do subespectro ferromagnético. Dividindo ambos os membros da equação (4.121) pela área total do espectro resulta uma relação entre as áreas normalizadas dos subespectros, dada pela equação (4.122), onde A_k é dada pela equação (4.123). Evocando a equação (4.122), uma vez conhecido um

$$A_P + A_F = 1 \quad (4.122)$$

$$A_k = \frac{S_k}{S_P + S_F}, \quad k = P, F \quad (4.123)$$

destes parâmetros o outro fica imediatamente determinado. Assim, na exposição dos resultados experimentais apresenta-se apenas A_P , sendo os seus valores geralmente expressos em percentagem. Todavia, para se tirar o máximo partido das equações acima é necessário introduzir conceitos adicionais. O número total de átomos de ^{57}Fe , N_{Fe} , encontra-se distribuído pelas duas fases, sendo N_{Fe}^P e N_{Fe}^F o número de átomos de ^{57}Fe na fase paramagnética e na fase ferromagnética, respectivamente. Assim, pode definir-se a fracção do número de átomos ^{57}Fe , ϕ_k , na fase k como se indica na (4.124). Na aproximação de

$$\phi_k = \frac{N_{\text{Fe}}^k}{N_{\text{Fe}}}, \quad k = P, F \quad (4.124)$$

absorventes finos, é possível estabelecer a relação apresentada na equação (4.125), onde f_k , com $k = P, F$, é

$$S_k = \phi_k f_k, \quad k = P, F \quad (4.125)$$

o factor de Lamb-Mössbauer da fase k . Substituindo a equação (4.125) na equação (4.123), obtém-se então

a equação (4.126). Fazendo a aproximação $f_P \cong f_F$, resulta então a equação (4.127), que relaciona as fracções

$$A_k = \frac{\phi_k f_k}{\phi_P f_P + \phi_F f_F}, \quad k = P, F \quad (4.126)$$

$$A_k \cong \phi_k, \quad k = P, F \quad (4.127)$$

de átomos de Fe nas duas fases unicamente com as áreas dos subspectros paramagnético e ferromagnético. O erro cometido nesta aproximação estende-se, geralmente, a 6% do valor de A_P ^[11]. Como a abundância relativa do isótopo ⁵⁷Fe é a mesma nas duas fases, é possível a aplicação da equação (4.127) em cálculos de composição.

4.4. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Esta secção começa pela descrição das características que uma fonte de Mössbauer genérica deve apresentar de modo a ter um desempenho mais eficaz. Para o efeito, apelou-se à compilação de noções e parâmetros anteriormente descritos neste capítulo.

Nesta fase, é essencial uma descrição de um espectrómetro de Mössbauer com geometria de transmissão. Esta descrição começa com o perfil de velocidades imprimido à fonte, de modo a modular a energia dos fotões γ pelo efeito de Doppler, como foi descrito em 4.3.7, e o efeito geométrico originado por esse perfil de velocidades. A exposição do espectrómetro termina com a explicação da função de cada um dos elementos presentes no respectivo diagrama de blocos.

Finalmente, no procedimento experimental, são enumerados os passos necessários à aquisição de um espectro de Mössbauer à temperatura ambiente. Uma vez que as amostras necessitam de preparação antes de serem submetidas, descreveu-se a preparação de uma amostra de uma liga metálica. Como exemplo, recorre-se a uma amostra de Fe-Cr, indicando a fonte necessária para a aquisição do espectro e a amostra requerida para a calibração do espectrómetro.

4.4.1. Fonte

A gama de energias para os fotões γ pertinentes ao efeito de Mössbauer foi indicada na Figura 4.4. No entanto, considerações práticas na espectroscopia de Mössbauer restringem ligeiramente a gama de energias dos fotões γ entre os 10 keV a 100 keV. Para este limite superior são válidas as razões já indicadas em 4.3.8, relativas à secção eficaz de absorção ressonante, $\sigma(E - E_0)$, e ao factor de Lamb-Mössbauer, f . Embora também se verifique a partir da Figura 4.4, que sejam possíveis valores de E_γ relevantes para efeito de Mössbauer inferiores a 10 keV, na prática, para $E_\gamma < 10$ keV os fotões sofrem uma atenuação significativa pelas interacções não-ressonantes com as camadas electrónicas dos átomos da fonte e da amostra. Assim, os nuclídeos seleccionados para a espectroscopia de Mössbauer têm, frequentemente, energias de transição que assentam na gama de energias acima referida^[19].

A equação (4.96) mostra que o coeficiente de conversão interna, α , deve ser baixo para que o valor máximo da secção eficaz de ressonância nuclear, σ_0 , da transição γ correspondente seja elevado. Em geral, os parâmetros que caracterizam a transição para o estado fundamental dos nuclídeos emissores, $^A X^*$, e que caracterizam a matriz sólida da fonte onde estes estão embebidos devem maximizar os parâmetros f e σ_0 . A matriz sólida da fonte deve também minimizar as interacções hiperfinas, como já foi mencionado em

4.3.7, principalmente para as interacções quadrupolar eléctrica e dipolar magnética, uma vez que a convolução dos desdobramentos da linha originados por estas interacções com a linha da amostra torna o espectro muito complexo e de interpretação praticamente impossível^{[19], [45]}. A ausência da interacção monopolar eléctrica na fonte é impossível de evitar, como se pode inferir de 4.3.3. O parâmetro correspondente que é medido, o desvio isomérico, IS , contudo, mede a diferença entre as interacções na fonte e na amostra e, portanto, não é uma quantidade absoluta. Assim, o peso do efeito da interacção monopolar eléctrica na fonte pode ser eliminado pela medição do IS da amostra em causa relativamente ao IS de um absorvente padrão, em que este último permite a calibração do espectro de Mössbauer.

Como se verificou em 4.3.8, existe uma propensão à auto-absorção ressonante e não ressonante na fonte. A auto-absorção não-ressonante deve ser minimizada na fonte por uma selecção criteriosa dos elementos que constituem a matriz da fonte e pela profundidade a que os núclídeos precursores, Y , se encontram à superfície desta. A auto-absorção ressonante é tanto mais elevada quanto maior for o número de núclídeos absorventes no estado fundamental, AX . O aumento da absorção ressonante é inconveniente tanto por diminuir a intensidade do feixe emitido mas também por aumentar a largura da aparente, Γ_a . Uma largura aparente elevada ofusca os efeitos hiperfinos e, por conseguinte, é também desaconselhável^[19].

4.4.2. Espectrómetro de Mössbauer

O espectrómetro de Mössbauer que é utilizado na geometria de transmissão é ilustrado na Figura 4.13.

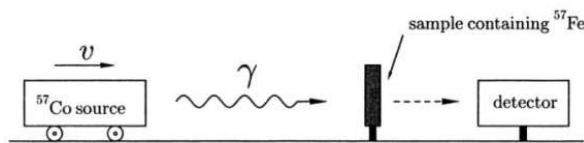


Figura 4.13 Esquema do espectrómetro de Mössbauer de transmissão^[3].

Esta geometria, que coloca o detector do lado oposto da fonte relativamente à amostra (absorvente), evita que grande parte da radiação reemitida atinja o detector. Os raios γ relativos à radiação reemitida têm apenas uma intensidade relativa de 10%^[9]. O suporte da fonte executa um movimento de vaivém, tal como foi referido em 4.3.6, em que a sua

velocidade descreve uma onda triangular, variando no tempo com aceleração constante a entre $-v_{\max}$ e $+v_{\max}$, e seguidamente com aceleração constante $-a$ entre $+v_{\max}$ e $-v_{\max}$ ^[44], como é ilustrado na Figura 4.14.

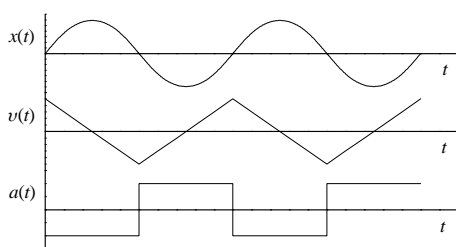


Figura 4.14 Dinâmica da fonte (adaptação a partir da referência [44]).

Isto permite que a gama de energias do espectro seja varrida em cada meia-onda, originando um espectro para velocidade crescente e outro para velocidade decrescente. Por convenção, a posição da fonte, $x(t)$, atinge o valor máximo no ponto de maior proximidade ao detector. Para cada um dos valores da aceleração a forma da curva $x(t)$ é uma parábola, como se pode constatar da Figura 4.14. Entre a fonte e a janela do detector, distanciados de d , estabelece-se um ângulo sólido, Ω . Como Ω diminui quando d aumenta^[27], a intensidade da radiação

detectada varia também periodicamente, sendo tanto mais elevada quanto maior for x , originando o denominado efeito geométrico^[9]. Para anular o efeito geométrico faz-se a dobragem do espectro, que consiste na soma dos espectros correspondentes à velocidade crescente e à velocidade decrescente.

Na Figura 4.15, é apresentado o diagrama de blocos do espectrómetro utilizado^[11]. O movimento de vaivém da fonte é conseguido por intermédio de um motor e de uma unidade de controlo, sendo a velocidade imprimida pelo motor controlada por um anel de realimentação^[9]. A precisão no controlo da

velocidade é de extrema importância para uma modulação correcta da energia por efeito de Doppler^[45]. A radiação é detectada por um contador proporcional. Os baixos pulsos adquiridos são amplificados por um pré-amplificador e, posteriormente, dão entrada num amplificador que lhes dá forma e os amplifica novamente^[11]. A utilização de um analisador de monocal, SCA, permite restringir o intervalo de energias em análise, obtendo-se espectros com maior definição^[9]. Os pulsos correspondentes a cada um dos eventos são então recolhidos num analisador multicanal, MCA⁸, com 512 canais. Uma vez que num ciclo completo são registados dois espectros, os 512 canais são atribuídos a cada meia-onda.

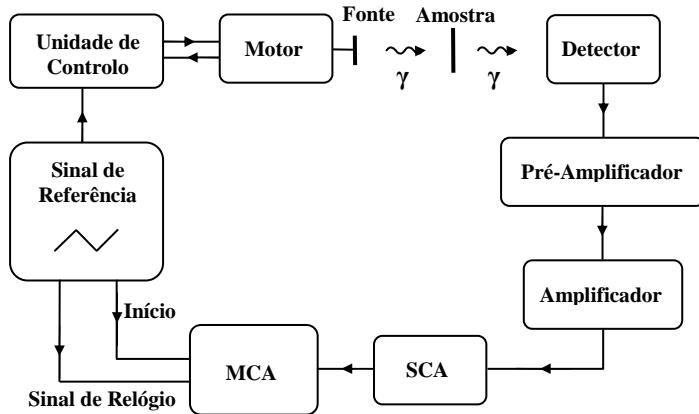


Figura 4.15 Diagrama de blocos de um espectrómetro de Mössbauer de transmissão (adaptação a partir da referência [11]).

correspondendo a cada um dos canais um pequeno incremento de velocidade da fonte^{[9],[11]}.

4.4.3. Procedimento experimental

Antes das amostras de ligas metálicas serem submetidas à espectroscopia de Mössbauer, devem ser moídas de modo a obter-se um pó fino. Quando a amostra da liga se encontra sob a forma de um lingote, o pó pode ser conseguido limando o lingote com uma lima diamantada. De modo a fornecer a forma requerida e a diluição necessárias, ao material em pó é adicionado cola Araldit[®] e mistura-se tudo de modo a homogeneizar o melhor possível. Esta mistura é então deixada secar sob a forma de uma pequena pastilha, dentro de uma caixa de *perspex* de 2 cm de diâmetro. São estas pastilhas que são colocadas como absorvente no espectrómetro de Mössbauer para efectuar a análise do material. Embora esta operação pareça trivial, é necessário alguma experiência, pois se a densidade de material na mistura existente na pastilha for muito elevada ocorre uma auto-absorção excessiva, o que torna a aquisição do

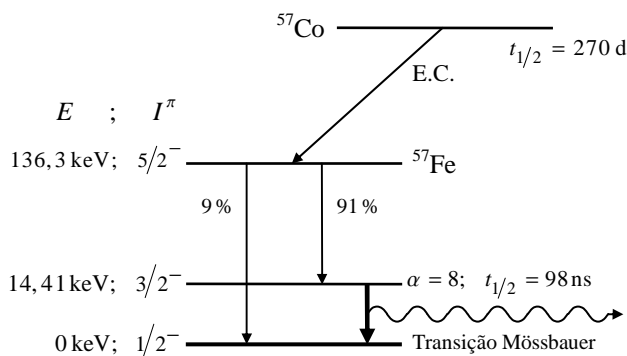


Figura 4.16 Esquema de decaimento do ⁵⁷Co (adaptação a partir das referências [14] e [45]).

espectro bastante mais morosa. Por outro lado, uma densidade de material muito baixa resulta também num reduzido número de eventos, o que também atrasa substancialmente a aquisição do espectro. Assim, só com a prática se consegue um compromisso entre estes dois efeitos.

As medidas de espectroscopia de Mössbauer à temperatura ambiente, podem então ser realizadas num espectrómetro com geometria de transmissão, que deve ser objecto de calibrações

⁸ MCA – Multichannel Analyser.

regulares também à temperatura ambiente. Se, por exemplo, a amostra se tratar de uma liga de Fe-Cr, a fonte utilizada no espectrómetro deve então ser constituída por ^{57}Co diluído numa matriz de Rh. O esquema de decaimento do ^{57}Co é apresentado na Figura 4.16. Os fotões γ emitidos por esta fonte modulados pelo efeito de Doppler permitem então a absorção ressonante pelos núcleos de ^{57}Fe presentes na amostra de Fe-Cr. O espectrómetro deve ser calibrado com uma amostra de $\alpha\text{-Fe}$. Assim, os desvios isoméricos, IS , obtidos na análise das amostras serão todos relativamente ao $\alpha\text{-Fe}$.

Antes da amostra ser colocada no suporte, a fonte deve ser bloqueada para não irradiar o operador. Após a colocação da amostra é possível proceder de imediato à aquisição do espectro. Uma vez obtido o espectro experimental, este é submetido a uma análise com um programa que aplica o método de Hesse-Rübartsch, a partir do qual se obtém a distribuição do campo magnético hiperfino, $P(B_{\text{hf}})$. Os pormenores dos ajustes efectuados por este programa foram já mencionados na secção 4.3.9.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, Holt, Rinerhart & Wiston, New York, 1976.
- [2] BLATT, J. M., WEISSKOPF, V. F., *Theoretical Nuclear Physics*, Wiley, New York, 1952.
- [3] BLUNDELL, S., *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [4] BRANDSEN, B. H., JOACHAIN, C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, 1996.
- [5] BROOKER, G., *Modern Classical Optics*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [6] CALLAWAY, J., *Quantum Theory of the Solid State*, Academic Press, San Diego, 1974.
- [7] CHEN, Y.-L., YANG, D.-P., *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [8] CHRISTMAN, J. R., *Fundamentals of Solid State Physics*, Wiley, New York, 1988.
- [9] COSTA, B.F.O., *Espectroscopia de Mössbauer na Investigação de Interações Hiperfinas*, Provas de Aptidão Pedagógica e Científica, Universidade de Coimbra, 1989.
- [10] COSTA, B.F.O., LE CAËR, G., LUYSSAERT, B., « Mössbauer Studies of Phase Separation in Nanocrystalline $\text{Fe}_{0.55-x}\text{Cr}_{0.45}\text{Sn}_x$ Alloys Prepared by Mechanical Alloying », *J. Alloys Comp.*, **350**, 36-46, 2003.
- [11] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ .*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1998.
- [12] DANON, J., *Lectures on the Mössbauer Effect*, Gordon and Breach, New York, 1968.
- [13] DAVYDOV, A. S., *Quantum Mechanics*, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford, 1976.
- [14] DICKSON, D. P. E., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [15] DUBIEL, S. M., INDEN, G., « On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System: a Mössbauer Study on Long Term Annealed Alloys », *Z. Metallk.*, **87**, 544-549, 1987.
- [16] DUBIEL, S. M., ZUKROWSKI, J., « Mössbauer Effect Study of Charge and Spin Transfer in Fe-Cr », *J. Magn. Mater.*, **23**, 214-228, 1981.
- [17] FRAUENFELDER, H., *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York, 1962.
- [18] GOLDSTEIN, H., POOLE, C., SAFKO, J., *Classical Mechanics*, 3rd Ed., Addison Wesley, San Francisco, 2002.
- [19] GREENWOOD, N. N., GIBB, T. C., *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1971.
- [20] GRENÈCHE, J. M., « Local structural order in disordered systems investigated by Mössbauer spectrometry », *J. Non-Cryst. Sol.*, **287**, 37-44, 2001.
- [21] HASSANI, S., *Mathematical Physics*, Springer-Verlag, New York, 1999.
- [22] HESS, J., RÜBARTSCH, A., « Model Independent Evaluation of Overlapped Mössbauer Spectra », *J. Phys. E*, **7**, 526-532, 1974.
- [23] JARTYCH, E., « Local atomic order in nanocrystalline Fe-based alloys obtained by mechanical alloying », *J. Magn. Mater.*, **265**, 176-188, 2003.

- [24] KAUFMAN, B., LIPKIN, H. J., «Momentum Transfer to Atoms Bound in a Crystal», *Ann. of Phys.*, **18**, 294-309, 1962.
- [25] KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, New York, 1996.
- [26] KITTEL, C., *Quantum Theory of Solids*, Wiley, New York, 1963.
- [27] KNOLL, G. F., *Radiation Detection and Measurement*, 3th Ed., Wiley, New York, 2000.
- [28] KRANE, K. S., *Introductory Nuclear Physics*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1988.
- [29] KUZMANN, E., NAGY, S., VÉRTES, A., «Critical Review of Analytical Applications of Mössbauer Spectroscopy Illustrated by Mineralogical and Geological Examples», *Pure. Appl. Chem.*, **75**, 801-858, 2003.
- [30] LE CAER, G., *et al.*, «Mossbauer investigation of intermixing during ball milling of Fe_{0.3}Cr_{0.7} and Fe_{0.5}W_{0.5} powder mixtures», *Phys. Rev. B*, **54**, 12 775-12 786, 1996.
- [31] LE CAER, G., DUBOIS, J. M., «Evaluation of Hyperfine Parameter Distributions from Overlapped Mössbauer Spectra of Amorphous Alloys», *J. Phys. E*, **12**, 1083-1090, 1979.
- [32] LEMOINE, C., FNIDIKI, A., LEMARCHAND, D., TEILLET, J., «Grain Core Study of Fe_{1-x}Cr_x Nanograins Obtained by Mechanical Alloying», *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 8341-8350, 1999.
- [33] LEO, W. R., *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [34] LIPKIN, H. J., «Some Simple Features of the Mössbauer Effect», *Ann. of Phys.*, **9**, 332-339, 1960.
- [35] LIPKIN, H. J., «Some Simple Features of the Mössbauer Effect II. Sum Rules and the Moments of Energy Spectrum», *Ann. of Phys.*, **18**, 182-197, 1962.
- [36] LIPKIN, H. J., *Quantum Mechanics: New Approaches to Selected Topics*, North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [37] LONG, G. J., GRANDJEAN, F., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1993.
- [38] MARGULIES, S., EHRMAN, J. R., «Transmission and Line Broadening of Resonance Radiation Incident on a Resonance Absorber», *Nucl. Instr. and Meth.*, **12**, 1961.
- [39] PRATT, R.H., «Tutorial on fundamentals of radiation physics: interactions of photons with matter», *Radiat. Phys. Chem.*, **70**, 2004.
- [40] PRICE, W.J. *Nuclear Radiation Detection*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1964.
- [41] REIF, F., *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw-Hill, Auckland, 1985.
- [42] RESTREPO, J., PÉREZ ALCÁZAR, G. A., «Interpretation based on a binomial method of the hyperfine field distributions of disordered Fe_{0.9-x}Mn_{0.1}Al_x alloys», *J. Magn. Magn. Mater.*, **213**, 135-142, 2000.
- [43] THOMPSON, W. J., *Angular Momentum: an Illustrated Guide to Rotational Symmetries for Physical Systems*, Wiley, New York, 1994.
- [44] VÉRTES, A., KORECZ, L., BURGER, K., *Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, 1979.
- [45] WERTHEIM, K. G., *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1964.

DIFRACÇÃO DE RAIOS X

5.1. FUNDAMENTOS FÍSICOS DA DIFRACÇÃO DE RAIOS X

Os raios X, segundo a teoria electromagnética clássica, interagem com os electrões dos átomos por dispersão de Thomson^[4]. Na dispersão elástica, os electrões oscilam com a mesma frequência da radiação do campo electromagnético dos fotões X incidentes e irradiam fotões X da mesma frequência. Porém, para além da dispersão, pode ocorrer absorção por efeito fotoeléctrico, resultando fotoelectrões e, depois do período inicial de excitação do átomo, raios X de energia inferior à energia da radiação primária. Outra interacção que também pode suceder é o efeito de Compton, onde um electrão quase livre é disperso por um fotão X, verificando-se também uma diminuição na energia do fotão. Este efeitos, contudo, têm uma secção eficaz muito baixa quando comparada com a dispersão^[12]. No entanto, a dispersão pode ser elástica ou inelástica, consoante seja ou não assistida por fonões. As leis de conservação para a dispersão dos raios X, apresentadas nas equações (5.1) e (5.2)^[1], são muito semelhantes às equações (4.35) e (4.36), visto

$$\hbar\mathbf{k}' + \sum_{\mathbf{q}_s} n'_{\mathbf{q}_s} \hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k} + \sum_{\mathbf{q}_s} n_{\mathbf{q}_s} \hbar\mathbf{q} + \hbar\mathbf{G} \quad (5.1)$$

$$\hbar\omega' + \sum_{\mathbf{q}_s} n'_{\mathbf{q}_s} \hbar\omega_s(\mathbf{q}) = \hbar\omega + \sum_{\mathbf{q}_s} n_{\mathbf{q}_s} \hbar\omega_s(\mathbf{q}) \quad (5.2)$$

estas descreverem também a influência que o estado de excitação da rede tem sobre a radiação que interage com esta. Nestas equações, \mathbf{k} e ω são o vector de onda e a frequência angular do fotão X incidente, enquanto \mathbf{k}' e ω' correspondem às mesmas grandezas mas são referentes ao fotão X reemitido. Tal como foi referido em 4.2.2, $n_{\mathbf{q}_s}$ e $n'_{\mathbf{q}_s}$ reflectem os estados de excitação do modo \mathbf{q}_s e \mathbf{G} é o vector da rede recíproca que assegura que todos os vectores de onda dos fonões, \mathbf{q} , pertencem à primeira zona de Brillouin. Todavia, mais uma vez, o interesse recai sobre os processos elásticos, ou a zero

fonões, cujas leis de conservação de quasi-momento e energia são apresentadas nas equações (5.3) e (5.4).

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{G} \quad (5.3)$$

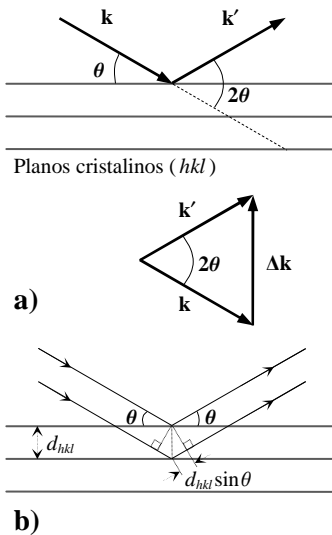
$$\hbar\omega' = \hbar\omega \quad (5.4)$$

Assim, como em 4.2.2, a lei de conservação de momento não foi tida em consideração, uma vez que a massa do cristal, por mais pequena que seja, é sempre muito elevada para que este adquira uma energia cinética significativa quando comparada com as energias dos fotões X em jogo.

Um plano da rede (hkl) é definido pelos índices de Miller h, k, l . Os índices de Miller são as coordenadas do menor vector da rede recíproca, $\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, que é normal a esse plano e, portanto, que define esse mesmo plano e todos os planos que lhe são paralelos. Assim, os índices de Miller dependem da base escolhida^[1]. Uma vez que \mathbf{G}_{hkl} é o menor vector da rede recíproca e que, tal como foi definido na equação (4.22), as coordenadas de \mathbf{G}_{hkl} são inteiros, então os índices de Miller não têm nenhum factor comum, i.e., são números primos entre si. A distância entre planos (hkl) adjacentes é dada pela equação (5.5), onde $|\mathbf{G}_{hkl}|$ é o módulo do menor vector da rede recíproca, \mathbf{G}_{hkl} ^{[1],[6]}.

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (5.5)$$

A lei de conservação de quasi-momento para a dispersão elástica, equação (5.3), é apenas uma forma camuflada da condição de Laue para a interferência construtiva dos raios difractados. Segundo esta, *a interferência construtiva só acontece quando o vector de dispersão, $\Delta\mathbf{k}$, é um vector da rede recíproca*^[1]. A manipulação da equação (5.3) permite explicitar a condição de Laue, que se apresenta na equação (5.6).



$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G} \quad (5.6)$$

A equação (5.4) mostra que a energia dos fotões X incidente e reemitido são iguais e, por conseguinte, também o são as magnitudes dos seus vectores momento, embora tenham orientações diferentes. Considere-se então que o feixe de raios X incidente faz um ângulo θ com um determinado plano (hkl), como se ilustra na Figura 5.1. Desta figura, verifica-se que $|\Delta\mathbf{k}| = 2|\mathbf{k}|\sin\theta$. Por outro lado, como \mathbf{G}_{hkl} é o menor vector da rede recíproca perpendicular aos planos (hkl), então conclui-se que $\mathbf{G} = n\mathbf{G}_{hkl}$ com $n \geq 1$, para n inteiro. Igualando $|\Delta\mathbf{k}| = |\mathbf{G}|$, substituindo a equação (5.5) e tendo em conta que $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$, obtém-se então a condição de Bragg para a difracção, apresentada na equação (5.7).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (5.7)$$

Figura 5.1 Reflexão de Bragg: **a)** Vectors de onda do feixe incidente, \mathbf{k} , e do feixe reflectido, \mathbf{k}' , e vector de dispersão, $\Delta\mathbf{k}$, quando o feixe incidente faz um ângulo de θ com uma família de planos cristalinos (hkl); **b)** Pormenor da diferença entre os espaços percorridos por duas frentes de onda que sofrem uma reflexão de Bragg em planos cristalinos (hkl) adjacentes.

Esta equação, porém, foi deduzida a partir dos percursos ópticos necessários para que se verifique interferência construtiva quando as ondas sofrem uma reflexão especular, denominada por reflexão de Bragg, numa família de planos (hkl). Como se pode observar na Figura 5.1, para que ocorra interferência construtiva, os

percursos ópticos das ondas que são dispersas por planos adjacentes da mesma família não devem diferir de um múltiplo do comprimento de onda. O múltiplo do comprimento de onda, n , denomina-se por ordem de difracção. Segundo a equação (5.7), o comprimento de onda da radiação que pode ser difractada por uma família de planos (hkl) está limitado inferiormente pela condição $\lambda \leq 2d_{hkl}$ [10]. Por outro lado, uma

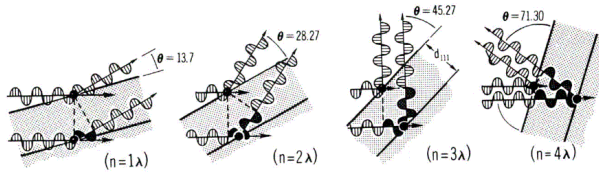


Figura 5.2 Difracção da radiação Cu K_{α} segundo a família de planos (111) do NaCl para ângulos de Bragg, θ , correspondentes a várias ordens de difracção, n . As reflexões apresentadas originam no difractograma os picos (111), (222), (333) e (444) [7].

radiação cujo comprimento de onda verifique a condição $n\lambda \leq 2d_{hkl}$ é difractada para a mesma família de planos (hkl) segundo n ângulos de Bragg, θ , correspondentes a cada uma das n ordens de difracção, como se exemplifica na Figura 5.2.

Adicionalmente, se o feixe de raios X for constituído por radiação branca, a mesma família de planos difracta segundo o mesmo ângulo de Bragg as várias componentes da radiação branca que verifiquem a equação (5.7), embora a cada uma destas componentes corresponda uma ordem de difracção diferente [1]. Para além da família de planos (hkl), existem outras famílias de planos ($h'k'l'$) que podem ser obtidas a partir daquelas por operações de simetria e que têm, portanto, a mesma distância interplanar. A lei de Bragg não faz distinção entre as famílias de planos (hkl) e ($h'k'l'$), uma vez que a única característica do cristal que a lei de Bragg interpreta é a distância reticular e para estas famílias de planos tem-se $d_{hkl} = d_{h'k'l'}$. O conjunto de famílias de planos que se relacionam por operações de simetria representa-se por $\{hkl\}$ e o número de famílias de planos presentes nos planos $\{hkl\}$ denomina-se de multiplicidade, M_{hkl} .

A condição de Bragg (ou de Laue) é, contudo, uma condição necessária mas não suficiente para que ocorra difracção. Os vectores fundamentais da rede recíproca utilizados na definição da equação (4.22) determinavam uma célula unitária primitiva e, portanto, os vectores fundamentais da rede directa correspondente são também primitivos. Na cristalografia, no entanto, é comum recorrer a células unitárias não primitivas, visto estas reunirem propriedades de simetria adicionais. Assim, é necessário ter em consideração a interferência das ondas dispersas pelos átomos da célula unitária convencional. Mesmo quando a análise é feita com recurso a células unitárias primitivas, se o motivo estrutural destas envolver mais do que um átomo, embora diferentes, também ocorre interferência entre as ondas dispersas por estes. Esta interferência é quantificada pelo factor de estrutura, definido pela equação (5.8). A amplitude do factor

$$F_{hkl} = \sum_{k=1}^r f_k e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{ik}} \quad (5.8)$$

de estrutura, $|F_{hkl}|$, representa a razão entre o poder de dispersão da célula unitária e o poder de dispersão de um electrão na sua origem da célula unitária [3]. Na equação (5.8), i representa a unidade imaginária, f_k é o factor atómico de forma do átomo k , e \mathbf{d}_{ik} ($k=1, \dots, r$) é o vector posição dos átomos na célula unitária, dado pela equação (4.15). Como este vector é formado por uma combinação linear dos vectores fundamentais da rede \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , as suas coordenadas são, obviamente, fraccionárias, salvo quando um dos átomos ocupa um dos vértices da célula unitária. Como consequência, F_{hkl} é um número complexo, excepto se $\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{ik}$ toma os valores π ou 2π , para os quais o factor exponencial na equação (5.8) assume os valores de -1 e 1 , respectivamente. Deste modo, $\mathbf{G} \cdot \mathbf{d}_{ik}$ e f_k podem ser entendidos como a fase relativa e a amplitude das ondas dispersas pelos átomos que ocupam a posição \mathbf{d}_{ik} na célula unitária. A intensidade

dos picos de difracção de raios X de um material cristalino depende do conteúdo da célula unitária (natureza dos átomos, número e distribuição destes na célula unitária) através do factor de estrutura, F_{hkl} , sendo proporcional a $|F_{hkl}|^2$. Outro factor de que a intensidade dos picos depende é a multiplicidade, M_{hkl} . Assim, intensidade de um pico correspondente aos planos $\{hkl\}$, I_{hkl} , apresenta a dependência dos parâmetros que caracterizam o cristal indicada na equação (5.9). Alguns picos de difracção poderão estar

$$I_{hkl} \propto M_{hkl} |F_{hkl}|^2 \quad (5.9)$$

ausentes pelo facto de o factor de estrutura ser nulo para os respectivos valores de (hkl) . As reflexões proibidas pela nulidade do factor de estrutura são designadas por ausências sistemáticas. À luz da condição de Bragg, a existência de mais do que um átomo ou ião no motivo estrutural da célula unitária origina, segundo determinadas direcções, outras famílias de planos também espaçadas de d_{hkl} intercaladas entre as famílias de planos (hkl) . Os átomos que caracterizam cada um destes planos distintos podem ser iguais ou não. No caso em que os átomos são iguais e a distância que separa os planos intercalados entre si é de $d_{hkl}/2$, a distinção entre os planos perde-se e as ondas que sofrem uma reflexão especular por planos adjacentes, agora separados de $d_{hkl}/2$, estão em oposição de fase, resultando uma ausência sistemática^{[10],[3],[11]}. A relação entre os factores de estrutura $F_{hkl,1}$ e $F_{hkl,2}$, referentes aos mesmos planos $\{hkl\}$ mas correspondentes a dois tipos de células unitárias diferentes, é dada pela equação (5.10), sendo N_1 e N_2 o número total de células unitárias no cristal dos tipos 1 e 2, respectivamente^[10].

$$N_1 F_{hkl,1} = N_2 F_{hkl,2} \quad (5.10)$$

Num átomo qualquer, surge também interferência entre os fotões reemitidos pelos electrões desse mesmo átomo, que são quantificados pelo factor atómico de forma, f_k , que se apresenta na equação (5.11).

$$f_k = 4\pi \int_0^R n_k(r) \frac{\sin(|\Delta\mathbf{k}|r)}{|\Delta\mathbf{k}|r} r^2 dr \quad (5.11)$$

Nesta equação, \mathbf{r} é o vector posição de um ponto genérico da nuvem electrónica, que se supõe de simetria esférica, medido a partir núcleo do átomo, R é o raio do átomo e $n_k(r)$ é a densidade de electrões. O factor atómico de forma mede a razão entre a amplitude da onda dispersa por um átomo e a amplitude da onda que seria dispersa por um electrão. Para além de relacionado com o número de electrões no átomo, f_k é também influenciado pela distribuição espacial dos electrões, comprimento de onda da radiação e ângulo de Bragg. Quanto mais densa for a distribuição electrónica mais f_k se aproxima do número atómico, Z ^{[6],[10]}. O factor de Debye-Waller, f_{DW} , para a difracção de raios X ou de neutrões é dado pela equação (5.12)^[11]. Embora esta forma do factor de Debye-Waller seja aparentemente diferente daquela apresentada

$$f_{DW} = \exp[-\langle(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}_{ik})^2\rangle_T] \quad (5.12)$$

na equação (4.68), a comparação entre as equações (4.35) e (5.1) permite concluir que as duas formas são exactamente as mesmas. Substituindo na equação (5.12) a condição de Laue, equação (5.6), obtém-se a equação o factor de Debye-Waller para uma reflexão de Bragg, como se indica na equação (5.13).

$$f_{DW} = \exp[-\langle(\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}_{ik})^2\rangle_T] \quad (5.13)$$

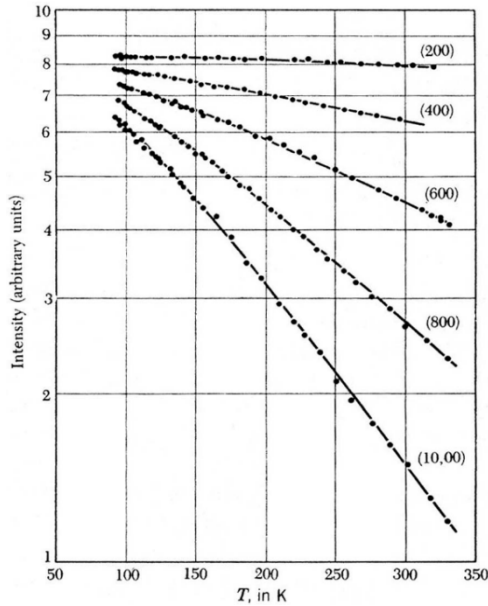


Figura 5.3 Dependência da intensidade das reflexões de Bragg do tipo (h00) do alumínio na temperatura [10].

Relacionando na equação (5.8) a posição actual de um átomo com a sua posição média, à semelhança da equação (4.16), e aplicando a média *ensemble*, indicada na equação (4.32), obtém-se o factor de estrutura em função de f_{DW} . Como a intensidade dos picos de difracção de raios X está relacionada com $|F_{hkl}|^2$, obtém-se a equação (5.14) após

$$I = I_0 \exp(-\frac{1}{3} G^2 \langle \mathbf{u}_{ik}^2 \rangle_T) \tag{5.14}$$

a expansão em série, truncada no terceiro termo, de f_{DW} . Nesta equação, I_0 é a intensidade das reflexões de Bragg para uma rede cristalina estática e $\langle \mathbf{u}_{ik}^2 \rangle_T$ é dado pela equação (4.47). Como I diminui quando G^2 ou $\langle \mathbf{u}_{ik}^2 \rangle_T$ aumentam, a Figura 5.3 reflecte a equação (5.14) [10], visto que $\langle \mathbf{u}_{ik}^2 \rangle_T$ aumenta com T , como se pode verificar a partir da Figura 4.3 e das equações (4.47) e (4.45), e que $\mathbf{G} = n(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3)$, onde n é a ordem de difracção, é proporcional aos valores de n, h, k e l .

5.2. MÉTODO DO PÓ

5.2.1. Feixe de raios X monocromático

Neste método, a amostra é iluminada com um feixe de raios X monocromático. Os raios X utilizados resultam de transições electrónicas para estados de menor energia em átomos de Z elevado depois de bombardeados com electrões de elevada energia cinética, em particular as transições para o estado fundamental, visto serem as mais energéticas. As transições para o estado fundamental designam-se,

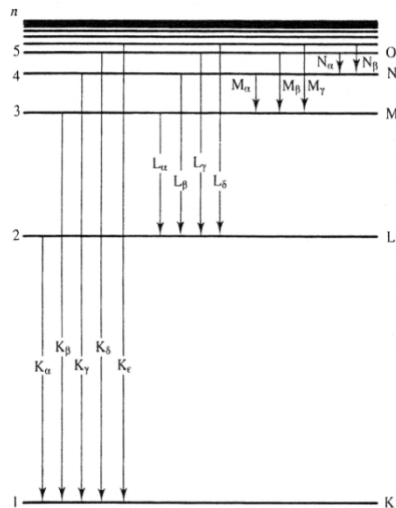


Figura 5.4 Diagrama dos níveis de energia atômicos e transições de raios X entre estes [16].

por ordem crescente de energia, por $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$, etc. Destas, as K_α são as mais intensas, uma vez que as transições K_β, K_γ, \dots competem com as transições L_α, L_β, \dots , como se ilustra na Figura 5.4. Cada uma destas radiações apresenta uma estrutura fina devido ao desdobramento dos níveis caracterizados pelo número quântico principal, n , em subníveis caracterizados pelos números quânticos de momento angular e de momento angular total, respectivamente, l e j . Deste modo, as radiações K_α e K_β , por exemplo, separam-se ainda nas radiações $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}$ e $K_{\beta 2}$. As transições entre os vários níveis de energia, contudo, não podem violar as regras de selecção da radiação dipolar eléctrica, indicadas na equação (5.15). As transições electrónicas de radiação electromagnética de

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta j = 0, \pm 1 \tag{5.15}$$

momentos de ordem superior têm uma probabilidade desprezável [4].

No processo de bombardeamento dos átomos com electrões, verifica-se também emissão de

bremsstrahlung. Assim, para que o feixe de raios X seja monocromático, é necessário filtrar toda a radiação à excepção da radiação K_{α} . Para o efeito, tira-se partido da crista de absorção de um material

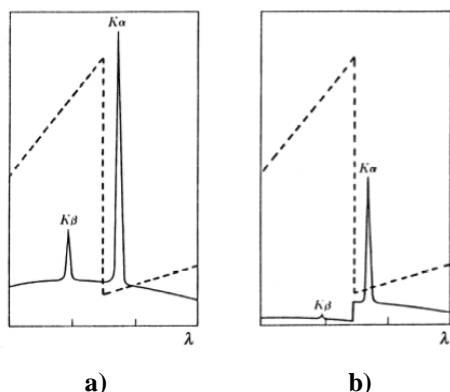


Figura 5.5 Acção de um filtro sobre a radiação emitida por um tubo de raios X. As linhas a cheio e a tracejado referem-se, respectivamente, à intensidade da radiação e ao coeficiente de absorção do filtro. A intensidade do espectro da radiação antes e depois da absorção é mostrada, respectivamente, em **a)** e **b)** ^[14].

absorvente adequado. A crista de absorção consiste na descontinuidade exibida pelo coeficiente de absorção do absorvente para uma determinada frequência. Esta descontinuidade é resultante da ressonância entre a radiação incidente e os níveis electrónicos do absorvente, que redundam na emissão de electrões. Assim, é possível escolher um filtro que absorva a radiação praticamente toda, principalmente a K_{β} que é a mais intensa, à excepção da das frequências relativas ao pico K_{α} . O efeito desta absorção por um filtro adequado é ilustrado na Figura 5.5.

Como se pode constatar desta figura, o filtro deixa ainda passar alguma radiação para além da radiação K_{α} .

Para determinadas situações, que requerem uma maior pureza espectral do feixe de raios X, os filtros não são uma opção adequada, sendo necessário recorrer a cristais monocromadores. Estes seleccionam a radiação por difracção. Neste processo, como o feixe que incide no cristal monocromador faz um ângulo de Bragg, θ , bem definido com uma família de planos do cristal e, por isso, apenas a radiação com o comprimento de onda adequado é difractada, sendo utilizada apenas a radiação difractada pelo monocromador na construção do difractograma.

Outras aplicações existem, todavia, em que é ainda necessário separar as radiações $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$. Estas radiações têm, contudo, comprimentos de onda muito próximos, não sendo possível separá-las fisicamente. Recorre-se então a *software* adequado para eliminar o padrão de difracção correspondente à radiação $K_{\alpha 2}$, menos intensa e de maior λ , do difractograma bicromático.

5.2.2. Características do método do pó

Considere-se um determinado tipo de planos $\{hkl\}$, i.e., com uma distância interplanar d_{hkl} . A redução do cristal a pó permite que os planos $\{hkl\}$ adoptem todas as orientações possíveis relativamente ao feixe monocromático de raios X incidente.

Parte destes planos $\{hkl\}$ estão dispostos tangencialmente segundo uma superfície cónica cuja geratriz faz um ângulo de Bragg, θ , com o eixo da mesma, sendo o eixo coincidente com o feixe de raios X incidente. Uma vez que estes planos, devido à sua orientação relativamente ao feixe incidente, satisfazem a condição de Bragg, obtém-se um feixe difractado na forma de uma superfície cónica com o vértice localizado junto à superfície da amostra, denominada de cone de difracção. A geratriz desta faz um ângulo de 2θ com o eixo, também coincidente com o feixe incidente. Como isto é válido para todo o tipo de planos, o resultado global é uma série de cones de

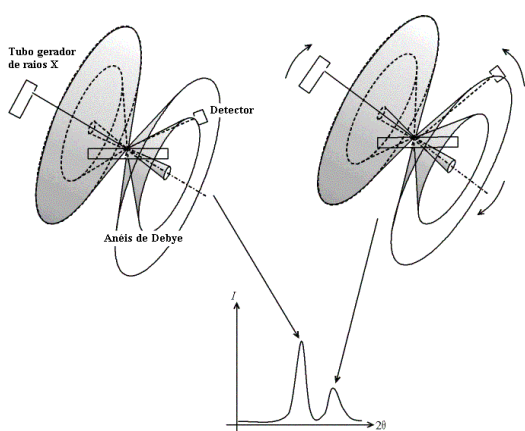


Figura 5.6 Cones de difracção (adaptado a partir da referência [5]).

difracção. Estes estão distribuídos segundo as reflexões frontais, relativas a $0 \leq \theta \leq 45^\circ$, e segundo as reflexões posteriores, relativas a $45 \leq \theta \leq 90^\circ$, tal como se ilustra na Figura 5.6, embora nesta figura este aspecto se visualize mais facilmente em termos do ângulo de difracção, 2θ . Nesta figura, é também possível observar que o detector vê apenas a radiação referente a um pequeno arco do anel de Debye relativo a um dos cones. Cada um destes cones define então uma distância reticular particular, d_{hkl} , i.e., caracteriza os planos $\{hkl\}$ ^{[3],[8]}. De facto, à medida que θ aumenta, parte destes cones correspondem a $n > 1$, não fornecendo informação qualitativa adicional, servindo apenas para refinar estatisticamente alguma informação quantitativa.

Actualmente, os ângulos de difracção, 2θ , são registados recorrendo a difractómetros que incorporam um detector e restante sistema de aquisição, permitindo obter um padrão de difracção. Os picos do padrão de difracção, correspondentes a 2θ , indicam os ângulos de Bragg, θ , em que se verifica difracção, sendo estes posteriormente relacionados com a distância interplanar dos respectivos planos $\{hkl\}$ por intermédio da lei de Bragg.

5.2.3. Fundo

O difractograma contém uma componente contínua que se designa trivialmente por fundo, acima do qual se sobrepõem os picos relativos aos planos $\{hkl\}$. Como maiores contribuições para o fundo pode apontar-se: a radiação fluorescente emitida tanto pela amostra como por acessórios do difractómetro, a difracção originada pela componente contínua da radiação e dispersão difusa pela amostra. Na origem da dispersão difusa pode incluir-se imperfeições da rede cristalina, o efeito de Compton e a dispersão inelástica (fundo mono e multifonão) ^{[1],[3],[11]}.

Outra contribuição para o fundo provém da existência de fases amorfas na amostra. Embora a fase amorfa tenha um padrão de difracção próprio, este tem sempre um aspecto disseminado, sendo facilmente confundido com o restante fundo se a fase amorfa está presente em pequenas quantidades. Apesar de existirem algoritmos específicos para eliminar o fundo, nem sempre são eficazes, tornando-se muito difícil detectar fases amorfas em pequenas quantidades por difracção de raios X ^[13]. Assim, não poucas vezes, a eliminação do fundo não prescinde da análise de um técnico experimentado, determinando a linha de fundo por inspecção visual.

5.3. APLICAÇÕES DA DIFRACÇÃO DE RAIOS X NO ESTUDO DE MATERIAIS

Um padrão de difracção, após a subtracção do fundo e eliminação do alargamento do pico devido à resolução do equipamento, revela apenas as distâncias reticulares existentes na amostra, por intermédio de θ , tal como a equação (5.7) indica, e a proporção em que estes se manifestam, por intermédio das intensidades relativas dos picos. Assim, num padrão de difracção de um monocristal perfeito, os picos apresentam-se sob a forma de funções delta. Numa amostra de um material policristalino, todavia, a forma dos picos do padrão de difracção afastam-se bastante da forma de uma função delta, o que revela que as distâncias reticulares não têm um valor bem definido para cada pico, correspondendo antes a uma distribuição concentrada em torno do centróide de cada pico. Em suma, um pico de difracção pode ser caracterizado pelos seguintes parâmetros:

- posição;

- intensidade integrada (i.e., área do pico);
- forma ^[8].

Na Tabela 5.1, é reunida a informação que pode ser obtida a partir dos parâmetros de difracção, no estudo de materiais policristalinos. Neste trabalho, todavia, a difracção de raios X foi apenas utilizada para monitorizar, qualitativamente, as fases presentes ao longo do processo de moagem e para determinar o tamanho das cristalites e a sua taxa de deformações.

Tabela 5.1 Parâmetros da difracção de raios X e informação fornecida por estes no estudo de materiais policristalinos ^[8].

Parâmetros da difracção de raios X	Informação
Posição dos picos de difracção, θ	<ul style="list-style-type: none"> — Identificação de fases cristalinas — Composição de uma solução sólida — Medição dos parâmetros da rede — Transformações de ordem-desordem — Diagramas de equilíbrio
Varição dos picos de difracção, $\Delta\theta$	<ul style="list-style-type: none"> — Tensões residuais
Intensidade dos picos de difracção, I_{hkl}	<ul style="list-style-type: none"> — Análise quantitativa de fases
Varição da intensidade dos picos de difracção, ΔI_{hkl}	<ul style="list-style-type: none"> — Texturas cristalográficas — Medidas de espessura
Forma de um pico de difracção	<ul style="list-style-type: none"> — Tamanho das cristalites — Microdeformações — Taxa de deformações (encruamento) — Distinção entre estados amorfos e cristalinos

5.3.1. Identificação de fases cristalinas

A informação característica de cada uma das fases que se encontra tabelada é a seguinte: sistema cristalino, parâmetros da rede, distância interplanar, d_{hkl} , e correspondente intensidade, I_{hkl} , e tipo radiação e respectivo comprimento de onda que possibilita os d_{hkl} atrás mencionados ^[9]. Uma vez conhecidos os d_{hkl} pode determinar-se facilmente os ângulos de Bragg, θ , para cada uma das fases por intermédio da equação (5.16), obtida a partir da equação (5.7) para difracções de primeira ordem. Os valores obtidos para 2θ são

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right) \quad (5.16)$$

apresentados em 10.1.2 na Tabela 10.2. As fases cristalinas foram então identificadas por comparação dos ângulos de difracção, 2θ , dos picos dos difractogramas com os valores desta mesma grandeza indicados na Tabela 10.2.

5.3.2. Determinação do tamanho das cristalites e da taxa de deformações nas cristalites

A FWHM de um pico de difracção, B_M , resulta da convolução de três efeitos distintos, nomeadamente, a resolução instrumental, o tamanho das cristalites e a taxa de microdeformações.

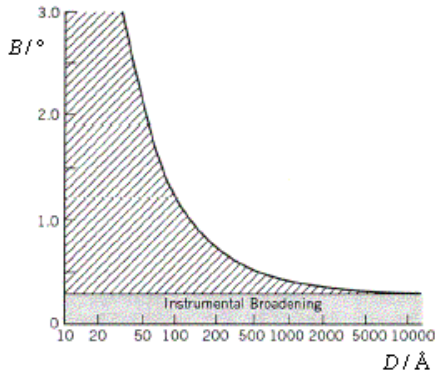


Figura 5.7 Representação gráfica da FWHM dos picos de difracção, B_M , em função do diâmetro médio das cristalites sem deformações, onde se distingue a FWHM instrumental, B_I , e a FWHM devido às características da amostra, B ^[7]

A FWHM do pico devido à resolução instrumental, B_I , não tem interesse na análise de materiais e, portanto, deve ser eliminado imediatamente tal como o fundo. Como se pode verificar pela Figura 5.7, a partir de determinado tamanho das cristalites a largura dos picos de difracção depende apenas da resolução experimental. Como B_I só depende do equipamento, uma vez determinado pode ser eliminado sistematicamente para qualquer amostra. Geralmente, B_I é determinado a partir do padrão de difracção de uma amostra de material policristalino recozido, para eliminar as deformações, com cristalites de tamanho superior a 1 μm , aliás como a Figura 5.7 sugere. A FWHM devida apenas às características da amostra, B , é então calculada tal como se indica na equação (5.17). Os valores de B , B_M e B_I são alusivos ao

$$B = \sqrt{B_M^2 - B_I^2} \quad (5.17)$$

ângulo de difracção, 2θ , e medem-se geralmente em graus. O valor típico para a correcção B_I é cerca de $0,25^\circ$ ^[8].

O tamanho médio das cristalites, D , pode ser determinado pela fórmula de Scherrer^{[3],[13]}, dada pela equação (5.18), onde β_D é FWHM do pico em termos de 2θ e medida em radianos, λ é o comprimento

$$\beta_D = \frac{\zeta \lambda}{D \cos \theta} \quad (5.18)$$

de onda do feixe de raios X incidente e ζ é um factor de forma das cristalites^[13], cujo valor aproximado é 0,9. O efeito que a fórmula de Scherrer representa encontra-se também patente na Figura 5.7, correspondendo à área do gráfico acima da zona respeitante ao alargamento instrumental. Do ponto de vista físico, o alargamento dos picos devido à diminuição do tamanho das cristalites explica-se pela diminuição dos domínios coerentes de difracção. Assim, a radiação emitida pelos planos difractores segundo um determinado ângulo de Bragg, θ , devido ao seu pequeno número, é incapaz de anular por interferência destrutiva a radiação incoerente proveniente de planos cujo ângulo de Bragg, θ' , é próximo de θ ^[7].

A difracção de raios X detecta as deformações nas cristalites por intermédio das manifestações na alteração das distâncias reticulares. Assim, estas devem ser previstas pela lei de Bragg. Como se pode observar na Figura 5.8, as deformações podem ser uniformes, denominando-se de macrodeformações^[7]. Nas macrodeformações a variação da distância interplanar, Δd , é a mesma em praticamente toda a cristalite. Diferenciando então a equação (5.7) em ordem às variáveis d e θ , e dividindo a equação resultante novamente pela equação (5.7), obtém-se a equação (5.19), onde se faz representar por d_0 a distância

$$\frac{\Delta d}{d_0} = -\cotg \theta \cdot \Delta \theta \quad (5.19)$$

interplanar na ausência de deformações. A equação (5.19) indica que para variações positivas na distância reticular as reflexões correspondentes a esses planos deslocam o ângulo de Bragg no sentido negativo. Mas as deformações induzidas pelo processo de moagem são principalmente não uniformes, promovendo uma distribuição nos valores de d , relativo à distância reticular de uma determinada família de planos.

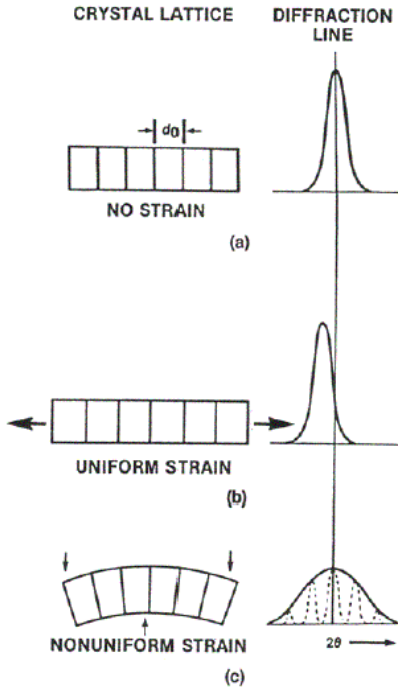


Figura 5.8 Representação das deformações uniformes e não uniformes das cristalites ao nível das distâncias reticulares, d , e suas manifestações nos picos de difracção de raios X ^[7].

Este tipo de deformações designam-se por microdeformações ^{[7],[15]}. Como os valores de Δd vão ser tanto negativos como positivos, as microdeformações reflectem-se no padrão de difracção como picos largos centrados em torno de d_0 . O quociente $\Delta d / d_0$ designa-se por deformação, e ^[3]. Contudo, como esta pode assumir valores negativos e positivos, portanto, o seu valor médio é praticamente nulo. Assim, a informação respeitante às microdeformações que pode ser conseguida a partir da largura dos picos de difracção de raios X é valor médio quadrático da deformação, ε , tal como indicado na equação (5.20).

$$\varepsilon = e_{\text{rms}} = \sqrt{\langle (\Delta d / d_0)^2 \rangle} \quad (5.20)$$

Aplicando então o operador de média quadrática à equação (5.19), e tendo em consideração que para pequenas variações angulares se verifica que $(\cotg \theta)_{\text{rms}} \approx \cotg \theta$, resulta a equação (5.21). A

$$\Delta \theta = \varepsilon \text{tg } \theta \quad (5.21)$$

largura de cada pico de difracção devido às microdeformações em termos do ângulo de difracção, 2θ , e expressa em radianos, β_ε , é então dada pela equação (5.22) ^[15]. Uma vez que os picos de

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \text{tg } \theta \quad (5.22)$$

difracção assumem regularmente a forma de Lorentzianas, a largura B expressa em radianos, β , é dada pela soma de β_D com β_ε . Multiplicando cada um dos termos por $\cos \theta$, resulta então a equação (5.23), e a representação gráfica de $\beta \cos \theta$ em função de $\sin \theta$ é uma recta com declive 4ε e ordenada na origem $\zeta \lambda / D$.

$$\beta \cos \theta = \frac{\zeta \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (5.23)$$

Os parâmetros da recta ajustada são então dados pelas equações (5.24) ^[2], onde N é o número de picos de

$$\begin{aligned} \frac{\zeta \lambda}{D} &= \frac{1}{\Delta'} \left(\sum_{k=1}^N \sin^2 \theta_k \sum_{k=1}^N \beta_k \cos \theta_k - \sum_{k=1}^N \sin \theta_k \sum_{k=1}^N \beta_k \sin \theta_k \cos \theta_k \right) \\ 4\varepsilon &= \frac{1}{\Delta'} \left(N \sum_{k=1}^N \beta_k \sin \theta_k \cos \theta_k - \sum_{k=1}^N \sin \theta_k \sum_{k=1}^N \beta_k \cos \theta_k \right) \\ \Delta' &= N \sum_{k=1}^N \sin^2 \theta_k - \left(\sum_{k=1}^N \sin \theta_k \right)^2 \end{aligned} \quad (5.24)$$

difracção utilizados no ajuste. Conhecido pelo método de Williamson-Hall ^[13], este método proporciona precisões de 10 % em ε e de 25 % em D ^[8]. No entanto, quando os picos de difracção tomam a forma de Gaussianas, os valores de β , β_D e β_ε devem ser combinados em quadratura ^[8] e multiplicados por $\cos^2 \theta$, de modo a obter a equação de uma recta.

5.4. TÉCNICA EXPERIMENTAL

5.4.1. Difractómetro

No presente trabalho, utilizou-se um difractómetro que faz uso da geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ . Na Figura 5.9, representa-se esquematicamente um difractómetro com esta geometria. Os raios X

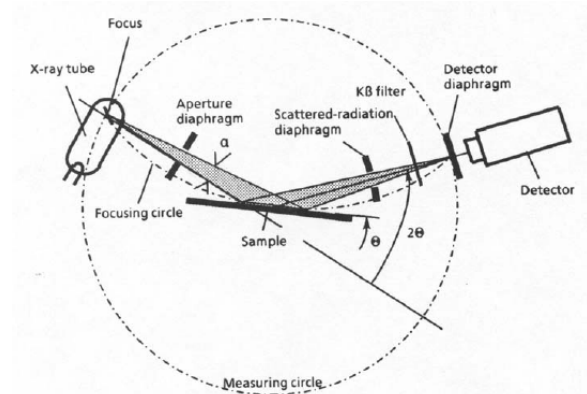


Figura 5.9 Esquema de difractómetro com a geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ ^[7].

são criados no tubo ou canhão de raios X e, em seguida, são focados sobre a amostra. A radiação incidente e reflectida passa através de dois diafragmas para eliminar a divergência do feixe. Normalmente, quando se utilizam colimadores, isto é conseguido com uma eficácia muito superior. O difractómetro utilizado incorpora um filtro de Ni, de modo a eliminar a radiação Cu K_β ($\lambda = 0,1392 \text{ nm}$), e está equipado com um detector de HPGe⁹. Na Figura 5.9, representam-se também os círculos goniométrico e de focalização, que serão abaixo descritos em conjunto com a geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ .

Geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ

Na geometria de Bragg-Brentano θ - 2θ , definem-se o círculo goniométrico e círculo de focalização, que se ilustram na Figura 5.10. No círculo goniométrico, de raio fixo, R , o eixo do suporte da amostra ocupa a posição central enquanto o tubo de raios X (fonte) e o detector são posicionados na circunferência que o limita. O tubo de raios X mantém-se fixo enquanto o suporte da amostra e o detector rodam de θ e 2θ , respectivamente, de modo síncrono em torno do eixo perpendicular ao plano do círculo goniométrico que se localiza no centro do mesmo. O sincronismo e a relação entre os ângulos de rotação da amostra e do detector permitem que a condição de Bragg seja mantida constantemente. O círculo de focalização, por sua vez, é limitado pela circunferência de raio variável, r , que passa simultaneamente pelas posições do tubo de raio X, do detector e do eixo do suporte da amostra, sendo o suporte da amostra sempre tangencial à circunferência que define o círculo. A relação entre r e R é determinado, por exemplo, a partir do triângulo inscrito no círculo de focalização, sendo dois dos vértices os pontos A e F e o terceiro vértice posicionado no ponto diametralmente oposto ao ponto A.

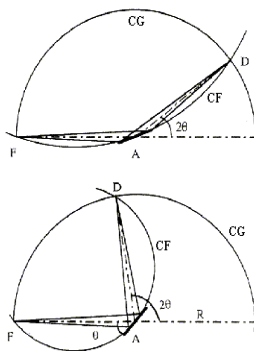


Figura 5.10 Representação esquemática dos círculos goniométrico (CG) e de focalização (CF) para dois ângulos de difracção, 2θ , diferentes e as posições ocupadas pela fonte de raios X (F), amostra (A) e detector (D)^[8].

o lado FA, e a hipotenusa vale $2r$, obtém-se então a relação $r = R/2 \sin\theta$. Deste modo, o círculo de focalização diminui à medida que se analisam ângulos de Bragg sucessivamente mais elevados^[11].

⁹ HPGe : acrónimo em Inglês para **germânio de elevada pureza** (*High Purity Ge*).

5.4.2. Procedimento

A preparação de cada amostra para a difracção consistiu em espalhar o pó correspondente, de modo a formar uma fina camada homogénea, sobre uma lâmina previamente besuntada com uma pomada apropriada. A amostra assim preparada, deve formar uma zona contígua de pó de aproximadamente 1 cm^2 .

Os difractogramas foram obtidos para a radiação Cu K_α ($\lambda = 0,154184 \text{ nm}$) num difractómetro SEIFERT, do Grupo de Tensões Residuais da Universidade de Coimbra. A aquisição dos difractogramas foi realizada para ângulos de difracção, 2θ , entre 20° e 160° com um passo de $0,05^\circ$, visto esta gama de ângulos de difracção possibilitar a discriminação entre a fase α e a fase σ . Depois da colocação de cada amostra e após a introdução dos dados acima, deu-se então início ao processo de aquisição automática, à temperatura ambiente, do respectivo difractograma. Durante o processo, o difractómetro foi controlado pelo programa SEIFERT RayfleX 2.300. Este mesmo programa, que é constituído por vários módulos, contém um módulo que permite efectuar correcções e o tratamento dos dados, com o qual se eliminou o ruído de fundo. Embora o programa proponha um ajuste para a linha de ruído de fundo, esta tem de ser posteriormente refinada pelo utilizador. Nos espectros das amostras de partida e nos espectros das amostras com o tempo final de moagem, para além da eliminação de fundo, procedeu-se à localização dos picos e determinou-se as FWHM dos mesmos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASHCROFT, N. W., MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, Holt, Rinerhart & Wiston, New York, 1976.
- [2] BEVINGTON, P. R., ROBINSON, D. K., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2nd Ed., McGraw-Hill, Boston, 1992.
- [3] BORGES, F. S., *Elementos de Cristalografia*, 2^a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, 1985.
- [4] BRANDSEN, B. H., JOACHAIN, C. J., *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, 1996.
- [5] CHAN, C. D. N., *Diffraction des rayons X*.
Disponível em: <http://www.chez.com/deuns/sciences/drx/drx.html>
- [6] CHRISTMAN, J. R., *Fundamentals of Solid State Physics*, Wiley, New York, 1988.
- [7] CONNOLLY, J. R., Apontamentos coligidos para o curso: *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, University of New Mexico, 2005.
Disponível em: <http://epswww.unm.cam.edu/xrd/>
- [8] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ* , Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1998.
- [9] Fichas JCPDS-ICDD, 1989.
- [10] KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, New York, 1996.
- [11] KNOLL, G. F., *Radiation Detection and Measurement*, 3th Ed., Wiley, New York, 2000.
- [12] KRANE, K. S., *Introductory Nuclear Physics*, 2nd Ed., Wiley, New York, 1988.
- [13] LÜ, L., LAI, M. O., *Mechanical Alloying*, Kluwer, Boston, 1988.
- [14] PRATA PINA, J. C., Apontamentos coligidos no âmbito da cadeira de Técnicas Laboratoriais II, Universidade de Coimbra, 2003.
- [15] SCHILS, H., *Lab Course X-Ray Diffraction*, Universität Ulm, 2005.
Disponível em: <http://www.uni-ulm.de/~uherr/Lab%20C.pdf>
- [16] YANG, F., HAMILTON, J. H., *Modern Atomic and Nuclear Physics*, McGraw-Hill, New York, 1996.

MAGNETIZAÇÃO

A magnetização, \mathbf{M} , define-se como o momento dipolar magnético por unidade volume ou de massa. Dada a sua natureza vectorial, \mathbf{M} é tanto mais elevada quanto maior for o alinhamento dos momentos magnéticos dos átomos que constituem o material. Quando todos os momentos magnéticos se alinham é atingida a magnetização de saturação, \mathbf{M}_S .

6.1. MATERIAIS PARAMAGNÉTICOS E FERROMAGNÉTICOS

6.1.1. Materiais paramagnéticos

Os átomos dos materiais paramagnéticos têm momento angular total \mathbf{J} , devido aos seus electrões não emparelhados. O momento dipolar magnético atómico, $\boldsymbol{\mu}$, relaciona-se com \mathbf{J} , tal como se indica na equação (6.1), onde g é o factor de Landé e μ_B é o magnetão de Bohr.

$$\boldsymbol{\mu} = -g \mu_B \mathbf{J} \quad (6.1)$$

A energia da interacção, U , de um campo de indução magnética aplicado, \mathbf{B} , com o momento dipolar magnético atómico, $\boldsymbol{\mu}$, é dada pela equação (6.2), onde m_J é o número quântico magnético associado ao número quântico de momento angular total J , obedecendo à relação quântica indicada na equação (6.3).

$$U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = m_J g \mu_B B \quad (6.2)$$

$$J_z = m_J \hbar, \quad m_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J \quad (6.3)$$

Assim, a energia da interacção é tanto mais elevada quanto maior for B e m_J . Nos estados de menor energia, onde $m_J < 0$, tem-se $\boldsymbol{\mu}$ a precessar em torno da direcção e sentido de \mathbf{B} . Uma vez que os estados

de menor energia são mais populados que os estados de maior energia, o resultado global da interacção é um número maior de átomos cujo μ tem projecção positiva segundo \mathbf{B} . Conclui-se, deste modo, que a magnetização dos materiais paramagnéticos aumenta com a aplicação de um campo magnético e está alinhada com este. O aumento da temperatura, contudo, aumenta as flutuações térmicas, opondo-se ao efeito de \mathbf{B} e diminuindo a magnetização. A magnetização dos materiais paramagnéticos, porém, é eliminada quando o material deixa de estar submetido a um campo magnético^{[7], [4]}.

6.1.2. Materiais ferromagnéticos

Os materiais ferromagnéticos manifestam magnetização mesmo na ausência de campo magnético. Isto deve-se também à existência de electrões não emparelhados. Segundo o modelo de Heisenberg, existe uma interacção entre os spins dos electrões de átomos vizinhos, que tende a emparelhá-los para distâncias interatómicas elevadas baixando a energia do sistema, o que gera uma magnetização espontânea e que define o material como ferromagnético. No entanto, para baixas distâncias interatómicas a configuração mais estável ocorre para spins opostos, como é o caso dos materiais antiferromagnéticos, cuja magnetização resultante é nula. Se o alinhamento dos momentos dipolares magnéticos fosse a mesma em todo o material ferromagnético atingia-se de imediato a magnetização de saturação. Estes alinhamentos, contudo, verificam-se apenas em pequenas regiões do material apelidadas de domínios. Todavia, a organização por domínios não subsiste ao aumento indiscriminado da temperatura, uma vez que atingida a denominada temperatura de Curie, T_C , o material sofre uma transformação de fase de segunda ordem e torna-se paramagnético^[4].

Sempre que um material paramagnético é submetido a um arrefecimento lento até temperaturas inferiores a T_C , os domínios magnéticos ficam com uma orientação aleatória, sem que resulte um momento magnético necessariamente dominante. Todavia, quando um campo magnético externo é aplicado a este ferromagnético desmagnetizado o seu estado altera-se. Numa primeira fase, que ocorre para valores relativamente baixos do campo aplicado, os domínios magnéticos que têm os seus momentos orientados segundo o campo magnético aplicado crescem à custa de domínios onde o seu momento tem uma orientação desfavorável. Nesta etapa, a magnetização cresce rapidamente com o campo, uma vez que os requisitos energéticos para este processo são relativamente baixos. Na etapa seguinte, verifica-se uma rotação de domínios, que se trata de um processo mais exigente em termos de energia e, por conseguinte, a magnetização tem um crescimento muito mais baixo com o campo aplicado. No período final, para um campo aplicado elevado, sucede então uma rotação coerente de domínios, de modo a verificar-se um completo alinhamento com o campo aplicado^{[3], [8]}.

6.2. MEDIDA DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

A curva de $M=M(H)$ para materiais ferromagnéticos, onde H é a intensidade do campo magnético aplicado, é linear para baixos valores de H e amortece para um patamar à medida que os valores de H aumentam e conduzem o material à sua magnetização de saturação. Assim, após efectuadas as medidas de $M=M(H)$ na zona do patamar e um pouco aquém deste, estas podem ser representadas na forma da (6.4)^[1].

$$M(H) = a_0 + a_1H + a_{-1}H^{-1} \quad (6.4)$$

O valor assintótico desta curva corresponde então à magnetização de saturação, $a_0 = M_S$. Uma vez que a equação (6.4) é linear nos parâmetros, procedeu-se a um ajuste linear. Pela minimização da expressão do χ_v^2 , aludida na equação (6.5), determina-se o sistema de equações que permite o cálculo dos parâmetros a_0 ,

$$\chi_v^2 = \frac{1}{v} \sum_{k=1}^N \left[\frac{M_k - M(H_k)}{\sigma_k} \right]^2 \quad (6.5)$$

a_1 , e a_{-1} , cuja forma vectorial é indicada na equação (6.6). O significado da matriz $\mathbf{\Lambda}$ e dos vectores \mathbf{a} e $\mathbf{\Psi}$ é explicitado na equação (6.7). Embora as incertezas dos valores de M_k , σ_k , não sejam conhecidas é possível,

$$\mathbf{\Lambda} \mathbf{a} = \mathbf{\Psi} \quad (6.6)$$

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sigma_k^2} & \sum_{k=1}^N \frac{H_k}{\sigma_k^2} & \sum_{k=1}^N \frac{H_k^{-1}}{\sigma_k^2} \\ \sum_{k=1}^N \frac{H_k}{\sigma_k^2} & \sum_{k=1}^N \frac{H_k^2}{\sigma_k^2} & \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sigma_k^2} \\ \sum_{k=1}^N \frac{H_k^{-1}}{\sigma_k^2} & \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sigma_k^2} & \sum_{k=1}^N \frac{H_k^{-2}}{\sigma_k^2} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{a} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_{-1} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{\Psi} = \begin{bmatrix} \sum_{k=1}^N \frac{M_k}{\sigma_k^2} \\ \sum_{k=1}^N \frac{M_k H_k}{\sigma_k^2} \\ \sum_{k=1}^N \frac{M_k H_k^{-1}}{\sigma_k^2} \end{bmatrix} \quad (6.7)$$

contudo, estimar um valor médio para estas quantidades a partir da expressão do χ_v^2 . Impondo um bom ajuste vem $\chi_v^2 = \chi_v^2(P = 50 \%)$, onde $\chi_v^2(P = 50 \%)$ depende apenas do número de graus de liberdade. Todavia, para o número de pontos experimentais utilizado, cerca de 1100, o número de graus de liberdade é extremamente elevado e, por conseguinte, $\chi_v^2(P = 50 \%) = 1$. Substituindo então na equação (6.5) σ_k pelo seu valor médio, σ , obtém-se a equação (6.8). Porém, o valor de σ^2 só pode ser estimado depois de o

$$\sigma^2 = \frac{1}{v} \sum_{k=1}^N [M_k - M(H_k)]^2 \quad (6.8)$$

vector dos parâmetros, \mathbf{a} , ter sido determinado. A substituição $\sigma = \sigma_k$, contudo, pode também ser efectuada em $\mathbf{\Lambda}$ e em $\mathbf{\Psi}$, como se mostra na equação (6.9), onde $\widehat{\mathbf{\Lambda}}$ e $\widehat{\mathbf{\Psi}}$ correspondem à normalização de $\mathbf{\Lambda}$

$$\begin{cases} \mathbf{\Lambda} = \sigma^{-2} \widehat{\mathbf{\Lambda}} \\ \mathbf{\Psi} = \sigma^{-2} \widehat{\mathbf{\Psi}} \end{cases} \quad (6.9)$$

e $\mathbf{\Psi}$ pela variância média dos valores de M_k , σ^2 , a ser determinada. Substituindo agora a equação (6.9) na equação (6.6) e eliminando σ^{-2} em ambos os membros desta equação, é então possível determinar o vector \mathbf{a} a partir da equação (6.10). Em seguida, σ^2 é determinado pela equação (6.8), o que possibilita o

$$\mathbf{a} = \widehat{\mathbf{\Lambda}}^{-1} \widehat{\mathbf{\Psi}} \quad (6.10)$$

cálculo da matriz das covariâncias, $\mathbf{\Sigma}$, como se mostra na equação (6.11). As incertezas dos parâmetros a_0

$$\mathbf{\Sigma} = \mathbf{\Lambda}^{-1} = \sigma^2 \widehat{\mathbf{\Lambda}}^{-1} \quad (6.11)$$

a_1 , e a_{-1} , respectivamente, σ_0 , σ_1 , e σ_{-1} , são então determinados a partir dos elementos da diagonal principal da matriz $\mathbf{\Sigma}$, Σ_{11} , Σ_{22} e Σ_{33} , como se mostra na equação (6.12)^[2].

$$\begin{cases} \sigma_0 = \sqrt{\Sigma_{11}} \\ \sigma_1 = \sqrt{\Sigma_{22}} \\ \sigma_{-1} = \sqrt{\Sigma_{33}} \end{cases} \quad (6.12)$$

6.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

6.3.1. O magnetómetro de amostra vibrante

No magnetómetro de amostra vibrante, ilustrado na Figura 6.1, a amostra é compelida a oscilar verticalmente num movimento sinusoidal de frequência, f . Os valores de f variam entre 10 Hz e 100 Hz, enquanto a amplitude do movimento assume valores entre 0,1 mm e 5 mm. A variação do fluxo, ϕ , devido ao movimento da amostra magnetizada, induz uma força electromotriz, ε , também com frequência f , que pode ser detectada nas bobinas de detecção. Os sinais detectados são então proporcionais ao momento dipolar magnético da amostra, cujo valor permite a determinação da magnetização^{[5], [6]}.

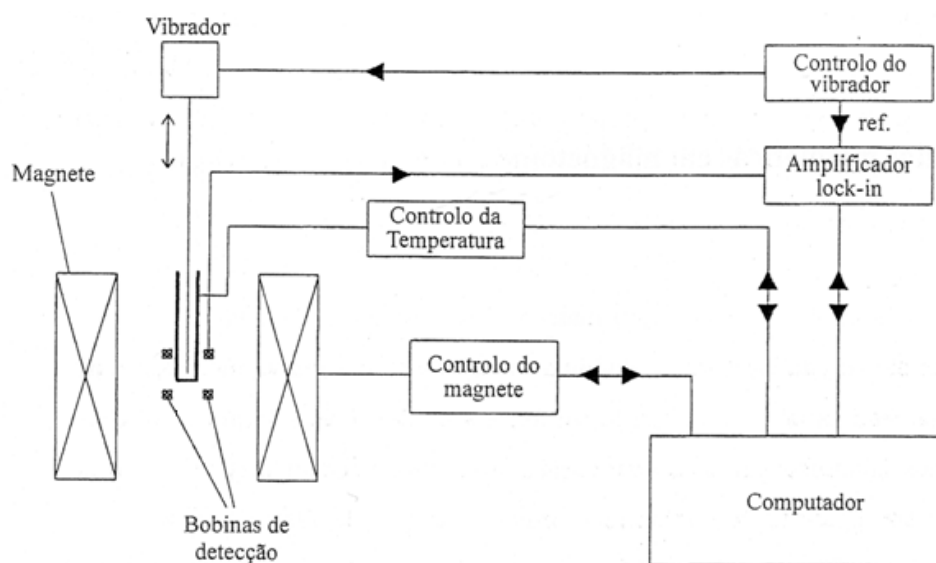


Figura 6.1 Diagrama de blocos do magnetómetro de amostra vibrante^[5].

6.3.2. Procedimento experimental

As amostras foram condicionadas numa pequena cápsula e posteriormente pesadas. Em seguida, as amostras, cuja massa se distribuía em torno dos 0,12 g, foram introduzidas num tubo de plástico. Este tubo deve ser incolor, uma vez que os pigmentos presentes em determinado tipo de tintas podem perturbar as medidas de magnetização. O tubo foi então colocado na barra rígida que vibra verticalmente. Por intermédio desta barra, a posição correcta para a amostra é procurada mediante um varrimento na zona mais sensível das bobinas de detecção, tendo-se procedido em seguida ao abaixamento da temperatura até cerca de 5 K. Uma vez atingida a temperatura desejada para a análise, procedeu-se então à variação do campo e à aquisição automática do sinal.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AMARAL, V. S., Comunicação pessoal.
- [2] BEVINGTON, P. R., ROBINSON, D. K., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, 2nd Ed., McGraw-Hill, Boston, 1992.
- [3] BLUNDELL, S., *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, 2004.
- [4] CHRISTMAN, J. R., *Fundamentals of Solid State Physics*, Wiley, New York, 1988.
- [5] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ* , Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1998.
- [6] GIGNOUX, D., SCHLENKER, M., *Magnetism*, Vol. 2, Springer, Boston, 2005.
- [7] KITTEL, C., *Introduction to Solid State Physics*, 7th Ed., Wiley, New York, 1996.
- [8] SMITH, W. F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, 3^aEd., McGraw-Hill, Lisboa, 1998.

MICROSSONDA ELECTRÓNICA

7.1. FUNDAMENTOS FÍSICOS DA MICROSSONDA ELECTRÓNICA

A microsonda electrónica foi desenvolvida por Raymond Castaing na sua Tese de Doutoramento, em 1951. A análise por microsonda electrónica é um método não destrutivo para a determinação de pequeníssimas quantidades de material sólido.

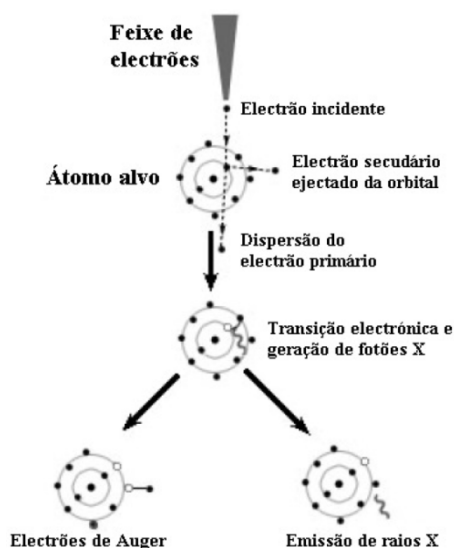


Figura 7.1 Interação do feixe de electrões com a amostra e processos resultantes^[2].

A base de funcionamento da microsonda electrónica consiste na análise da radiação proveniente da amostra a analisar, depois de exposta a um feixe extremamente fino de electrões. Da colisão do feixe de electrões com a amostra, que se ilustra na Figura 7.1, resultam electrões de *backscattering*, electrões secundários, electrões de Auger e raios X.

Porém, deve distinguir-se os raios X de *bremsstrahlung*, embora não representados na Figura 7.1, daqueles que são provenientes das transições electrónicas, os raios X característicos. São estes últimos que, tal como o nome indica, são característicos do material que os emite, e são, por esse motivo, o objecto da análise. Os raios X característicos são então analisados em termos de espectrometria de dispersão de energia (EDS) e espectrometria de dispersão de comprimento de onda (WDS)¹⁰. Na prática, a microsonda electrónica vem equipada de modo a permitir efectuar ambas as análises^[1], EDS

¹⁰ EDS - *Energy Dispersive Spectrometry*; WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometry*.

e WDS. A maior vantagem da análise EDS consiste no tempo de aquisição do espectro, cerca de 1 min, enquanto na análise WDS a aquisição demora aproximadamente 30 min por cada cristal analítico e o processo tem de ser repetido para vários cristais analíticos. Todavia, a análise WDS tem uma resolução (FWHM) de 10 eV e uma relação entre a intensidade de pico e intensidade de fundo de aproximadamente de 1000 enquanto estes parâmetros para a análise EDS são, respectivamente, 150 eV e 50. A baixa resolução dos espectros EDS conduz, com bastante frequência, à sobreposição de picos, como se ilustra na Figura 7.2.

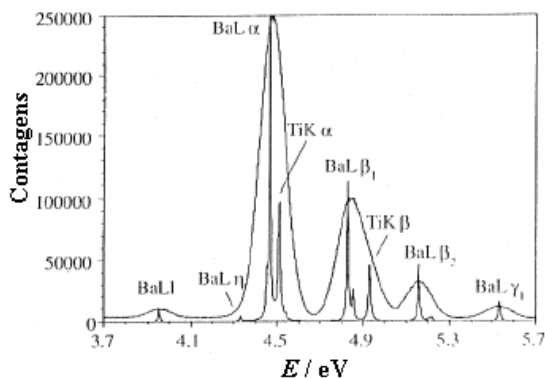


Figura 7.2 Comparação entre os espectros do BaTiO₃ obtidos pelas análises EDS e WDS. Os picos mais bem definidos correspondem à análise WDS^[1].

fluorescência Si, que se escapa do detector)^{[7],[1]}. Os espectros da análise WDS são virtualmente isentos de picos artificiais, devido à relativamente elevada distância do detector da amostra, à discriminação de λ pelos cristais analíticos e à discriminação de energia pelo analisador de monocanal, SCA¹¹, incorporado no espectrómetro. A acção dos cristais analíticos sobre os raios X será clarificada mais abaixo. Embora os cristais analíticos discriminem o λ , estes não fazem distinção entre dois comprimentos de onda diferentes, λ_1 e λ_2 , se, p. ex., λ_1 corresponder à primeira ordem de difracção e λ_2 corresponder à n -ésima ordem de difracção, quando se verifica que $\lambda_1 = n\lambda_2$, tal como mostra a lei de Bragg. Porém, como λ_1 e λ_2 são diferentes, os fótons têm energias diferentes e, por isso, são discriminados no SCA. Os detectores utilizados nos espectrómetros WDS são essencialmente contadores proporcionais, sendo cada evento contado a partir da ionização dos átomos de Ar, gás que é normalmente utilizado em elevada percentagem neste tipo de contadores. A ionização dos átomos de Ar também dá origem a picos de escape mas, mais uma vez, o SCA discrimina este tipo de picos artificiais^[7].

A análise WDS deve ser escolhida quando se pretende efectuar uma análise quantitativa, dada a elevada precisão dos seus resultados. Contudo, para se efectuar uma análise WDS é necessário conhecer previamente que elementos estão presentes na amostra. O procedimento mais vulgar é efectuar primeiro uma análise EDS, que é muito rápida, e depois uma análise WDS. Quando se pretende apenas uma análise qualitativa ou determinar a composição da amostra de forma aproximada a análise EDS é, geralmente, suficiente. Porém, para amostras que originem uma significativa sobreposição de picos na análise EDS é necessário recorrer à análise WDS, mesmo para uma análise qualitativa. Outra situação em que a análise WDS é indispensável é para amostras que contêm flúor ou elementos de número atómico inferior^[7].

Enquanto na análise EDS os fótons X são detectados directamente pelo detector do espectrómetro, na análise WDS estes são submetidos a um processo de difracção que se descreve a seguir.

¹¹ SCA – Single Channel Analyser.

Os espectrómetros WDS vêm equipados com cristais difractivos com espaçamentos interplanares, d_{hkl} , conhecidos, funcionando, portanto, como monocromadores. Estes cristais são denominados de cristais analíticos. Na prática, a lei de Bragg, equação (5.7), é aplicada de forma inversa à difracção, uma vez que na análise WDS pretende-se determinar os λ a partir dos d_{hkl} . Os diferentes λ são medidos por variação do ângulo de difracção, 2θ .

7.2. ANÁLISE QUANTITATIVA

O cálculo das concentrações começa com a primeira aproximação de Castaing, indicada na equação (7.1). Nesta equação, $C_i^{(0)}$ e $C_{R,i}$ referem-se, respectivamente, à composição ponderal da amostra

$$C_i^{(0)}/C_{R,i} = I_i/I_{R,i} \quad (7.1)$$

e de uma amostra padrão, que serve de referência, do componente Y_i . O índice em sobrescrito, (0), indica apenas que se trata da estimativa inicial para a composição da amostra. As intensidades dos picos do espectro de raios X da amostra e da referência, depois de efectuadas as correcções de fundo e tempo-morto e da normalização pelo tempo de contagem, designam-se, respectivamente, por I_i e $I_{R,i}$. Embora a composição da referência, $C_{R,i}$, seja conhecida com grande exactidão, a equação (7.1) não pode ser utilizada senão para uma primeira aproximação, porque I_i e $I_{R,i}$ não correspondem às intensidades dos raios X característicos, uma vez que os raios X, e os electrões que os originam, ao atravessarem a matéria interagem com esta e alteram o seu espectro de energia.

7.2.1. Correccção de número atómico, Z_i

Esta correcção depende do poder de paragem para os electrões, S , e do coeficiente de *backscattering*, R . O poder de paragem para os electrões, S , indicado na equação (7.2), é a medida da energia perdida pelos electrões durante o percurso efectuado na amostra, s , normalizada pela densidade da amostra, ρ .

$$S = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{ds} \quad (7.2)$$

O coeficiente de *backscattering*, R , relaciona o número de fotões X efectivamente gerados, I_g , e o número de fotões X que seriam gerados se não houvesse reflexão de electrões, I_{gnb} , tal como se indica na equação (7.3).

$$R = I_g/I_{gnb} \quad (7.3)$$

Uma vez que não se está na presença de substâncias elementares, para cada componente Y_i , S_i e R_i são dados, respectivamente, pelas equações (7.4) e (7.5), onde C_k é composição ponderal do elemento, e

$$S_i = \sum_k C_k S_{ik} \quad (7.4)$$

$$R_i = \sum_k C_k R_{ik} \quad (7.5)$$

Y_k , S_{ik} e R_{ik} são determinados a partir de correlações empíricas que dependem do número atómico do elemento Y_k , $Z(Y_k)$, da energia dos electrões incidentes, E_0 , e das energias correspondentes à crista K do coeficiente de absorção mássico, $E_C(K)$, também denominada de energia crítica. A partir das definições

de S e R , verifica-se que S_i e R_i devem ser, respectivamente, inversa e directamente proporcionais a I_i . Assim, em boa aproximação, Z_i pode então ser obtido pela equação (7.6), onde os índices R e A se referem

$$Z_i = \frac{(R_i/S_i)_R}{(R_i/S_i)_A} \quad (7.6)$$

à referência e à amostra, respectivamente. A dependência das equações (7.4) e (7.5) na composição ponderal de cada elemento, C_k , impõe à partida um cálculo iterativo, uma vez que o objectivo da análise é determinar os C_k da amostra [7],[2].

7.2.2. Correção de absorção, A_i

Quando os raios X característicos primários são emitidos por um átomo, que não esteja à superfície da amostra, nem todos os fotões abandonam a amostra. Uma parte significativa destes fotões excita outros átomos, diminuindo a intensidade dos raios X característicos primários. Existe, portanto, uma diferença entre as intensidades dos raios X emitidos (para fora da amostra), $I_{i,e}$, e gerados, $I_{i,g}$. Embora com diferentes magnitudes para a amostra e para a referência, esta diferença entre $I_{i,e}$ e $I_{i,g}$ ocorre tanto para

a amostra em análise como para a referência. A relação entre $I_{i,e}$ e $I_{i,g}$ define-se, tal como se indica na equação (7.7), por função de

$$f(\chi_i) = I_{i,e}/I_{i,g} \quad (7.7)$$

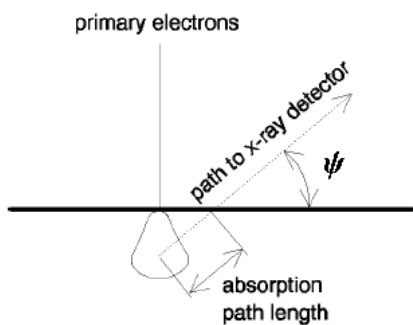


Figura 7.3 Esquema da penetração e volume de interacção dos electrões na amostra, percurso de absorção dos raios X e ângulo de saída, ψ [2].

absorção, $f(\chi_i)$. A função de absorção para o elemento Y_i depende do coeficiente de absorção mássico médio de cada um dos elementos constituintes, $(\mu/\rho)_k$, e da sua composição ponderal, C_k , e do espaço percorrido dentro da amostra, x . O ângulo de saída, ψ , i.e., o ângulo formado pela superfície da amostra e o feixe dos raios X que abandonam a amostra em direcção ao detector, é ilustrado na Figura 7.3. Numa amostra com superfície plana, x

relaciona-se com o ângulo de saída, ψ , e com a profundidade que os electrões penetram na amostra, z , por $x = z \operatorname{cosec} \psi$. Como ψ é utilizado no cálculo de $f(\chi_i)$ deve ser mantido constante, tal como se referiu anteriormente. Assim, a correcção de absorção, A_i , indicada na equação (7.8), é dada pela relação entre as funções de absorção da referência e da amostra, respectivamente, $[f(\chi_i)]_R$ e $[f(\chi_i)]$ [7],[2].

$$A_i = [f(\chi_i)]_R / [f(\chi_i)] \quad (7.8)$$

7.2.3. Correção de fluorescência, F_i

Os raios X que não se escapam imediatamente para fora da amostra, podem excitar outros átomos por efeito fotoeléctrico. Quando estes átomos excitados decaem para um estado de menor energia dá-se novamente emissão de raios X, que se designam por raios X secundários. Este fenómeno denomina-se de fluorescência de raios X. Mas, para que a fluorescência de raios X possa suceder, é necessário que a energia dos raios X primários seja superior à energia correspondente a uma das cristas da secção eficaz de absorção do átomo alvo. A correcção de fluorescência pode então ser determinada pela equação (7.9), onde

$$F_i = \left[1 + \sum_k \left(\frac{I_{ik}^f}{I_i} \right) \right]_R / \left[1 + \sum_k \left(\frac{I_{ik}^f}{I_i} \right) \right]_A \quad (7.9)$$

I_i é a intensidade dos raios X primários, originários do elemento Y_i , e I_{ik}^f é a intensidade dos raios X secundários, procedentes do elemento Y_k devido à fluorescência provocada pelos raios X provenientes de Y_i . As relações (I_{ik}^f/I_i) são obtidas por correlações empíricas onde a energia da energia dos electrões incidentes, E_0 , as energias críticas, E_C , a taxa de produção de raios X primários, ω , os coeficientes de absorção mássicos, (μ/ρ) , e a composição ponderal de cada elemento, C_k , têm um papel preponderante^{[7],[2]}

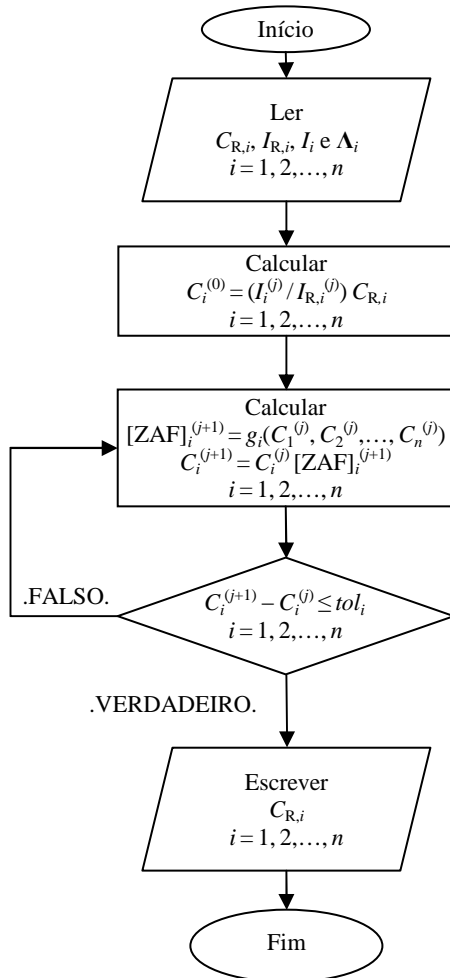


Figura 7.4 Fluxograma da rotina de cálculo dos C_i , recorrendo à primeira aproximação de Castaing e às correcções [ZAF]_i.

determinando-se $[ZAF]_i^{(j+1)} = g_i(C_1^{(j)}, C_2^{(j)}, \dots, C_n^{(j)})$ e em seguida $C_i^{(j+1)} = C_i^{(j)} [ZAF]_i^{(j+1)}$, onde o índice em sobrescrito, (j) , corresponde aos valores obtidos na iteração anterior. O processo iterativo continua até que a convergência seja atingida, i.e., até que $C_i^{(j+1)} - C_i^{(j)} \leq tol_i$, para todos os $i = 1, 2, \dots, n$ ^[2]. O fluxograma da rotina de cálculo dos C_i é apresentado na Figura 7.4.

7.2.4. Correção [ZAF]_i

Na prática, as correcções Z_i , A_i e F_i , para cada elemento Y_i , são implementadas de uma forma integrada, estabelecida pelas correlações empíricas acima mencionadas, denominada de correcção [ZAF]_i. Uma vez que [ZAF]_i depende das composições ponderais de cada um dos elementos Y_k na amostra a analisar, C_k , e estas não são conhecidas, a correcção tem de ser implementada de uma forma iterativa. A abordagem usual consiste em utilizar referências padrão com composição e estrutura cristalina semelhantes à amostra a analisar, de modo a minimizar as extrapolações com as correcções. Quanto mais a referência padrão se aproximar da amostra mais as correcções se aproximam da unidade^[7].

Rotina de cálculo

O cálculo de cada um dos C_i é efectuado por computador. Uma vez conhecida a forma da função empírica $[ZAF]_i = g_i(C_1, C_2, \dots, C_n)$, onde n é o número de componentes na amostra, é necessário reunir os $C_{R,i}$, $I_{R,i}$, I_i , o vector dos parâmetros (valores tabelados) para cada uma das equações empíricas g_i , que aqui se designa por Λ_i , e estabelecer as tolerâncias para a precisão de cada uma dos C_i , tol_i . Pode dar-se então início ao cálculo dos C_i , que começa, tal como foi referido acima, com a estimativa inicial de Castaing, indicada na equação (7.1).

A fase seguinte do cálculo consiste no processo iterativo, determinando-se $[ZAF]_i^{(j+1)} = g_i(C_1^{(j)}, C_2^{(j)}, \dots, C_n^{(j)})$ e em seguida $C_i^{(j+1)} = C_i^{(j)} [ZAF]_i^{(j+1)}$, onde o índice em sobrescrito, (j) , corresponde aos valores obtidos na iteração anterior. O processo iterativo continua até que a convergência seja atingida, i.e., até que $C_i^{(j+1)} - C_i^{(j)} \leq tol_i$, para todos os $i = 1, 2, \dots, n$ ^[2]. O fluxograma da rotina de cálculo dos C_i é apresentado na Figura 7.4.

7.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

7.3.1. Geometria (círculo de Rowland)

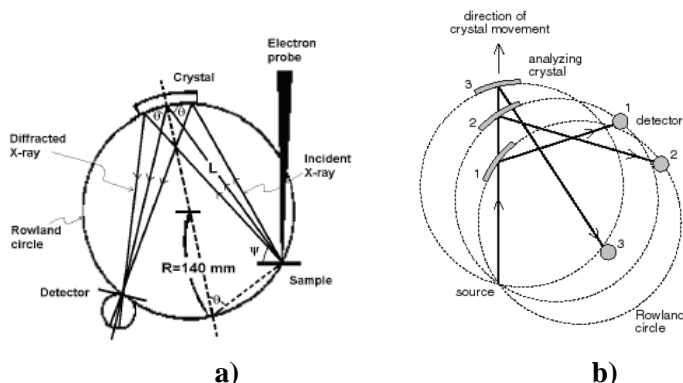


Figura 7.5 Círculo de Rowland: **a)** vista esquemática com feixe de electrões, raios X incidentes e difractados, ângulo de Bragg, θ , ângulo de saída, ψ , e posições da amostra, cristal analítico e detector^[2]; **b)** variação do ângulo de difracção, 2θ , com a rotação do círculo de Rowland^[7].

Uma vez que a microsonda é projectada para manter ψ constante, a variação de 2θ é conseguida fazendo variar a posição do cristal analítico e do detector^[2]. Embora a amostra não altere nem a sua posição nem a sua orientação, para qualquer ângulo de difracção, 2θ , a amostra, o cristal analítico e o detector ocupam posições bem determinadas sobre o denominado círculo de Rowland^[1]. Este, por sua vez, tem também de se mover de modo

a satisfazer estas condições, como se ilustra na Figura 7.5. Esta construção, porém, impõe limites geométricos, pois para $\theta = 90^\circ$ o detector teria de ocupar o lugar da amostra e para $\theta = 0^\circ$ tanto o detector como o cristal teriam de ocupar, também, a posição da amostra^[7]. Assim, a gama de valores típicos para o ângulo de Bragg, θ , é entre 15° e 65° ^[1]. Tendo em consideração estes limites para θ e a relação entre L e θ , indicada na equação (7.10), e que se pode confrontar com a Figura 7.5, conclui-se que os valores de L são

$$L = 2R \sin \theta \tag{7.10}$$

também limitados, visto R ser constante. Da manipulação da equação (7.10) e da lei de Bragg, equação (5.7), resulta a equação (7.11), que relaciona os valores de L e R , que são especificações do instrumento,

$$n\lambda = dL/R \tag{7.11}$$

com λ e d . Devido às limitações de L , verifica-se, para um determinado cristal, que os valores de λ , para difracções de primeira ordem, estão também limitados. Daí a necessidade de se utilizarem vários cristais analíticos.

Uma vez que os raios X que abandonam a amostra formam um feixe dispersivo, para cristais planos apenas uma pequena parte do cristal cumpre simultaneamente as condições de Bragg e de reflexão

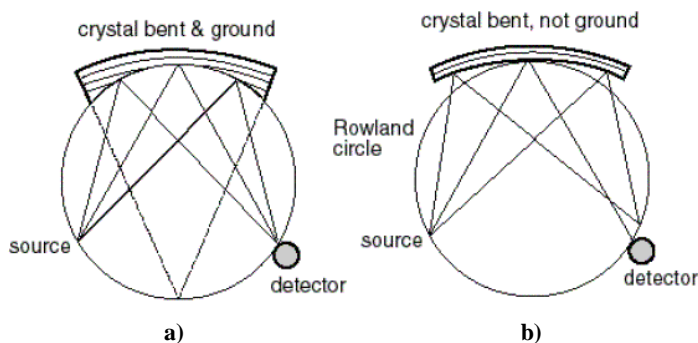


Figura 7.6 Círculo de Rowland: **a)** geometria de Johannson; **b)** geometria de Johann^[1].

especular que originam uma reflexão sobre o detector. Isto origina um sinal muito fraco para uma análise precisa. O aumento da janela do detector traduz-se numa menor discriminação de λ , o que não é viável. Assim, a superfície do cristal e os planos dos cristais têm, respectivamente, curvaturas de R , de modo a cumprir a condição de reflexão especular, e $2R$, de modo a cumprir a condição de Bragg (geometria de

Johannson), onde R é o raio de curvatura do círculo de Rowland^{[7],[11]}. Com esta geometria consegue-se focar sobre o detector todos os fotões X, com um determinado λ , que atingem o cristal analítico^[11]. Porém, para determinados cristais, é extremamente difícil conseguir simultaneamente as curvaturas acima descritas para a superfície do cristal e para os planos de Bragg. O mais frequente é encontrar cristais que apenas satisfazem a condição de Bragg (geometria de Johann). A geometria de Johann, todavia, origina aberrações geométricas, que só podem ser toleradas se as dimensões dos cristais forem pequenas relativamente ao tamanho do círculo de Rowland^[7]. O efeito das geometrias de Johannson e Johann é ilustrado na Figura 7.6.

7.3.2. Descrição da microsonda electrónica

A representação esquemática da microsonda electrónica é feita na Figura 7.7. O feixe de electrões é produzido a partir da emissão de um cátodo (filamento) de tungsténio ou LaB₆ e posteriormente acelerado a energias entre 1 kV e 50 kV^[4]. De seguida, uma vez que o feixe de electrões diverge depois de passar pelo ânodo (placa com orifício), este é focado sobre a amostra, por intermédio de orifícios de lentes electromagnéticas. As lentes que formam o primeiro conjunto designam-se por lentes condensadoras. Estas têm a função de controlar a intensidade do feixe, uma vez que a emissão a partir do filamento pode variar 1 % em 10 min, o que é uma quantidade muito elevada para uma análise. O controlo da intensidade do feixe é conseguido pela maior ou menor expansão do feixe pelas lentes condensadoras, limitando em maior ou menor grau o fluxo de electrões que atravessa o orifício subsequente. O diâmetro final do feixe é ajustado por intermédio das lentes objectivas e por um orifício final, que se situam a curta distância da amostra^{[7],[8]}. Tal como nos sistemas ópticos, associado à focagem do feixe de electrões estão sempre presentes a aberração esférica, a aberração cromática, o astigmatismo e difracção. A aberração esférica

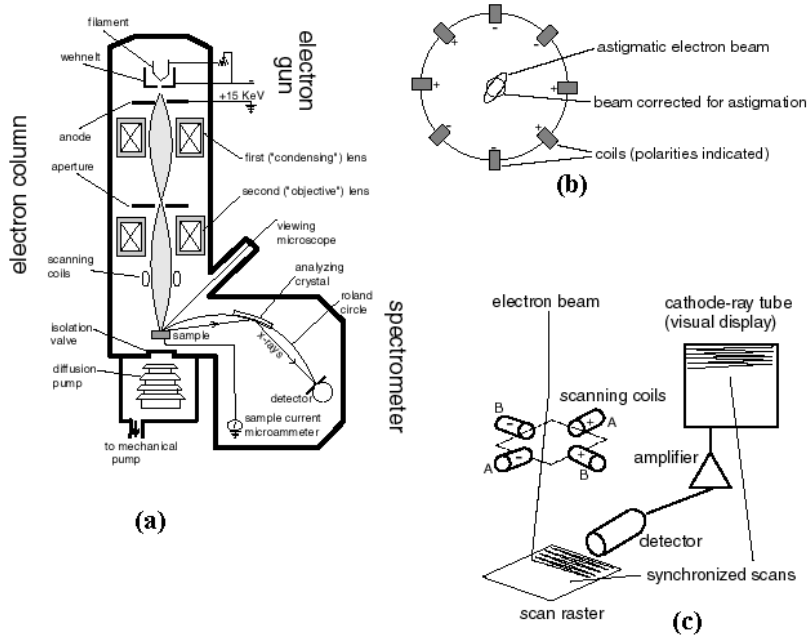


Figura 7.7 Microsonda electrónica^[8]: a) vista geral; b) bobinas correctoras de astigmatismo; c) bobinas de deflexão.

pode ser minimizada pela diminuição da abertura do orifício final, o que se traduz, porém, numa menor intensidade do feixe. A aberração cromática, por sua vez, tem origem na distribuição de energias do feixe. A utilização de canhões de electrões com filamento de LaB₆ reduz a largura da distribuição de energia do feixe de electrões para metade, quando comparada com a largura da distribuição de energia de um feixe de electrões obtido a partir de um filamento de W. O astigmatismo do feixe de electrões é provocado por sujidades que se acumulam nos

orifícios^[7], o que impõe a presença de lentes correctoras que atenuam esta aberração. Estas são constituídas por oito débéis lentes electromagnéticas dispostas em forma de círculo com polarização alternada. O feixe

astigmático pode ser então corrigido por manipulação da corrente que percorre as bobinas^[8]. Adicionalmente, a microsonda electrónica tem um conjunto de quatro bobinas dispostas de forma circular, denominadas de bobinas de deflexão, de modo a gerarem dois campos perpendiculares, o que permite fazer varrimentos com o feixe sobre a amostra. A grande aplicação destas é, porém, na aquisição de imagem^[8]. Normalmente, conseguem-se obter diâmetros de feixe que variam entre 1 nm e 100 nm^[4]. Isto permite que possam ser efectuadas análises em amostras até 1 μm^3 , o que obriga à incorporação de um microscópio óptico, de modo a que o operador possa posicionar correctamente a amostra^[3]. É, contudo, necessário um sistema de vácuo, composto por uma bomba difusora e uma bomba mecânica, que opere com pressões inferiores a 10^{-5} Torr^[6]. Os detectores são mantidos a uma pressão de cerca de 10^{-3} Torr, sendo protegidos do alto-vácuo presente na coluna electrónica, que é da ordem dos 10^{-6} Torr, por intermédio de uma janela de policarbonato ou *Mylar*^{[7],[8]}. Com o sistema de vácuo pretende-se evitar:

- a dispersão do feixe e volatilização de moléculas (que contaminam a coluna do microscópio e degradam a imagem);
- um eventual arco eléctrico entre o cátodo e o ânodo, visto as tensões aplicadas serem bastante elevadas;
- a oxidação do filamento (cátodo);
- a absorção dos raios X pela atmosfera entre a amostra e o detector^[8].

Normalmente, a microsonda tem quatro a cinco espectrómetros WDS, onde cada um destes tem pelo menos dois cristais analíticos, de modo a medir a gama de λ de interesse. Embora seja utilizado um cristal de cada vez, esta capacidade de incorporar mais do que um cristal confere uma maior flexibilidade na configuração do espectrómetro^[1]. Os cristais analíticos têm comprimentos de aproximadamente 3,5 cm^[7]. Quanto maior for o diâmetro do círculo de Rowland maior a eficiência na separação dos picos. Contudo, quanto maior for este diâmetro maior terá de ser a câmara do espectrómetro, o que normalmente acarreta uma diminuição na qualidade do vácuo. Os diâmetros do círculo de Rowland variam entre os 14 cm e os 16 cm^[8].

Na Figura 7.8, representa-se esquematicamente um espectrómetro de dispersão de energia (EDS). Os raios X são captados pelo detector de semiconductor de silício, Si(Li), sendo parte da sua energia empregue na formação de pares electrões-lacuna e a restante desperdiçada no aquecimento da rede. Assim, embora o *gap* de energia seja de apenas 1,09 eV, a energia de ionização de cada par electrão-lacuna é cerca de 3,7 eV. Contudo, esta energia é cerca de sete vezes menor do que a energia de ionização do Ar, utilizada nos contadores proporcionais, daí uma pior resolução destes detectores relativamente aos detectores de semiconductor. Embora por vezes se utilize detectores de germânio, que têm uma energia de ionização para cada par electrão-lacuna mais baixa, cerca de 2,9 eV, os detectores de Si(Li) são preferidos para radiação de baixa energia por apresentarem picos de escape de raios X menos proeminentes do que os detectores de germânio^[5]. O pequeno *gap* de energia do semiconductor origina um elevado ruído à temperatura ambiente. Um factor que aumenta o ruído à entrada do pré-amplificador é a capacidade existente na cablagem que liga o detector a este dispositivo. Assim, o pré-amplificador é colocado de modo adjacente ao detector. Para diminuir ainda mais estas fontes de ruído e prevenir a difusão dos iões Li^+ no semiconductor, detector e pré-amplificador são colocados à temperatura do azoto líquido (77 K)^{[7],[5]}. O pré-amplificador utilizado é um transistor de efeito de campo (FET), pois este tipo de pré-amplificadores tem um melhor desempenho face ao ruído^[5]. A necessidade do pré-amplificador deve-se ao sinal extremamente fraco à saída do detector. Em seguida o sinal dá entrada no amplificador, que processa os pulsos provenientes do pré-amplificador no formato adequado, para uma melhor medição dos mesmos, e uma amplificação linear com baixo ruído^{[8],[5]}. Os pulsos são finalmente transmitidos a um

analizador multicanal (MCA), onde são digitalizados e adicionados à zona de memória atribuída a pulsos com uma amplitude específica, sendo posteriormente guardados num computador.

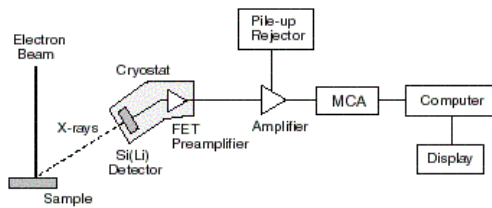


Figura 7.8 Esquema de um espectrómetro de dispersão de energia (EDS) ^[8].

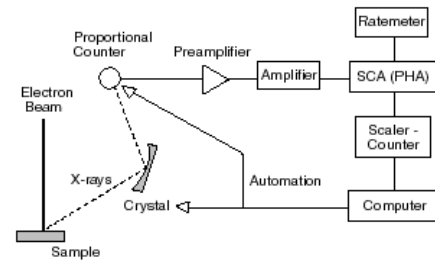


Figura 7.9 Esquema de um espectrómetro de dispersão de comprimento de onda (WDS) ^[8].

Os picos artificiais criados electronicamente devido à sobreposição de dois ou mais sinais relativos a eventos pouco espaçados no tempo (*pile-up*) podem ser, em certa medida, eliminados com um circuito de rejeição de *pile-up*. Este consiste num amplificador secundário com uma constante de tempo muito pequena, ligado em paralelo com o amplificador principal. Se forem detectados sinais, relativos a eventos, separados por intervalos de tempo inferiores ao tempo de processamento dos pulsos pelo amplificador principal, o amplificador secundário desactiva o ADC ^{[7],[5]}. Todavia, a rejeição de *pile-up* introduz tempos mortos, devido à desactivação do ADC, que têm de ser posteriormente corrigidos ^[7].

A representação esquemática do espectrómetro de dispersão de comprimento de onda (WDS) é feita na Figura 7.9. Os raios X, depois de difractados pelo cristal analítico, dão entrada no contador proporcional, de geometria cilíndrica e com uma atmosfera de 90% de Ar e 10% de CH₄, onde ionizam os átomos de Ar. O número de electrões gerados nesta ionização é proporcional à energia do fóton X que lhe dá origem. Estes electrões, sob a acção de um campo eléctrico intenso, são posteriormente acelerados em direcção ao ânodo, constituído por um fio a alta tensão ao longo do diâmetro do detector. Neste processo os electrões ionizam os átomos de Ar, originando uma avalanche de electrões secundários. O CH₄ absorve a radiação ultravioleta libertada no processo, de modo a evitar eventos induzidos por estes fótons. Este tipo de eventos é de evitar no contador proporcional porque aumentam significativamente o tempo morto. Os electrões resultantes destas ionizações originam pulsos que, depois de serem processados pelo pré-amplificador e pelo amplificador, são enviados para o analisador de monocanal (SCA). O SCA só gera um sinal lógico se os pulsos à entrada tiverem amplitudes entre os níveis superiores e inferiores de discriminação, previamente estabelecidos. Para cada ângulo de difracção, 2θ , o medidor da taxa de contagens (*Rate Meter*) permite monitorizar a aquisição do espectro enquanto os sinais lógicos gerados pelo SCA são acumulados num contador digital (*Scaler-Counter*). O contador digital permite dois modos de operação: o pré estabelecimento do tempo máximo de aquisição; e o pré estabelecimento do número máximo de contagens. Este último modo de operação tem a vantagem de especificar previamente a precisão estatística da aquisição. Muitas vezes, estes dispositivos permitem o registo independente do tempo de aquisição, o que é muito útil quando um medidor de taxa de contagens não está disponível, uma vez que os registos do tempo final de aquisição e do número total de contagens permitem conhecer a taxa de contagens final ^[5]. Depois da aquisição para um determinado ângulo de difracção, os dados do contador digital são guardados num computador. Este, em seguida, implementa as instruções do anel de controlo servo que posiciona o cristal analítico e o detector, por uma rotação do círculo de Rowland, para uma nova aquisição no ângulo de difracção seguinte. Uma vez adquiridos os

espectros, o computador recorre à base de dados para identificar cada um dos picos do espectro EDS e do espectro WDS e efectua a correcção de tempos mortos e a análise quantitativa, se tiver sido requerida.

7.3.3. Procedimento experimental

O tratamento prévio das amostras policristalinas consistiu numa montagem em resina condutora, de modo a garantir a condução dos electrões, seguida de um polimento mecânico. No polimento mecânico foram empregues papéis de várias granulometrias, feltros e pastas contendo pó de diamante, em que a pasta de diamante aplicada no polimento final tinha 1 μm de granulometria. O refinado polimento efectuado é de extrema importância, uma vez que o cálculo do espaço percorrido pelos raios X característicos dentro da amostra, x , assume uma superfície plana, assim como foi referido em 7.2, e a correcção de absorção, A_i , tem uma grande sensibilidade no valor de x .

A preparação das amostras nanocristalinas teve início com a montagem destas em resina condutora prensada quente. Posteriormente, procedeu-se a um polimento da superfície análogo àquele efectuado sobre as amostras policristalinas. Procedeu-se ainda à análise destas amostras apenas prensadas num molde, de modo a formar uma pequena pastilha. Este procedimento permite uma determinação correcta do teor de oxigénio, o que nem sempre se verifica na presença de resinas condutoras, uma vez que algumas destas resinas apresentam traços de oxigénio na sua composição.

A análise por microsonda electrónica teve lugar no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BOOTHROYD, C. B., *Microanalysis in the Electron Microscope*, Graduate lecture course, University of Cambridge, 2006.
Disponível em: <http://www.msm.cam.ac.uk/teaching/graduate/Microanalysis2002hand26.pdf>
- [2] CHATTERJEE, N., *Electron Microprobe Analysis by Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry*, Course Notes (IAP 2006: Course 12.141), MIT, Cambridge, 2006.
Disponível em: http://ocw.mit.edu/NR/rdonlyres/Earth--Atmospheric--and-Planetary-Sciences/12-141January--IAP--2006/4E890926-4174-4752-80A6-B1F57CF733A5/0/course_notes.pdf
- [3] EWING, G. W., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 5th Ed., McGraw-Hill, New York, 1985.
- [4] KELLNER, R., MERMET, J.-M., OTTO, M., WIDMER, H. M., *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [5] KNOLL, G. F., *Radiation Detection and Measurement*, 3th Ed., Wiley, New York, 2000.
- [6] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a Ed., Bookman, São Paulo, 2002.
- [7] WEIL, D., RICE, J., SHAFFER, M., DONOVAN, J., *Electron Beam Micro Analysis: Theory and Application*, Lecture Notes Geol.619, University of Oregon, 2005.
Disponível em: <http://epmalab.uoregon.edu/pdfs>
- [8] WITTKKE, J. H., *Electron Microprobe Techniques*, GLG 510 Class Notes, Northern Arizona University, 2007.
Disponível em: <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe/NewOverview.html>

CALORIMETRIA

8.1. FUNDAMENTOS

A análise por calorimetria exploratória diferencial, DSC¹², permite monitorar os efeitos de calor associados com transições de fase e reacções químicas em função da temperatura. Esta técnica de análise calorimétrica opera com pequenas quantidades de material, de modo a garantir uma distribuição uniforme de temperatura na amostra, o que é vantajoso devido ao baixo consumo de amostra. O maior benefício desta análise é, todavia, a rapidez com que faz a análise calorimétrica ao longo de uma gama de temperaturas.

A deformação plástica, a soldagem a frio e a fragmentação acontecem simultaneamente no processo de moagem, promovendo estruturas microscópicas extremamente desordenadas. Estas estruturas são metaestáveis e sofrem uma transição para uma estrutura ordenada quando aquecidas, libertando a energia acumulada. A análise DSC é muito utilizada para monitorizar a temperatura de cristalização de fases amorfas resultantes do processo de moagem. A estabilidade de um produto obtido por moagem numa determinada gama de temperaturas é também estudada com frequência por DSC^[3], que se manifesta pela inexistência de transformações e, portanto, pela ausência de picos ou degraus na curva DSC. Uma aplicação importante deste tipo de análise é no estudo de transições de fase e na construção de diagramas de fase^[5].

Basicamente, a análise DSC mede a capacidade térmica a pressão constante, C_p , da amostra. Em geral, as transformações físicas detectadas por DSC são de primeira ordem, para as quais $\Delta H = \Delta S/T \neq 0$ e $\Delta C_p = 0$, e de segunda ordem, onde se verifica $\Delta H = \Delta S/T = 0$ e $\Delta C_p \neq 0$. Assim, num gráfico $C_p(T)$, as transformações físicas de primeira e segunda ordem revelam-se sob a forma, respectivamente, de um pico ou de um degrau^{[4],[2]}. Para além das transformações físicas de primeira ordem, os picos podem ser gerados por reacções químicas. A área de cada pico fornece a variação de entalpia, ΔH , do respectivo

¹² DSC – *Differential Scanning Calorimetry*.

evento térmico. Entre as transformações físicas de primeira ordem endotérmicas encontram-se a fusão, a vaporização, a absorção e a dessorção, enquanto a cristalização e a adsorção são geralmente exotérmicas. As reacções químicas, evidentemente, podem ser endotérmicas ou exotérmicas. Reacções químicas como oxidação (quando o oxigénio se encontra presente), polimerização e reacções catalíticas são exotérmicas. Reacções químicas endotérmicas incluem redução em atmosfera gasosa, desidratação e decomposição^[5]. As transformações de segunda ordem geralmente observadas denominam-se de transições vítreas, que ocorrem em alguns materiais amorfos, em que estes se tornam menos viscosos. Este tipo de transição, quando ocorre, costuma preceder a cristalização do material, pois a menor viscosidade permite o rearranjo molecular do material^{(1),[5]}.

Uma vez escolhido o intervalo de temperaturas sob o qual se pretende analisar a amostra, escolhe-se um material de referência que seja inerte nessa gama de temperaturas e, portanto, de capacidade térmica constante. A referência é submetida a um aquecimento a pressão constante, de modo a que a taxa de variação temporal da sua temperatura, \dot{T} , seja constante no tempo. O conhecimento do valor exacto da capacidade térmica a pressão constante da referência, $C_{p,R}$, permite conhecer o aquecimento a fornecer à referência de modo a operar com a taxa de variação temporal da temperatura desejada. Derivando em ordem ao tempo a equação (8.1), obtém-se a equação (8.2), onde \dot{Q}_R é o fluxo

$$dQ = C_p dT \quad (8.1)$$

$$\dot{Q}_R = C_{p,R} \frac{dT}{dt} \quad (8.2)$$

de calor fornecido à referência. A amostra é também sujeita ao mesmo aquecimento da referência, \dot{Q}_R . Porém, como a capacidade térmica da amostra, $C_{p,A}$, é diferente de $C_{p,R}$ e a amostra sofre, eventualmente, transformações físico-químicas no intervalo de temperaturas de análise, as temperaturas da amostra e da referência serão diferentes. Assim, as temperaturas da amostra e da referência são constantemente comparadas, sendo fornecido um fluxo de calor adicional, denominado de potência diferencial^{[1],[5]}, \dot{Q} , de modo a que as temperaturas da referência e da amostra sejam em cada instante iguais à temperatura predeterminada, $T(t)$. Portanto, para anular um eventual diferencial térmico, o valor de \dot{Q} aumenta ou diminui consoante a transformação que a amostra suporta é, respectivamente, endotérmica ou exotérmica. O fluxo total de calor fornecido à amostra, \dot{Q}_A , é então dado pela equação (8.3). A capacidade térmica da amostra, $C_{p,A}$, relaciona-se então com \dot{Q}_A de modo

$$\dot{Q}_A = \dot{Q}_R + \dot{Q} \quad (8.3)$$

semelhante ao indicado pela equação (8.2). Da substituição da equação (8.2) na equação (8.3) obtém-se a equação (8.4). Obviamente, os fluxos de calor não aquecem só a amostra e a referência, mas também o forno.

$$\dot{Q} = (C_{p,A} - C_{p,R}) \frac{dT}{dt} \quad (8.4)$$

Contudo como o interesse reside apenas na potência diferencial, \dot{Q} , esses fluxos de calor são irrelevantes.

A apresentação dos resultados da análise DSC é feita de forma gráfica, com a temperatura, T , no eixo das abcissas. No eixo das ordenadas é representada potência diferencial \dot{Q} , ou, até mesmo, a capacidade térmica da amostra, $C_{p,A}$. Como $C_{p,R}$ e \dot{T} são constantes, o perfil do gráfico é o mesmo, independentemente de qual destas grandezas é representada no eixo das ordenadas. Por vezes, representa-se o

simétrico de \dot{Q} , ou seja o gráfico apresenta como positivas as manifestações dos eventos exotérmicos da amostra. Esta forma de representação dos resultados redonda apenas em gráficos com perfil simétrico.

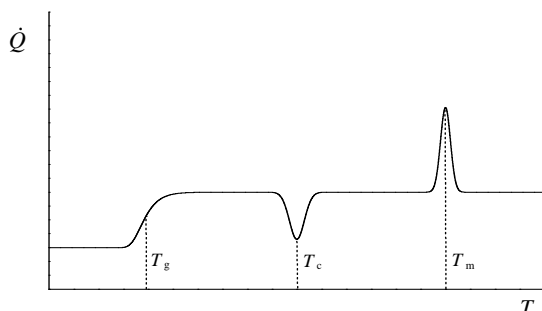


Figura 8.1 Termograma DSC ilustrativo, $\dot{Q}(T)$, onde se representa alguns tipos de transições e a respectiva temperatura de transição. As temperaturas T_g , T_c e T_m correspondem às transições vítrea, de cristalização e de fusão, respectivamente^[4].

Na Figura 8.1, mostra-se um gráfico DSC típico, cujo eixo das ordenadas assume os valores da potência diferencial.

Existem dois tipos de sistemas/métodos DSC. No método DSC de compensação de potências são utilizados dois fornos controlados individualmente, um para a referência e outro para a amostra. Este método fornece directamente o valor de \dot{Q} . Por vezes, nem se utiliza referência e, tal como a equação (8.4) indica, \dot{Q} é proporcional a $C_{p,A}$. O outro método, que foi o utilizado neste trabalho, é a DSC por fluxo de calor. Neste método, um disco metálico é

aquecido electricamente que, por sua vez, aquece a amostra e a referência. O processo tem lugar num único forno. A elevada condutividade térmica do disco metálico promove a transferência de calor entre a amostra e a referência, permitindo que se desenvolva apenas uma pequena diferença de temperatura entre estas na presença de algum evento térmico. Uma pequena diferença de temperaturas entre a referência e a amostra garante que ambas seguem um programa de temperatura a uma taxa de variação constante. A diferença entre o valor medido da temperatura da referência e a temperatura programada, que varia linearmente no tempo, estabelece o fluxo de calor a ministrar ao forno. O diferencial entre as temperaturas da referência e da amostra determina \dot{Q} por intermédio de experiências de calibração^{[5],(1)}. Este método é uma adaptação de outra técnica de análise, a análise térmica diferencial, que surgiu de modo a contornar a protecção da patente do método DSC de compensação de potências^[4].

Para obter resultados mais precisos de ΔH devem ser aplicadas taxas de aquecimento baixas. Nos picos de cristalização uma taxa de aquecimento baixa é fundamental, pois disponibiliza mais tempo para a formação e crescimento dos cristais, dando origem a picos com área maior e, conseqüentemente, valores mais precisos de ΔH ^[5].

Para além de análises com varrimento de temperatura, é também possível efectuar análises isotérmicas, sendo neste caso representado no eixo das abcissas o tempo de análise. As análises isotérmicas são muito utilizadas para determinar graus de cristalinidade máximos^[5].

8.2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

8.2.1. Equipamento

O forno onde se processa a análise, cujo esquema é apresentado na Figura 8.2, é constituído por um bloco de aquecimento, que transfere o calor à amostra e à referência por intermédio disco de constantan termoeléctrico. Este disco tem duas pequenas plataformas sobre as quais residem os cadinhos destinados à amostra e à referência. Sob estas plataformas existe um pequeno disco de chromel. Assim, cada

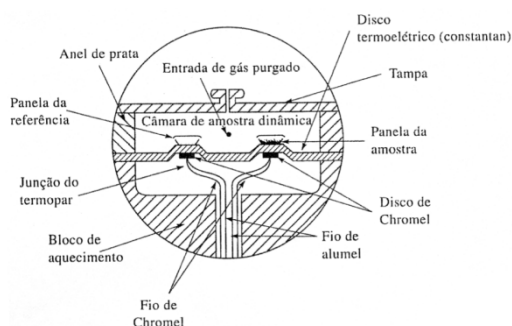


Figura 8.2 Vista esquemática de um forno de DSC a fluxo constante ^[5].

um dos conjuntos formado pela plataforma e o pequeno disco formam uma junção de termopar chromel/constantan. Portanto, o disco de constantan serve também como parte da unidade de medição de temperatura para a amostra e a referência, além de promover a transferência de calor entre estas. Embora o diferencial entre as temperaturas da referência e da amostra possa ser determinado pelo termopar chromel/constantan, a relação entre a temperatura e o sinal eléctrico gerado pela junção não é exactamente linear. Assim, para efectuar medidas exactas é necessário conhecer também as temperaturas da amostra e da referência, que permitem efectuar as correcções necessárias aos desvios da linearidade do termopar chromel/constantan. Adicionalmente, é também preciso conhecer a temperatura da referência, para que a unidade de controlo possa minimizar o erro entre esta e a temperatura programada para a evolução temporal do sistema. Deste modo, o sistema tem mais uma junção termopar por baixo da amostra e outra por baixo da referência, sendo ambas formadas por um fio de chromel e um fio de alumel ^[5],⁽¹⁾. Os sinais do termopar chromel/constantan e dos dois termopares chromel/alumel dão então entrada num computador (unidade de controlo), que determina os fluxos de calor a atribuir ao sistema e calcula a curva DSC.

8.2.2. Procedimento experimental

A análise de DSC foi efectuada para um intervalo de temperaturas desde a temperatura ambiente até $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o efeito, aplicou-se uma taxa de variação temporal de temperatura, T' , de $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. De modo a prevenir a oxidação das amostras e a subida excessiva da temperatura, na eventualidade de algum fenómeno exotérmico, as análises foram processadas sob um fluxo de árgon.

As análises DSC foram efectuadas no laboratório ICEMS da Universidade de Coimbra.

BIBLIOGRAFIA

- [1] EWING, G. W., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, 5th Ed., McGraw-Hill, New York, 1985.
- [2] FLIEßBACH, T., *Curso de Física Estatística*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2000.
- [3] LU, L., LAI, M. O., *Mechanical Alloying*, Kluwer, Boston, 1998.
- [4] NAIRN, J. A., *Polymer Characterization*, University of Utah, 2005.
Disponível em: <http://www.mse.utah.edu/~nairn/classes/mse5473/Notes/Characterization.pdf>
- [5] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a Ed., Bookman, São Paulo, 2002.

(1) http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry

TRATAMENTOS TÉRMICOS

9.1. TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS DE ENVELHECIMENTO

O envelhecimento das ligas consiste em fomentar a precipitação da fase σ , uma vez que as ligas *as-cast* (policristalinas) e as ligas obtidas por mecanosíntese (nanocristalinas) se encontravam inicialmente na fase α . Embora esta transformação possa ocorrer numa gama de temperaturas, foi escolhida a temperatura de 700°C por esta ser a temperatura em que a transformação $\alpha \rightarrow \sigma$ ocorre mais rapidamente numa liga Fe-Cr^{[2], [1]}. Esta temperatura corresponde à zona central do domínio da fase σ , como se pode constatar a partir da Figura 2.1. As amostras policristalinas necessitam de muito tempo para o processo de envelhecimento. Pelo contrário, as amostras nanocristalinas têm uma evolução muito mais rápida, uma vez que estas acumularam deslocações e junções intragranulares na moagem, o que acelera a transformação, tal como foi referido em 2.2.3. Uma vez terminado o período isotérmico de envelhecimento, que tem de ser efectuado sob vácuo para evitar a oxidação, as amostras têm de ser arrefecidas. O arrefecimento tem de ser, obviamente, também efectuado sob vácuo. As ligas policristalinas podem ser arrefecidas à temperatura ambiente enquanto as ligas nanocristalinas têm de ser arrefecidas rapidamente, devido à sua elevada reactividade, eliminando-se assim a possibilidade de estas experimentarem a transformação inversa.

9.2. TRATAMENTOS TÉRMICOS AUXILIARES (RECOZIMENTOS)

Os tratamentos térmicos auxiliares foram efectuados com o objectivo de interpretar os picos obtidos nas curvas DSC. O tempo dos recozimentos deve ser bastante curto, pois pretende-se apenas fornecer a energia de activação para que eventuais fases amorfas possam atingir estados mais estáveis.

Tal como nos tratamentos térmicos de envelhecimento, durante este processo as amostras devem ser submetidas ao vázio para prevenir a oxidação das mesmas. O elevado tempo de moagem a que as amostras foram submetidas impõe também arrefecimentos rápidos, pelos motivos supracitados. Acautela-se assim eventuais transformações de fase para além da eliminação das fases amorfas.

9.3. TÉCNICA EXPERIMENTAL

9.3.1. Equipamento

Os tratamentos foram todos efectuados no mesmo forno eléctrico. A temperatura do forno foi conduzida até à temperatura de referência por uma unidade de controlo, que garante oscilações na temperatura do forno inferiores a 0,5°C. O alto vácuo foi conseguido por intermédio de uma bomba turbomolecular, com o apoio de uma bomba rotativa.

9.3.2. Procedimento experimental

Para acautelar a oxidação das amostras, os recozimentos foram efectuados sob vázio, a uma pressão da ordem dos 10^{-7} Torr. As amostras foram dispostas em cadinhos de alumina e estes, em seguida, foram então cuidadosamente deslocados até à extremidade fechada de um tubo de quartzo. A extremidade fechada do tubo foi então colocada dentro do forno e a extremidade aberta do tubo foi apertada à tubagem do sistema de vácuo. Procedeu-se então ao vázio primário por intermédio da bomba rotativa. Uma vez estabelecido o vácuo primário, ligou-se então a bomba turbomolecular para alcançar o alto vácuo. Depois de ser atingida uma pressão da ordem dos 10^{-7} Torr, ligou-se então o forno e, após ser atingido o estado estacionário, deu-se início à contagem do tempo de recozimento. Após decorrido o tempo de recozimento, o tubo de quartzo foi então retirado de dentro do forno e as amostras foram arrefecidas dentro do tubo, também sob o alto vácuo a que estiveram submetidas durante o recozimento. Nas situações em que foi necessário um arrefecimento rápido, o tubo de quartzo foi arrefecido com hélio gasoso, principalmente a extremidade do tubo que se encontrava dentro do forno. Para o efeito, o He a uma pressão superior à atmosférica foi forçado a passar numa serpentina mergulhada em azoto líquido.

BIBLIOGRAFIA

- [1] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ* , Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1998.
- [2] JAPA, E.A., STARZYNSKI, J., DUBIEL, S. M., «Mössbauer Effect Study of a σ Phase Formation in Fe-45.5 at % Cr Alloy», *J. Phys. F: Met. Phys.*, 12, L159-L161, 1982.

RESULTADOS

10.1. ESTUDO DA FASE SIGMA EM VÁCUO

Como foi referido em 3.5, embora a amplitude de moagem tenha sido sempre estabelecida para o seu valor máximo, o seu valor descia sempre um pouco sem, no entanto, se afastar muito do máximo.

10.1.1. Evolução da composição das amostras sob moagem

A composição das amostras sofreu alterações ao longo do processo de moagem. Estas alterações na composição são devidas à contaminação da amostra pelo O_2 e pelo Fe. A comparação entre a composição da amostra de partida, $S_\sigma(0\text{ h})$, com a composição destas amostras, submetidas ao tempo de moagem indicado, é feita na Tabela 10.1. Os valores das composições apresentados na Tabela 10.1 foram determinados por microsonda electrónica. A incerteza nestas determinações varia entre 0,1 at% e 0,2 at%. A variação dos teores de Fe e O_2 nas amostras são aproximadamente lineares.

Tabela 10.1 Composição das amostras de partida e das amostras com o tempo de moagem indicado.

Amostras	Teor relativo em Fe e Cr (% at)	Teor de O (% at)	Amostras	Teor relativo em Fe e Cr (% at)	Teor de O (% at)
$S_\sigma(0\text{ h})$	$Fe_{51,8}Cr_{48,2}$	—	$S_\sigma(156\text{ h})$	$Fe_{54,2}Cr_{45,8}$	0,7
			$S_\sigma(350\text{ h})$	$Fe_{60,2}Cr_{39,8}$	1,1

10.1.2. Difraccção de raios X

Os padrões de difracção para a série de amostras $S_\sigma(t_m)$ são apresentados na Figura 10.1 e na Figura 10.2. Na Figura 10.1, o primeiro dos padrões de difracção corresponde à amostra de partida, $S_\sigma(0\text{ h})$,

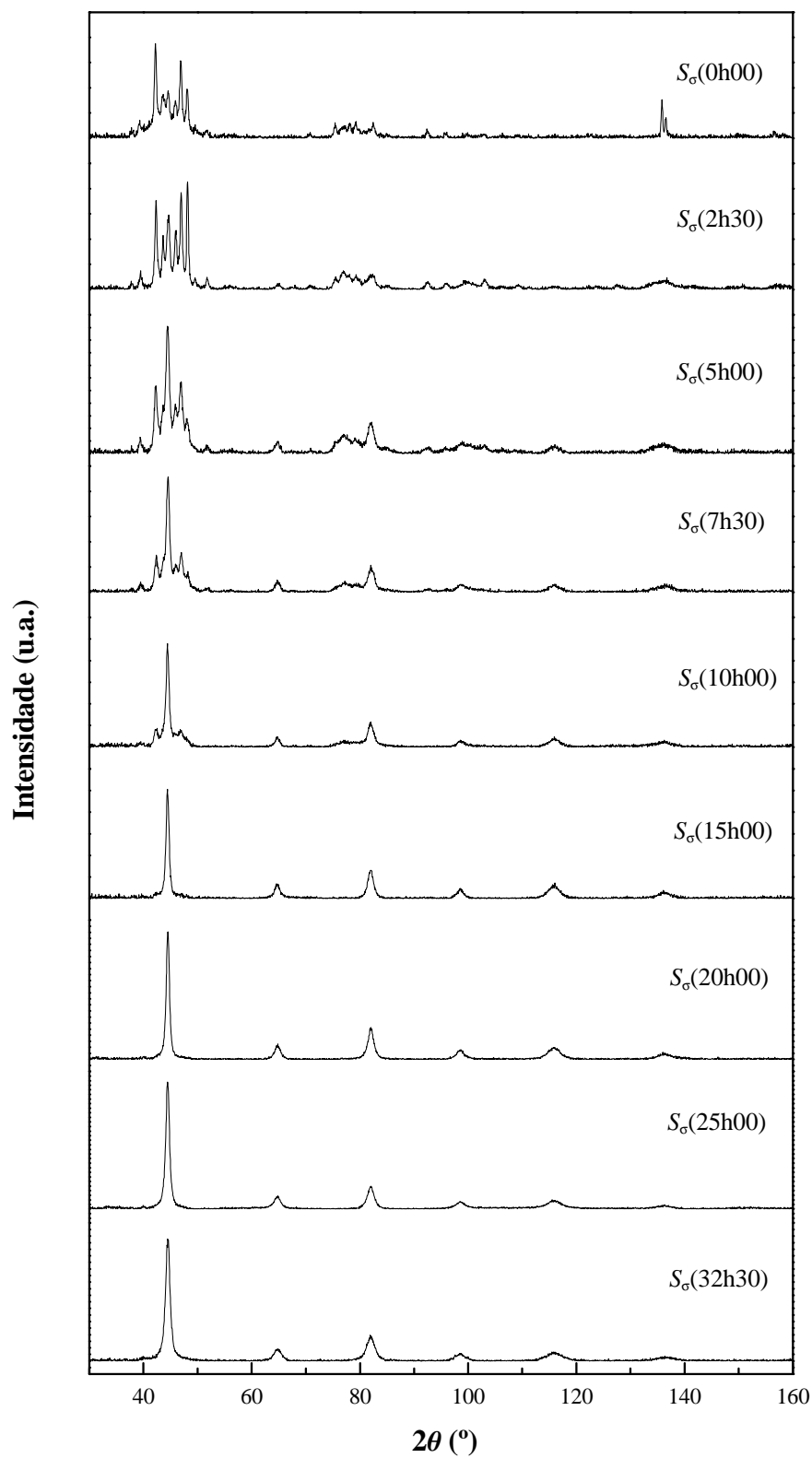


Figura 10.1 Difractogramas para a série de amostras $S_\sigma(t_m)$ entre $t_m = 0h$ e $t_m = 32h30$.

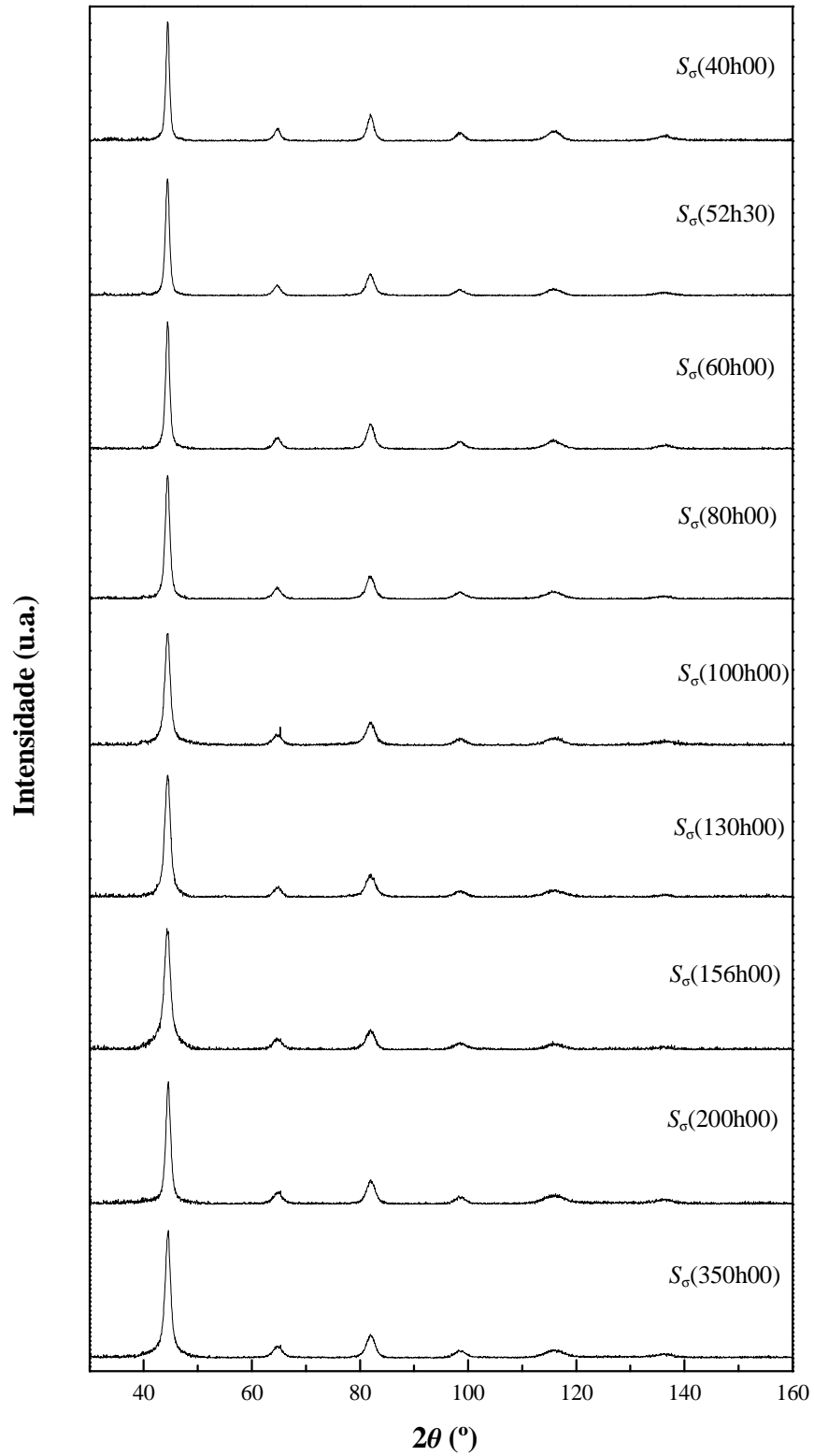


Figura 10.2 Difractogramas para a série de amostras $S_\sigma(t_m)$ entre $t_m = 40h$ e $t_m = 350h$.

i.e., a amostra tal como recozida a vácuo e a 700°C durante 100 h e, por conseguinte, na fase σ . Pela comparação da localização dos picos dos padrões de difracção da amostra de partida na Figura 10.1, $S_{\sigma}(0\text{ h})$, com os valores de 2θ dos picos característicos da fase σ , apresentados na Tabela 10.2, conclui-se

Tabela 10.2 Valores tabelados de d_{hkl} e ângulos de difracção, 2θ , correspondentes para as fases α e σ da liga FeCr.

Fase α		Fase σ									
$d_{hkl}/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$	$d_{hkl}/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$	$d_{hkl}/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$	$d_{hkl}/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$	$d_{hkl}/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$	$d_{hkl}/\text{Å}$	$2\theta/^\circ$
2,035	44,52	2,261	39,871	1,755	52,115	1,236	77,177	1,004	100,322	0,821	139,769
1,438	64,84	2,128	42,480	1,664	55,200	1,224	78,076	0,991	102,141	0,817	141,330
1,1743	82,07	2,063	43,887	1,638	56,153	1,209	79,234	0,983	103,303	0,813	142,970
1,1017	88,81	2,015	44,988	1,611	57,180	1,199	80,027	0,962	106,523	0,801	148,496
0,9095	115,91	1,964	46,223	1,390	67,369	1,186	81,086	0,934	111,257	0,797	150,604
0,8302	136,43	1,928	47,138	1,327	71,035	1,177	81,837	0,881	122,102	0,787	156,796
—	—	1,877	48,500	1,258	75,587	1,169	82,519	0,840	133,202	0,785	158,264
—	—	1,830	49,829	1,244	76,590	1,138	85,287	0,829	136,851	0,779	163,481

que $S_{\sigma}(0\text{ h})$ se encontra, efectivamente, na fase σ . A partir da Figura 10.1, observa-se uma evidente evolução dos padrões de difracção com o tempo de moagem, sendo a intensidade dos picos característicos da fase σ gradualmente atenuada. Os picos da fase σ dão então lugar aos picos distintivos da fase α , facto que pode também ser confirmado a partir da Tabela 10.2. O picos da fase α ganham então uma preponderância cada vez maior para tempos de moagem mais elevados. Isto denuncia uma mudança da fase σ para a fase α para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ quando submetida à moagem. Os vestígios da fase σ nos difractogramas da Figura 10.1 desvanecem para tempos de moagem próximos de $t_m = 15\text{ h}$, o que indica que para tempos de moagem superiores as cristalites da amostra $S_{\sigma}(t_m)$ se encontram praticamente todas na fase α . Tempos de moagem superiores, entre $t_m = 15\text{ h}$ e $t_m = 350\text{ h}$, como se pode observar na Figura 10.1 e na Figura 10.2, induzem apenas um alargamento dos picos correspondentes à estrutura cúbica de corpo centrado da fase α da amostra $S_{\sigma}(t_m)$, devido à redução do tamanho médio das cristalites, D , e ao aumento da taxa de deformações, ε . Para a amostra $S_{\sigma}(156\text{ h})$, os valores conseguidos para estas quantidades foram $D = 6\text{ nm}$ e $\varepsilon = 1\%$. Contudo, os valores obtidos para estas quantidades relativos às várias amostras $S_{\sigma}(t_m)$ manifestam flutuações significativas, o que levanta sérias suspeitas relativamente à precisão dos valores obtidos para D e ε . Este assunto posteriormente discutido em 10.1.6.

10.1.3. Espectroscopia de Mössbauer

A monitorização da série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ por espectroscopia de Mössbauer é apresentada da Figura 10.3 à Figura 10.5. Para além dos espectros de Mössbauer adquiridos experimentalmente, à temperatura ambiente, apresentam-se também espectro global ajustado e os espectros ajustados para as componentes magnética e paramagnética, sendo o espectro global ajustado dado pela soma destas duas componentes. As correspondentes distribuições do campo hiperfino, $P(B_{\text{hf}})$, são também expostas nas mesmas figuras. O espectro de Mössbauer da fase σ , que é paramagnética à temperatura ambiente, dá a ausência da correspondente distribuição do campo hiperfino, consiste apenas numa linha larga na zona central do espectro com $\langle IS \rangle_p = (-0,2175 \pm 0,0014)\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Com o aumento do tempo de moagem, verifica-se, todavia, um aumento da componente magnética nos espectros de Mössbauer, podendo observar-se o desdobramento da linha central do espectro para $t_m = 20\text{ h}$. O aumento do subespectro magnético deve-se ao desenvolvimento da fase α que é magnética. Esta transformação da fase σ para a fase α foi também observada por difracção de raios X. Os perfis das distribuições do campo hiperfino

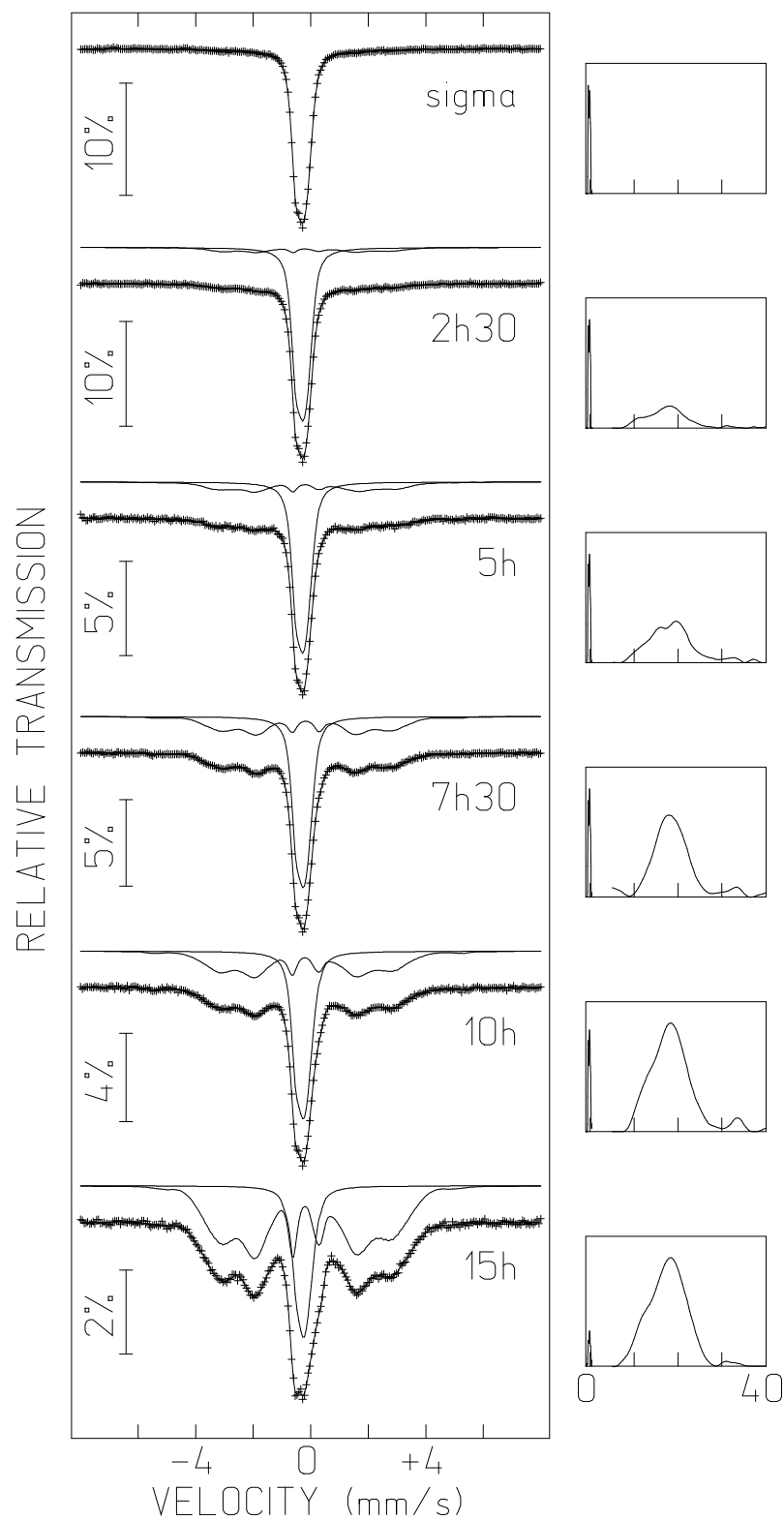


Figura 10.3 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ entre $t_m = 0\text{h}$ e $t_m = 15\text{h}$.

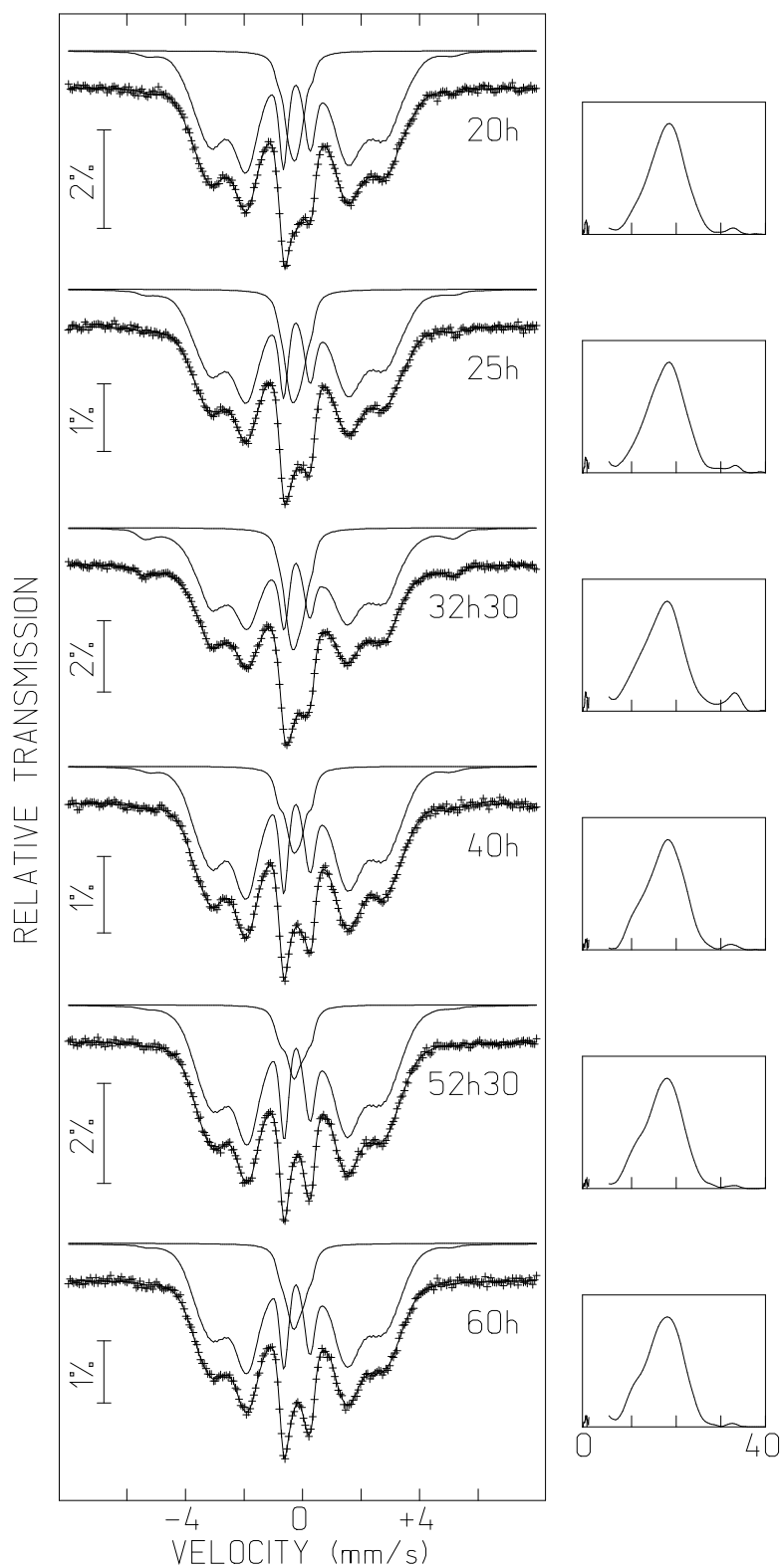


Figura 10.4 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ entre $t_m = 20\text{h}$ e $t_m = 60\text{h}$.

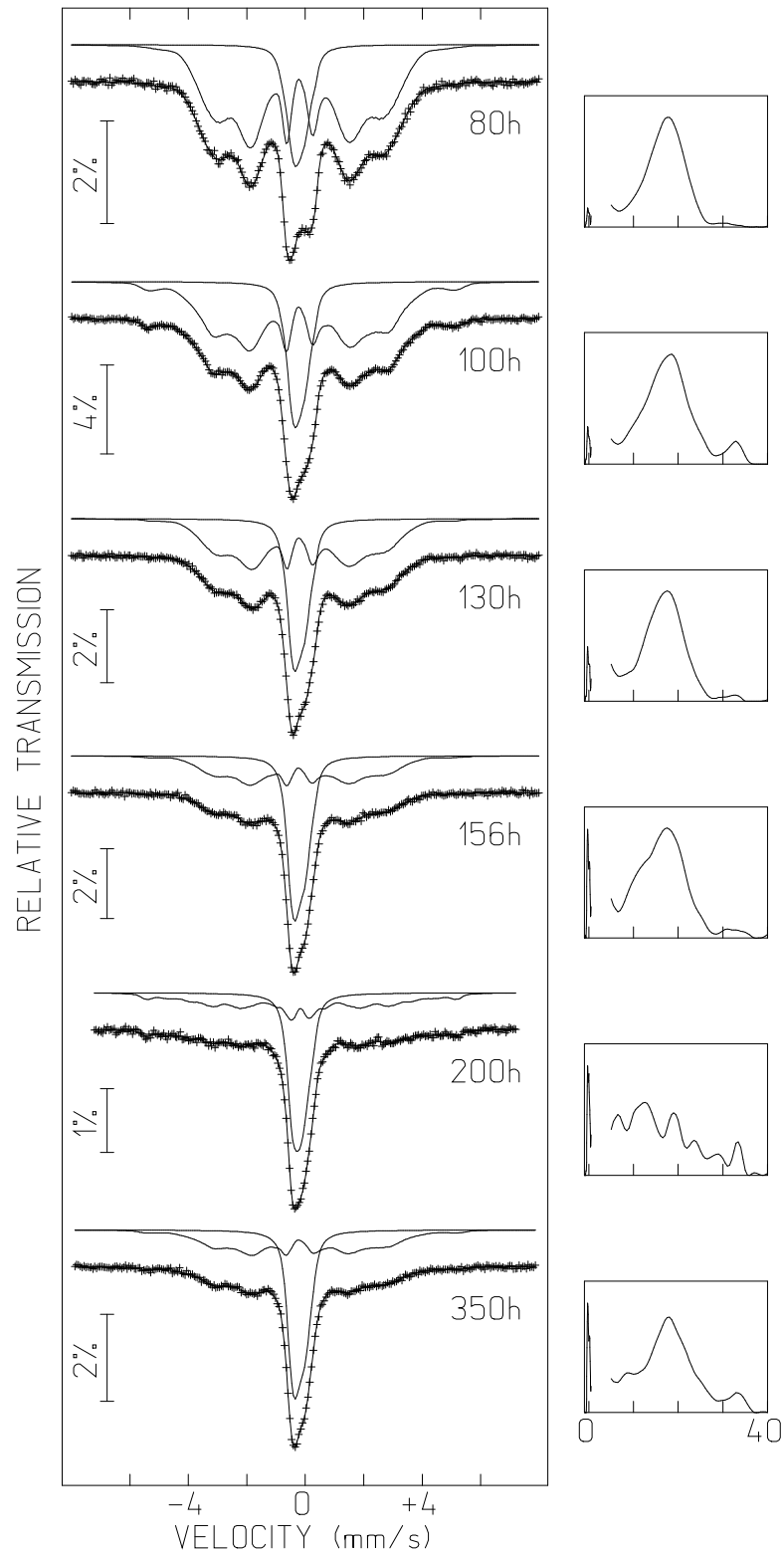


Figura 10.5 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\sigma}(t_m)$ entre $t_m = 80\text{h}$ e $t_m = 350\text{h}$.

evoluem em conformidade com os espectros de Mössbauer para tempos de moagem progressivamente mais elevados. Porém, como estas distribuições são multimodais torna-se complicado seguir o desenvolvimento das amostras a partir dos perfis destas distribuições. Assim, à excepção de algum pormenor

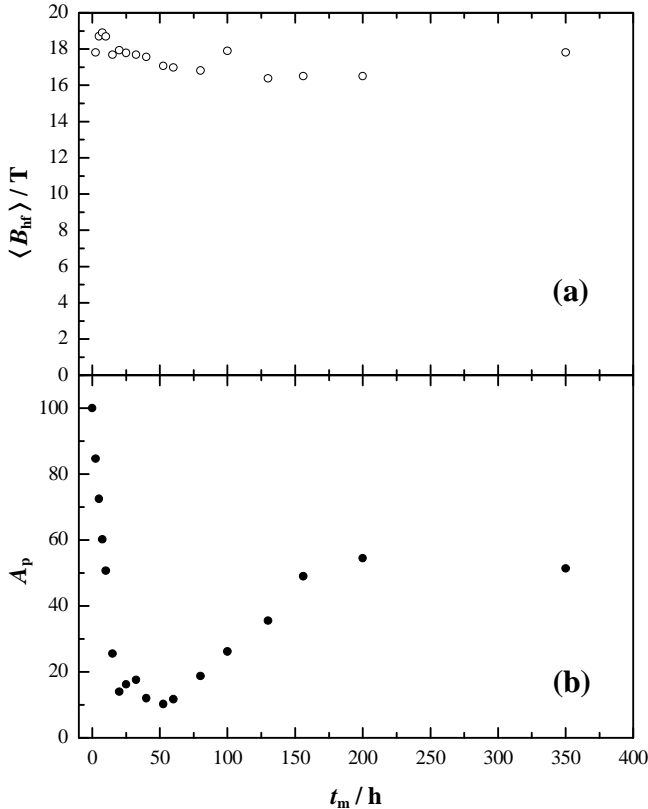


Figura 10.6 Evolução da série de amostras $S_\sigma(t_m)$: **a)** campo hiperfino médio, $\langle B_{hf} \rangle(t_m)$; **b)** área paramagnética, $A_p(t_m)$.

em particular, recorre-se apenas aos seus valores médios para extrair informação. Outro parâmetro que se mostrou bastante prático no acompanhamento da evolução das amostras é a área paramagnética, A_p . Os valores de $A_p(t_m)$ e $\langle B_{hf} \rangle(t_m)$ são apresentados na Figura 10.6. A partir desta figura e da Figura 10.4, verifica-se que o subspectro magnético atinge um desenvolvimento máximo para $t_m = 52\text{h}30$. Embora a monitorização a partir dos difractogramas da série de amostras $S_\sigma(t_m)$, apresentados na Figura 10.1, pareçam dar a transformação $\sigma \rightarrow \alpha$ como completa por volta das 15 h de moagem, os espectros de Mössbauer indicam que esta transformação se alonga até às 52h30 de moagem. Por outro lado, a componente paramagnética nos espectros de Mössbauer nunca se anula, facto que à partida seria de esperar com a extinção da fase σ . Adicionalmente, a Figura 10.4 e a Figura 10.6 mostram que para $t_m > 52\text{h}30$ se verifica uma expansão dos subspectros paramagnéticos com o tempo de moagem. Porém, os difractogramas da Figura 10.2 mostram os apenas os picos particulares da estrutura cúbica de corpo centrado da fase α , o que significa que não se está na presença da transformação $\alpha \rightarrow \sigma$. Uma vez que o subspectro paramagnético é quantificado pela área paramagnética, a análise da Figura 10.6.b) esclarece melhor este desenvolvimento. A partir desta figura, é então possível diferenciar quatro regiões distintas no gráfico de $A_p(t_m)$. Nas primeiras 15 h de moagem, A_p decresce desde os 100 % até cerca de 25 %, a uma velocidade de $-4,9 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. No período seguinte, com a duração de aproximadamente 35 h, a área paramagnética continua a diminuir à velocidade de $-0,3 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, atingindo o seu valor mínimo, cerca de 10 %, às 52 h 30. A área paramagnética inicia então um período de crescimento, a uma velocidade de $0,4 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, que culmina, às 156 h, num valor que ronda os 50 %. O último período é um patamar onde A_p assume o valor aproximadamente constante de 50 % e que se estende até ao tempo final de moagem, indicando uma estagnação da transformação em curso. O valor médio do campo hiperfino, $\langle B_{hf} \rangle$, mantém-se entre os 16 T e os 19 T. Ignorando o *outlier* $\langle B_{hf} \rangle(100 \text{ h})$, apura-se, porém, uma tendência de descida na etapa inicial da moagem e uma ligeira tendência de subida na fase final.

Os parâmetros obtidos por espectroscopia de Mössbauer que caracterizam as amostras $S_\sigma(156 \text{ h})$

e $S_{\sigma}(350 \text{ h})$ são apresentados na Tabela 10.3. Nesta tabela, apresentam-se também o valor médio do campo hiperfino estimado a partir da correlação indicada na equação (4.116) e da composição da amostra indicada na Tabela 10.1, $\langle B_{\text{hf}} \rangle_{\text{calc}}$, e a diferença entre esta estimativa e o valor obtido por espectroscopia de Mössbauer para esta grandeza, $\Delta_{(B)} = \langle B_{\text{hf}} \rangle_{\text{calc}} - \langle B_{\text{hf}} \rangle$.

Tabela 10.3 Caracterização por espectroscopia de Mössbauer das amostras $S_{\sigma}(156 \text{ h})$ e $S_{\sigma}(350 \text{ h})$.

Amostras	A_P	$\langle IS \rangle_P / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\langle IS \rangle_F / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle_{\text{calc}} / \text{T}$	$\Delta_{(B)} / \text{T}$
$S_{\sigma}(156 \text{ h})$	49,0 %	$-0,128 \pm 0,002$	$-0,11 \pm 0,03$	$16,5 \pm 0,2$	19,0	2,5
$S_{\sigma}(350 \text{ h})$	51,4 %	$-0,1045 \pm 0,0016$	$-0,07 \pm 0,04$	$17,8 \pm 0,2$	20,9	3,1

10.1.4. Transformações nas amostras após o recozimento

Os resultados da análise DSC para a amostra com 156 h de moagem são expostos na Figura 10.7. Da análise DSC resultam dois picos exotérmicos a cerca de 600°C e 680°C. Na moagem de alta energia

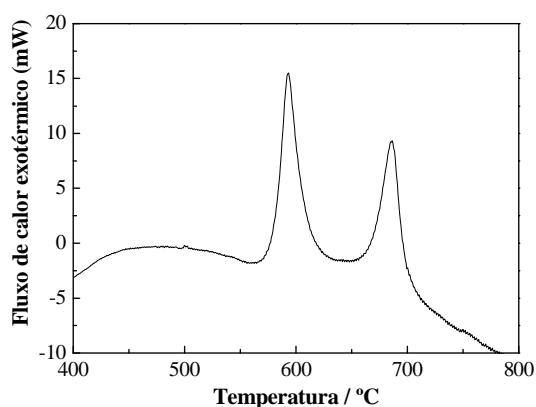


Figura 10.7 Termograma obtido por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para a amostra $S_{\sigma}(156 \text{ h})$.

numa atmosfera de árgon de ligas $\sigma\text{-FeCr}$ a análise DSC forneceu resultados idênticos, que foram interpretados como sendo devido à cristalização de uma fase amorfa em dois passos [6], [8]. Estas hipóteses, porém, têm de ser sustentadas por análises posteriores. Tal como previamente [6], [8], procedeu-se a um recozimento a vácuo da amostra a 600°C durante 6 min, seguido de outro recozimento a vácuo e a 680°C também durante 6 min. Após cada um destes recozimentos as amostras foram analisadas por difracção de raios X e por espectroscopia de Mössbauer, sendo os resultados destas análises apresentados, respectivamente, na Figura 10.8 e na Figura 10.9.

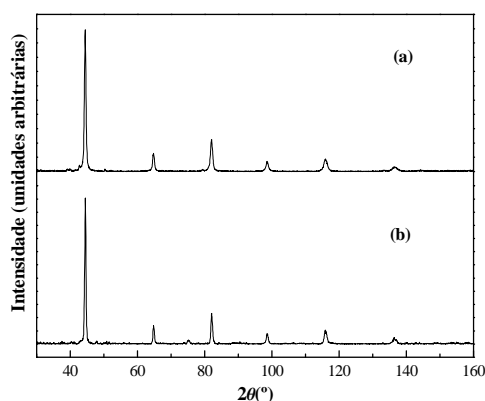


Figura 10.8 Padrões de difracção de raios X da amostra $S_{\sigma}(156 \text{ h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: **a)** a 600°C durante 6 min; **b)** a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C.

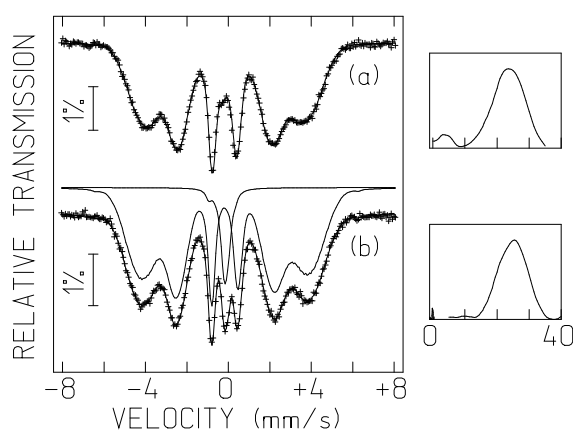


Figura 10.9 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe , adquiridos à temperatura ambiente, da amostra $S_{\sigma}(156 \text{ h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: **a)** a 600°C durante 6 min; **b)** a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C.

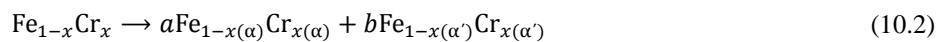
Os difractogramas relativos a cada um dos recozimentos mostram apenas os padrões de difracção da estrutura cúbica de corpo centrado, característicos da fase α . Os picos de difracção, no entanto, tornaram-se mais bem definidos relativamente aos picos dos padrões de difracção das amostras com longos tempos de moagem, indicando um aumento do comprimento coerência, após cada um dos recozimentos.

O espectro de Mössbauer após o primeiro recozimento, exposto na Figura 10.9 a), mostra uma ausência quase completa do pico paramagnético na zona central do espectro. O grosso da distribuição do campo hiperfino correspondente deslocou-se para valores mais elevados de campo. Para baixos valores de campo, todavia, a $P(B_{\text{hf}})$ apresenta ainda um pequeno pico. Os valores médios dos parâmetros hiperfinos obtidos são $\langle B_{\text{hf}} \rangle = (22,02 \pm 0,05) \text{ T}$ e $\langle IS \rangle_{\text{F}} = (-0,09 \pm 0,02) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. O espectro de Mössbauer para o recozimento a 680°C , apresentado na Figura 10.9 b), ostenta um pico paramagnético bem definido na zona central do espectro. Este pico paramagnético não pode ser atribuído à formação da fase σ , pois nesse caso esta teria de se manifestar nos padrões de difracção apresentados na Figura 10.8 b). A observação do gráfico de $P(B_{\text{hf}})$ mostra que esta se deslocou mais ainda para valores mais elevados de campo, consistindo, essencialmente, num pico de aspecto Gaussiano. Os valores médios obtidos para os parâmetros hiperfinos após o ajuste do espectro da Figura 10.9 b) foram, $\langle IS \rangle_{\text{F}} = (-0,08 \pm 0,03) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $\langle IS \rangle_{\text{P}} = (-0,087 \pm 0,010) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ e $\langle B_{\text{hf}} \rangle = (24,51 \pm 0,10) \text{ T}$.

Tal como foi indicado pela equação (4.116), é possível estimar o teor de Cr da amostra, x , a partir do campo hiperfino. A partir desta equação e da incerteza na estimativa de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$, a incerteza do teor de Cr, σ_x , pode ser determinado pela equação (10.1), sendo $d\langle B_{\text{hf}} \rangle/dx$ determinado pela equação (4.116).

$$\sigma_x = \sigma(\langle B_{\text{hf}} \rangle) \cdot \left| \frac{d\langle B_{\text{hf}} \rangle}{dx} \right|^{-1} \quad (10.1)$$

Os teores de Cr então obtidos pela correlação $\langle B_{\text{hf}} \rangle(x)$ depois do primeiro e do segundo recozimento são então $(34,44 \pm 0,16) \text{ at\%}$ e $(28,7 \pm 0,3) \text{ at\%}$, respectivamente. Os valores obtidos para o teor de Cr após cada um dos recozimentos são muito baixos comparativamente à composição determinada pela microsonda electrónica para a amostra $S_\sigma(156 \text{ h})$ tal como moída, cujo valor é indicado na Tabela 10.1. Como se verá em 10.1.6, os valores obtidos para a composição da amostra depois do segundo recozimento em conjunto com as particularidades dos espectros de Mössbauer e a ausência de uma manifestação da fase σ nos padrões de difracção permitiram concluir que teve lugar uma separação de fases por decomposição spinodal. Nesta separação de fase desenvolveu-se uma fase rica em Fe, α , e uma fase rica em Cr, α' , tal como é indicado na equação (10.2)^[10]. Nesta equação, a e b são as proporções^[9] ou fracções ponderais^[16] de cada uma das fases, que estão relacionadas pela equação (10.3).



$$a + b = 1 \quad (10.3)$$

Uma vez que a composição da fase rica em Fe, $x(\alpha)$, é conhecida, a composição da fase rica em Cr, $x(\alpha')$, pode ser determinada a partir da composição da amostra tal como moída, x , da composição da fase rica em Fe, $x(\alpha)$, e da fracção do número de átomos de ^{57}Fe na fase paramagnética, ϕ_{P} , definida na equação (4.124). Tendo em consideração que o número total de átomos de um elemento genérico, $E = \text{Fe, Cr}$, é dado pela equação (10.4), onde N_E e N_E^k são, respectivamente, o número de átomos do elemento na amostra

$$N_E^{\text{P}} + N_E^{\text{F}} = N_E, \quad E = \text{Fe, Cr} \quad (10.4)$$

tal como moída e na fase k da amostra recozida, $k = P, F$, é possível determinar o número de átomos de Fe e Cr em cada uma das fases como se indica na sequência de cálculo da equação (10.5) à equação (10.8).

$$N_{\text{Fe}}^{\text{F}} = (1 - \phi_{\text{P}})N_{\text{Fe}} \quad (10.5)$$

$$N_{\text{Cr}}^{\text{F}} = \frac{x(\alpha)}{1 - x(\alpha)} N_{\text{Fe}}^{\text{F}} = \frac{x(\alpha)}{1 - x(\alpha)} (1 - \phi_{\text{P}})N_{\text{Fe}} \quad (10.6)$$

$$N_{\text{Fe}}^{\text{P}} = \phi_{\text{P}}N_{\text{Fe}} \quad (10.7)$$

$$N_{\text{Cr}}^{\text{P}} = N_{\text{Cr}} - N_{\text{Cr}}^{\text{F}} = \left[\frac{x}{1 - x} - \frac{x(\alpha)}{1 - x(\alpha)} (1 - \phi_{\text{P}}) \right] N_{\text{Fe}} \quad (10.8)$$

Tendo agora em conta a definição de $x(\alpha')$, pela substituição das equações (10.7) e (10.8) e a partir da aproximação indicada pela equação (4.127), $\phi_{\text{P}} \cong A_{\text{P}}$ e $\sigma_{\phi_{\text{P}}} \cong 0,06A_{\text{P}}$, resulta a equação (10.9), que permite

$$x(\alpha') = 1 - \frac{N_{\text{Fe}}^{\text{P}}}{N_{\text{Fe}}^{\text{P}} + N_{\text{Cr}}^{\text{P}}} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{x}{(1-x)} \frac{1}{\phi_{\text{P}}} - \frac{x(\alpha)}{1-x(\alpha)} \frac{(1-\phi_{\text{P}})}{\phi_{\text{P}}}} \quad (10.9)$$

o cálculo de $x(\alpha')$. A incerteza na estimativa de $x(\alpha')$, $\sigma_{x(\alpha')}$, é determinada aplicando a propagação do erros à equação (10.9), de onde resulta a equação (10.10). Os cálculos acima indicados permitem estimar a

$$\sigma_{x(\alpha')} = \frac{[1 - x(\alpha')]^2}{\phi_{\text{P}}} \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{(1-x)^4} + (1 - \phi_{\text{P}})^2 \frac{\sigma_{x(\alpha)}^2}{[1 - x(\alpha)]^4} + \left[\frac{x}{(1-x)} - \frac{x(\alpha)}{1-x(\alpha)} \right]^2 \left(\frac{\sigma_{\phi_{\text{P}}}}{\phi_{\text{P}}} \right)^2} \quad (10.10)$$

composição da fase rica em Cr em $(84,8 \pm 0,8)$ at%.

A partir da equação (4.126) pode estabelecer-se, por exemplo, um balanço ao número de átomos de Cr em função do número total de átomos na amostra^[9], $N = N_{\text{Cr}} + N_{\text{Fe}}$, tal como é indicado na equação (10.11). Em conformidade com a equação (10.4), verifica-se que o número total de átomos de Cr na

$$Nx = aNx(\alpha) + bNx(\alpha') \quad (10.11)$$

amostra, o número de átomos de Cr na fase rica em Fe (ferromagnética) e o número de átomos de Cr na fase rica em Cr (paramagnética) são dados, respectivamente, por $N_{\text{Cr}} = Nx$, $N_{\text{Cr}}^{\text{F}} = aNx(\alpha)$ e $N_{\text{Cr}}^{\text{P}} = aNx(\alpha')$. Resolvendo o sistema de equações formado pelo balanço indicado pela equação (10.11) e pela equação (10.3) determina-se, por exemplo, a proporção da fase rica em Fe, a , indicada na equação (10.12).

$$a = \frac{x(\alpha') - x}{x(\alpha') - x(\alpha)} \quad (10.12)$$

A incerteza de a , σ_a , determinada a partir da propagação dos erros, é indicada pela equação (10.13). O valor

$$\sigma_a = a \sqrt{\left[\frac{1}{x(\alpha') - x} - \frac{1}{x(\alpha') - x(\alpha)} \right]^2 \sigma_{x(\alpha')}^2 + \frac{\sigma_x^2}{[x(\alpha') - x]^2} + \frac{\sigma_{x(\alpha)}^2}{[x(\alpha') - x(\alpha)]^2}} \quad (10.13)$$

obtido para a proporção da fase rica em Fe foi $(69,4 \pm 0,6)$ at%.

A Tabela 10.4 resume os resultados obtidos após o recozimento a 680°C durante 6 min.

Tabela 10.4 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer após o recozimento a 680°C da amostra $S_\sigma(156\text{ h})$ para as fases ferromagnética ($k = F$) e paramagnética ($k = P$) e valores das composições e proporções determinados a partir destes parâmetros.

Fase k	Parâmetros obtidos por espectroscopia de Mössbauer			Caracterização material das fases	
	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / \text{T}$	A_k	$\langle IS \rangle_k / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Proporção / at%	Composição / at%
F	$24,51 \pm 0,10$	91,4 %	$-0,08 \pm 0,03$	$69,4 \pm 0,6$	$\text{Fe}_{71,4(3)}\text{Cr}_{28,6(3)}$
P	—	8,6 %	$-0,087 \pm 0,010$	$30,6 \pm 0,6$	$\text{Fe}_{15,2(8)}\text{Cr}_{84,8(8)}$

10.1.5. Magnetização

As curvas obtidas para a determinação da magnetização de saturação são expostas na Figura 10.10. Pelo ajuste das curvas apresentadas nesta figura pela equação (6.4), resultam os valores da magnetização de saturação para a série de amostras $S_\sigma(t_m)$, cuja representação gráfica é feita na Figura 10.11. Os pontos

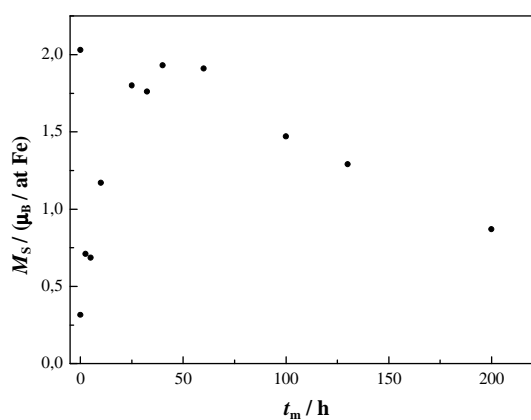
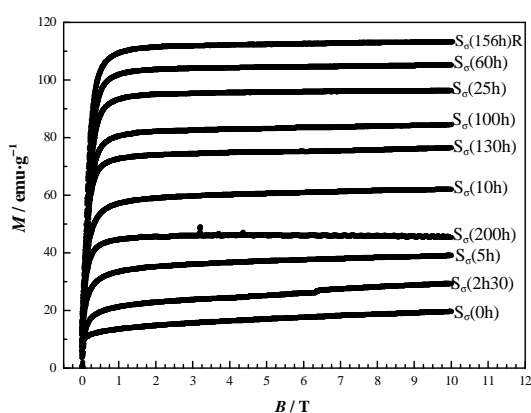


Figura 10.10 Resultados obtidos para as medidas de magnetização para as amostras indicadas. A amostra $S_\sigma(156\text{ h})\text{R}$ refere-se à amostra $S_\sigma(156\text{ h})$ recozida a 600°C.

Figura 10.11 Resultados obtidos para as medidas de magnetização de saturação da série de amostras $S_\sigma(t_m)$.

experimentais têm incertezas muito baixas, sendo os piores casos para as amostras $S_\sigma(2\text{ h}30)$ e $S_\sigma(200\text{ h})$, com coeficientes de variação de 0,78 % e 0,42 %, respectivamente. As restantes amostras apresentam coeficientes de variação iguais ou inferiores a 0,20 %.

10.1.6. Discussão

Tal como BAKKER *et al.*^{[1], [18], [17]} puderam verificar, na análise efectuada aos padrões de difracção apurou-se apenas a transformação $\sigma \rightarrow \alpha$, o que só por si indica que a moagem de alta energia tem a capacidade de armazenar energia nos compostos intermetálicos^[18], nos quais se inclui a fase σ . Os espectros de Mössbauer corroboram esta transformação. Porém, mostram também, e em particular a área paramagnética, que esta transformação se estende até às 52h30 e não apenas até às 15h. O desenvolvimento de A_P a partir de $t_m = 52\text{ h}30$ e a ausência de manifestações da fase σ nos padrões de difracção acusam o desenvolvimento de uma nova fase paramagnética. Esta fase paramagnética não pode ter origem na nucleação e crescimento da fase σ , pois durante o seu desenvolvimento os difractogramas não exibem os picos distintivos da fase σ . Por outro lado, como se pode aferir pela Tabela 10.3, os valores obtidos para $\langle IS \rangle_P$ quando esta fase paramagnética está bastante desenvolvida, são cerca de metade do

desvio isomérico que caracteriza a fase σ da amostra de partida, $\langle IS \rangle_P = (-0,2175 \pm 0,0014) \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, embora a composição das amostras processadas em causa seja algo diferente, como se observar a partir da Tabela 10.1. Existem então três fenómenos que podem originar esta fase paramagnética, nomeadamente, superparamagnetismo, decomposição spinodal e a formação de uma fase amorfa.

As partículas superparamagnéticas abandonam o estado superparamagnético à temperatura de bloqueio, T_B , tornando-se ferromagnéticas abaixo desta temperatura. Todavia, como numa amostra real existe uma distribuição de tamanhos, T_B não é um valor bem definido para a amostra, embora o possa ser para cada partícula em particular. Assim, para materiais que manifestam superparamagnetismo, os espectros de Mössbauer adquiridos a baixa temperatura exibem simultaneamente uma componente paramagnética e uma componente ferromagnética ao longo de um intervalo de temperatura bastante alargado^[11]. Para analisar a possibilidade de as partículas exibirem superparamagnetismo, procedeu-se à aquisição de um espectro de Mössbauer a baixa temperatura, mais precisamente a 30 K. Os espectros de Mössbauer da amostra $S_\sigma(200 \text{ h})$ à temperatura ambiente e a 30 K são apresentados na Figura 10.12, onde se pode observar que ambos os espectros exibem um pico central paramagnético. Como o espectro de Mössbauer a baixa temperatura não desdobra de modo a evidenciar um carácter ferromagnético, a hipótese de superparamagnetismo pode ser posta de parte. Mais uma vez, é aqui também excluída a possibilidade do pico paramagnético corresponder à fase σ . Como a temperatura de Curie da fase σ é 77 K,

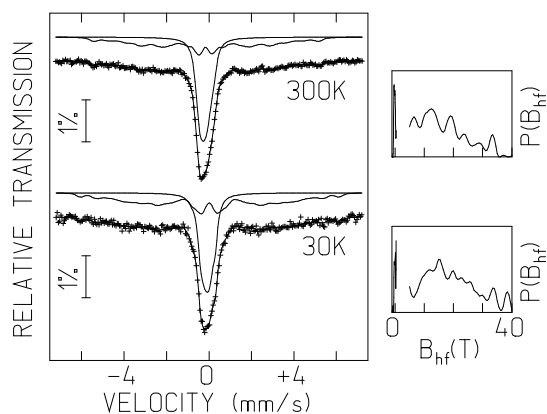


Figura 10.12 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe da amostra $S_\sigma(200 \text{ h})$, adquiridos à temperatura ambiente e a 30 K.

a eventual presença desta fase na amostra deveria manifestar-se no espectro de Mössbauer a 30 K, evidenciando um carácter ferromagnético. Os valores obtidos por espectroscopia de Mössbauer para a amostra $S_\sigma(200 \text{ h})$ às temperaturas acima mencionadas são indicados na Tabela 10.5.

Tabela 10.5 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer da amostra $S_\sigma(200 \text{ h})$ para as temperaturas de 30 K e 300 K.

T/K	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / T$	A_P	$\langle IS \rangle_P / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
30	19,4	46,2 %	0,021
300	16,5	54,5 %	-0,096

Uma decomposição spinodal no sistema Fe-Cr origina uma fase α rica em Fe e uma fase α' rica em Cr, como foi referido em 10.1.4 e traduzido pela equação (10.2). Com a difracção de raios X não é possível fazer a distinção entre estas duas fases pelos motivos abaixo apontados:

- a fase α das ligas Fe-Cr iniciais domina e, por isso, as intensidades relativas dos picos das novas fases é muito menor;
- as três fases têm a mesma estrutura e parâmetros de rede muito semelhantes, uma vez que $a(\alpha\text{-Fe}) = 2,8664 \text{ \AA}^{[15]}$, $a(\alpha\text{-Cr}) = 2,884 \text{ \AA}^{[15]}$ e $a(\alpha\text{-FeCr}) = (2,8760 \pm 0,0001) \text{ \AA}^{[13]}$, o que origina picos sobrepostos para as três fases^[32];
- os picos referentes a cada uma das novas fases ladeiam o pico da fase α das ligas Fe-Cr iniciais de um modo quase simétrico, tornando difícil de detectar deformações nos picos do difractograma;

A fase rica em Fe, contudo deveria manifestar-se no valor médio do campo hiperfino. Os valores típicos para $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ de uma fase rica em Fe cristalina são algo superiores a 20 T, como se pode confirmar com

recurso à correlação indicada pela equação (4.116). Este valor, no entanto, deve vir diminuído em cerca de $2T$ devido à influência da moagem de alta energia na liga, segundo a estimativa de DELCROIX *et al.*^[10] para ligas sensivelmente equiatômicas. A influência da moagem de alta energia nas amostras $S_\sigma(156\text{ h})$ e $S_\sigma(350\text{ h})$ é apresentada na Tabela 10.3 na forma do parâmetro $\Delta_{(B)}$. A partir desta tabela, verifica-se que os valores obtidos pela espectroscopia de Mössbauer para esta grandeza para as amostras $S_\sigma(156\text{ h})$ e $S_\sigma(350\text{ h})$ são inferiores a $18T$. Com estes valores de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$, pode excluir-se apenas uma segregação de fases na forma cristalina, nada invalida que esta tenha ocorrido, eventualmente numa pequena extensão, em simultâneo com a amorfização das amostras, uma vez que a amorfização da fase rica em Fe diminuiria substancialmente o valor de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$. De qualquer forma, independentemente da ocorrência ou não de uma decomposição spinodal em pequena extensão, a única hipótese viável para os resultados de espectroscopia de Mössbauer parece ser a presença de uma fase amorfa.

Do ponto de vista termodinâmico, a precipitação da fase σ , por nucleação e crescimento, compete com a separação de fases, uma vez estes dois fenómenos possuem um domínio comum no diagrama de fases. Do ponto de vista cinético, em ligas policristalinas, porém, não há paralelo. Nestas ligas, a precipitação da fase σ é conhecida por ser uma transformação extremamente lenta^[12], cuja cinética atinge o seu máximo à temperatura de 700°C ^[14]. Os fenómenos de nucleação e crescimento têm, regularmente, um tempo de incubação longo^[3]. No entanto, na presença de uma grande concentração de defeitos, como acontece nos amorfos, a velocidade de precipitação da fase σ aumenta significativamente, uma vez que a nucleação acontece preferencialmente nestes defeitos^{[4], [5]}. Esta alteração na cinética de precipitação da fase σ , quando esta fase tem origem numa fase amorfa, levanta a questão de uma eventual variação da temperatura em que a velocidade máxima de transformação se verifica. Na eventualidade da cinética da transformação amorfo $\rightarrow \sigma$ ser suficientemente competitiva com a cinética da decomposição spinodal, também aquela transformação se deveria manifestar na análise DSC com o pico correspondente centrado na temperatura onde a transformação se manifesta com velocidade máxima. Este pico corresponderia então a algum dos dois picos que desponta na Figura 10.7 ou a algum pico mascarado por estes. Todavia, os padrões de difracção, apresentados na Figura 10.8, ou o valor obtido para $\langle IS \rangle_P$ rejeitam a presença da fase σ após o recozimento a 680 C , o que permite concluir que a velocidade da transformação amorfo $\rightarrow \sigma$ não tem expressão quando comparada com a velocidade da decomposição spinodal para uma liga Fe-Cr com a composição em causa ou, melhor, não ocorre de todo. Embora os picos de difracção se tenham tornado mais bem definidos, a separação de fases continua a não se manifestar nos padrões de difracção pelas mesmas razões apontadas acima. Mas os aumentos dos teores de Fe na fase rica em Fe, correlacionados com os aumentos dos valores de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$, depois de cada um dos recozimentos são inequívocos quanto à presença de uma segregação. Contudo, não há forma de inferir se a decomposição spinodal teve lugar em alguma extensão durante a moagem de alta energia. Apenas se pode garantir que depois dos recozimentos esta se verificou. Embora a decomposição spinodal explique os resultados obtidos para a difracção de raios X e para espectroscopia de Mössbauer, os dois picos da análise DSC ainda não foram objecto de qualquer fundamentação. Assim, o aumento do teor de Fe após o primeiro recozimento indica a cristalização da fase rica em Fe, que dá origem ao pico a cerca de 600°C no gráfico da análise DSC. Por outro lado, o pico paramagnético do espectro de Mössbauer apresentado na Figura 10.9 b), é interpretado como sendo devido à cristalização da fase rica em Cr. Trata-se, efectivamente, de um bom exemplo da articulação entre as técnicas de difracção de raios X, de espectroscopia de Mössbauer e de análise DSC no sistema Fe-Cr.

A constatação da formação de uma fase amorfa compromete as previsões termodinâmicas com base

no modelo semi-empírico de Miedema realizadas por BAKKER *et al.*^{[1],[18]}, devendo estas ser encaradas com alguma reserva. Porém, estes autores constataram também uma diferença de entalpia livre muito pequena entre a fase α e a fase amorfa. Assim, a exclusão da possibilidade da amorfização das amostras de σ -FeCr equiatômicas por estes investigadores talvez se deva a um excesso de confiança no modelo de Miedema.

A pequena variabilidade do campo hiperfino médio obtido por espectroscopia de Mössbauer, $\langle B_{hf} \rangle$, observada na Figura 10.6, mostra que esta grandeza depende, essencialmente, da composição da amostra, de acordo com a correlação indicada na equação (4.116). As discrepâncias entre os valores estimados pela equação (4.116) e os valores obtidos pela espectroscopia de Mössbauer para as amostras $S_\sigma(156\text{ h})$ e $S_\sigma(350\text{ h})$, são apresentadas na Tabela 10.3 na forma do parâmetro $\Delta_{(B)}$, tal como foi acima referido. Para a amostra $S_\sigma(156\text{ h})$, o valor obtido para $\Delta_{(B)}$ é 2,5 T, o que excede em $2,5\sigma_{(B)}$ o valor previsto pela estimativa de DELCROIX *et al.*^[10], sendo $\sigma_{(B)}$ o desvio padrão de $\langle B_{hf} \rangle$. Trata-se de um valor aceitável se se tiver em consideração que os valores de B_{hf} se distribuem em torno de $\langle B_{hf} \rangle$ segundo uma distribuição aproximadamente normal. Contudo, para a amostra $S_\sigma(350\text{ h})$ tem-se $\Delta_{(B)} = 3,1\text{ T}$, o que corresponde a um excesso de $5,5\sigma_{(B)}$, que é um valor muito elevado segundo as mesmas considerações efectuadas acima para a amostra $S_\sigma(156\text{ h})$. É de notar, porém, que neste caso a amostra já se afasta substancialmente de uma liga equiatômica, como se pode observar pela Tabela 10.1, e, por conseguinte, é possível que o valor indicado pela correcção de DELCROIX *et al.*^[10] seja diferente de 2 T.

As flutuações manifestadas nos valores obtidos para D e ε nas amostras $S_\sigma(t_m)$, como foram mencionadas em 10.1.2, explicam-se por uma selecção da linha de fundo menos capaz. A presença do amorfo, que geralmente se manifesta nos padrões de difracção sob a forma de um pico difuso, não foi tida em consideração na selecção da linha de fundo. Deste modo, os valores atribuídos à largura dos picos a meia altura, B_M , foram sobrestimados e sujeitos a flutuações, redundando em valores igualmente errados de β . Como os valores de D e ε são determinados a partir da equação (5.23), onde β é a variável dependente, é de esperar que os valores destas quantidades venham incorrectos.

O parâmetro que melhor quantificou a evolução das amostras foi a área paramagnética. Do ponto de vista qualitativo, os resultados obtidos para a área paramagnética foram semelhantes aos resultados obtidos para a moagem de alta energia sob uma atmosfera de árgon de amostras σ -FeCr equiatômicas^{[6],[8]}.

Os resultados da magnetização são muito importantes neste estudo, uma vez que esta foi a única análise quantitativa feita neste estudo que foi também feita no estudo de BAKKER *et al.*^[2] e, por conseguinte, a única que serve como termo de comparação. Para a amostra $S_\sigma(156\text{ h})$ recozida a 600°C obteve-se $M_s(5\text{ K}) = (2,0331 \pm 0,0007) \mu_B/\text{at Fe}$, enquanto o valor estimado pela correlação de ALDRED^[1] é $M_s(0\text{ K}) = (2,024 \pm 0,005) \mu_B/\text{at Fe}$, que são valores muito concordantes, à semelhança do resultado correspondente encontrado por BAKKER *et al.*^[2], como se pôde verificar em 1.2. Quanto à amostra $S_\sigma(0\text{ h})$, o valor obtido neste estudo foi $M_s(5\text{ K}) = (0,3154 \pm 0,0006) \mu_B/\text{at Fe}$, de onde resulta uma discrepância de $0,10 \mu_B/\text{at Fe}$ em relação ao resultado correlativo de BAKKER *et al.*^[2]. Contudo, BAKKER *et al.*^[2] estenderam a análise de magnetização até valores de campo de 21 T ^[18], o que talvez seja necessário para as amostras com pouco ou nenhum tempo de moagem. Pois, como se pode observar na Figura 10.10, a magnetização destas amostras até 10 T , quando comparada com as demais, mostra ainda pouca tendência para estabilizar num patamar. Assim, é possível que o resultado obtido neste estudo para a amostra $S_\sigma(0\text{ h})$ esteja um pouco subestimado. Embora BAKKER *et al.*^[2] tenham efectuado as medidas a $4,2\text{ K}$, não parece crível que a diferença na temperatura de aquisição da magnetização redunde numa discrepância desta magnitude. A magnetização de saturação da amostra com

maior tempo de moagem de BAKKER *et al.*^[2], $1,2 \mu_B/\text{at Fe}$ às 100h, apresenta um valor inferior àquele conseguido para a amostra $S_\sigma(130\text{h})$, designadamente, $M_s(5\text{ K}) = (1,2856 \pm 0,0014) \mu_B/\text{at Fe}$. Isto significa que, no presente estudo, a evolução se processou de um modo mais lento, muito provavelmente devido a uma menor amplitude de moagem. Existem, porém, outros indícios nesse sentido. Quando se observa o gráfico da evolução da magnetização de saturação em função do tempo de moagem de BAKKER *et al.*^[2], apresentado na Figura 1.2, constata-se que o declive na fase inicial é muito mais acentuado do que o declive na região análoga da Figura 10.11, o que se interpreta como uma transformação $\sigma \rightarrow \alpha$ proporcionalmente mais rápida. Por outro lado, o valor máximo obtido neste estudo foi $M_s(5\text{ K}) = (1,9264 \pm 0,0005) \mu_B/\text{at Fe}$, para a amostra $S_\sigma(40\text{h})$, enquanto BAKKER *et al.*^[2] obtiveram $M_s(4,2\text{ K}) \cong 1,7 \mu_B/\text{at Fe}$ com apenas 10h de moagem. Além de terem atingido o valor máximo da magnetização de saturação com um tempo de moagem menor, BAKKER *et al.*^[2] conseguiram um valor máximo significativamente menor do que aquele obtido neste estudo para esta quantidade, o que pode ser interpretado como uma passagem mais rápida para a amorfização e, portanto, uma transformação $\sigma \rightarrow \alpha$ menos extensa. Assim, com base nesta análise, pode concluir-se que neste estudo foi aplicada uma menor amplitude de moagem. Por último, obteve-se $M_s(5\text{ K}) = (0,870 \pm 0,004) \mu_B/\text{at Fe}$ para a amostra de $S_\sigma(200\text{h})$, que é um valor significativamente mais baixo do que BAKKER *et al.*^[2] conseguiram para a amostra com o processamento mais longo. Conclui-se, portanto, que o estudo efectuado por BAKKER *et al.*^[2] deveria ter sido estendido a um tempo de moagem mais alargado, com vista a obter um máximo de transformação. Em suma, embora as formas delineadas pelos pontos experimentais da magnetização de saturação para os dois estudos sejam bastante semelhantes, existem algumas discrepâncias que são atribuídas, na generalidade, a diferentes valores de amplitude moagem.

Procede-se agora a uma confrontação entre os resultados de magnetização, de difracção de raios X e de espectroscopia de Mössbauer. Assumindo que a amostra $S_\sigma(156\text{h})\text{R}$, onde o R vale para recozida a 600°C , corresponde basicamente à fase α e tendo em consideração as conclusões acima referidas para a evolução das amostras, conclui-se então que o flanco ascendente dos gráficos de magnetização de saturação apresentados na Figura 10.11 e na Figura 1.2 correspondem à transformação $\sigma \rightarrow \alpha$, como aliás BAKKER *et al.*^[2] já haviam concluído. O flanco descendente destas figuras deve ser, contudo, interpretado como uma amorfização da fase α , em e não apenas como sendo devido à redução do tamanho das cristalites. Tendo esta conclusão por base, as análises de magnetização de saturação tornam-se um instrumento igualmente útil na monitorização da amorfização. Todavia, eventualmente, poderá ir-se mais longe. Quando se observam as

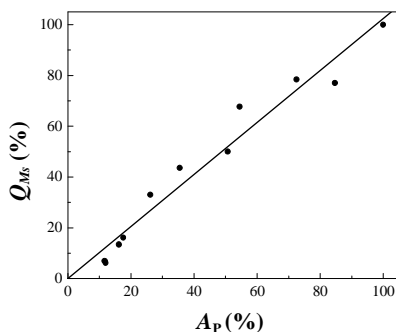


Figura 10.13 Representação gráfica de Q_{M_s} em função de A_P e recta ajustada.

curvas $M_s(t_m)$ e de $A_P(t_m)$ é possível assinalar uma certa simetria, sendo esta bem explorada na Figura 10.13, onde $Q_{M_s}(t_m)$ é dado pela equação (10.14). A recta ajustada é dada pela equação (10.15)

$$Q_{M_s}(t_m) = \frac{M_s(156\text{h})\text{R} - M_s(t_m)}{M_s(156\text{h})\text{R} - M_s(0\text{h})} \quad (10.14)$$

$$Q_{M_s} = (1,02 \pm 0,04)A_P \quad (10.15)$$

e tem um coeficiente de correlação $R = 0,960$. Este resultado, embora necessite de validação posterior, poderá revelar-se uma correlação muito útil entre a espectroscopia de Mössbauer e análises de magnetização de saturação.

10.2. ESTUDO DA FASE ALFA EM VÁCUO

Numa fase inicial, o comportamento do moinho durante o processamento da liga α -FeCr em vácuo foi semelhante ao comportamento exibido enquanto o processamento da liga σ -FeCr em vácuo. Todavia, durante o estudo da fase α em vácuo, o moinho teve de efectuar uma paragem de manutenção devido a uma avaria. Depois desta manutenção, a amplitude do moinho raramente chegava ao seu valor máximo. Sempre que a amplitude máxima era atingida o seu valor mantinha-se estável apenas durante alguns minutos, após os quais a amplitude descia significativa e irremediavelmente. Atendendo à exposição realizada em 3.4, é de esperar que seja impraticável a comparação entre amostras que tenham sido submetidas a diferentes intensidades de moagem embora com o mesmo tempo de moagem. Não obstante, com base nos resultados de espectroscopia de Mössbauer, empreendeu-se uma tentativa de correlacionar os tempos de moagem a alta amplitude com os tempos de moagem a amplitude atenuada. Esta abordagem será exposta na secção 10.2.3. Todavia, os resultados serão apresentados tal como obtidos, só posteriormente serão então comparados alguns resultados com base na correlação encontrada para os tempos de moagem a amplitude máxima, $t_{m,1}$, e a amplitude atenuada, $t_{m,2}$.

10.2.1. Evolução da composição das amostras sob moagem

Na Tabela 10.6, são apresentados os valores da composição das amostras, determinados por microsonda electrónica. Tal como foi referido em 10.1.1, a incerteza destas determinações são inferiores a 0,2%. É interessante verificar que mesmo para um longo processamento de 1500 h a contaminação por oxigénio se mantém relativamente baixa. Embora os teores de Fe e O₂ na fase σ a variem de modo aproximadamente linear, na fase α esse comportamento não se verifica, como se pode aferir a partir dos valores apresentados na Tabela 10.6.

Tabela 10.6 Composição das amostras de partida e das amostras com o tempo de moagem indicado.

Amostras	Teor relativo em Fe e Cr (% at)	Teor de O (% at)	Amostras	Teor relativo em Fe e Cr (% at)	Teor de O (% at)
$S_{\alpha}(0 \text{ h})$	$\text{Fe}_{49,7}\text{Cr}_{50,3}$	—	$S_{\alpha}(100 \text{ h})$	$\text{Fe}_{54,5}\text{Cr}_{45,5}$	0,2
			$S_{\alpha}(500 \text{ h})$	$\text{Fe}_{56,7}\text{Cr}_{43,3}$	0,7
			$S_{\alpha}(750 \text{ h})$	$\text{Fe}_{58,6}\text{Cr}_{41,4}$	0,8
			$S_{\alpha}(1500 \text{ h})$	$\text{Fe}_{56,5}\text{Cr}_{43,5}$	1,0

10.2.2. Difraccção de raios X

Os difractogramas para a liga α -FeCr processada em vácuo são apresentados na Figura 10.14, para a moagem com amplitude máxima, e na Figura 10.15, para a moagem com amplitude atenuada. Por comparação com os valores da Tabela 10.2, verifica-se que os padrões de difracção apresentados nestas figuras correspondem todos à estrutura cúbica de corpo centrado, característica da fase α . O primeiro difractograma da Figura 10.14 corresponde à fase α policristalina, por conseguinte, com um tempo de moagem nulo. Ainda nesta figura, embora os padrões de difracção não exibam nenhuma alteração estrutural, os picos de difracção tornam-se mais largos, como seria de esperar devido à redução do tamanho das cristalites e ao aumento da taxa de microdeformações. A observação da Figura 10.14 mostra de forma notória que este desenvolvimento assume a sua maior expressão para a amostra $S_{\alpha}(750 \text{ h})$, para a

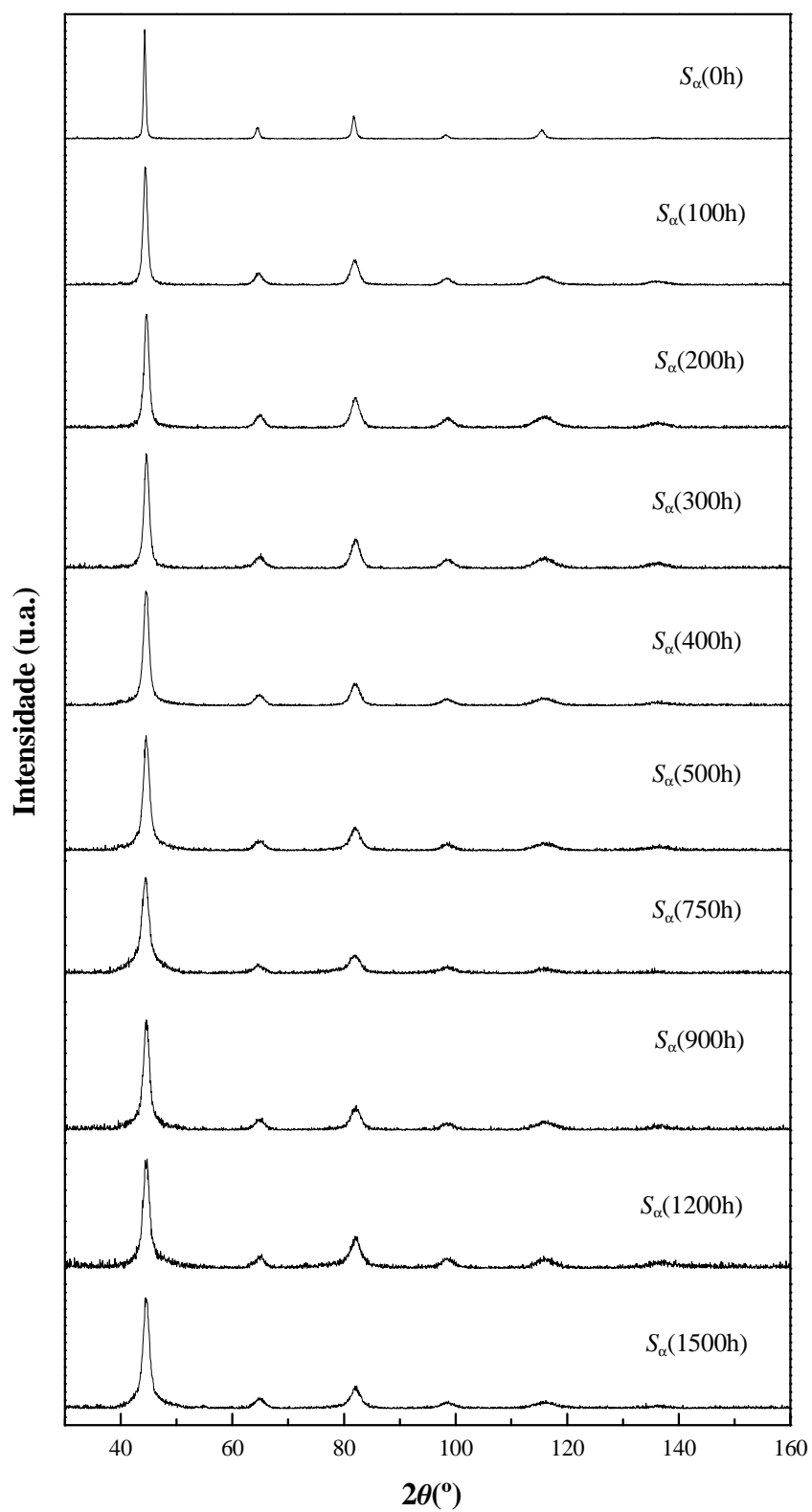


Figura 10.14 Difractogramas para a série de amostras $S_\alpha(t_{m,1})$, com amplitude de moagem elevada.

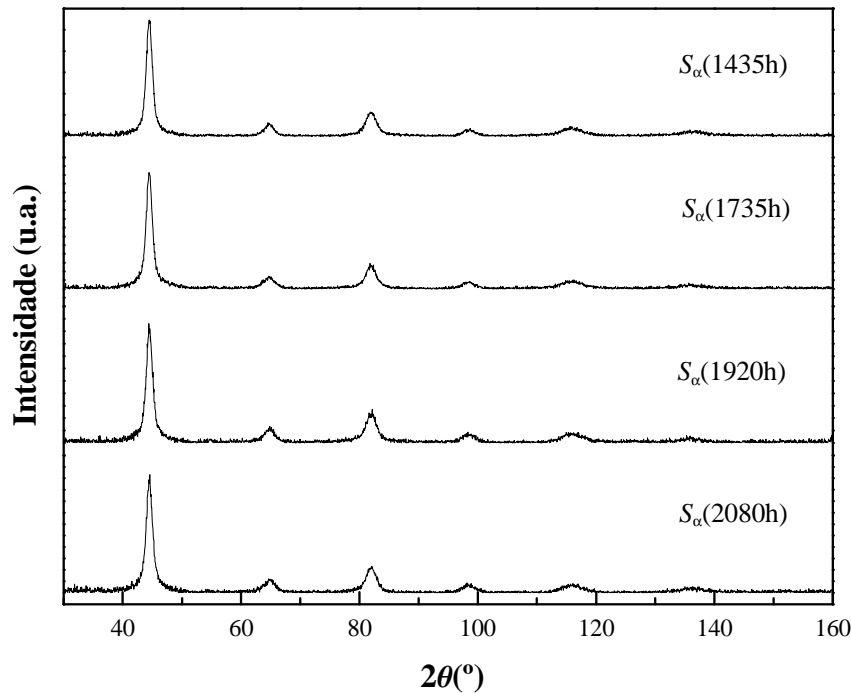


Figura 10.15 Difractogramas para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,2})$, com amplitude de moagem atenuada.

qual se obteve $D = 6$ nm e $\varepsilon = 1,6$ %. Os desenvolvimentos exibidos na Figura 10.15 são do mesmo tipo, embora tenham sido conseguidos à custa de tempos de processamento significativamente mais longos.

10.2.3. Espectroscopia de Mössbauer

Os espectros de Mössbauer e as respectivas distribuições do campo hiperfino, $P(B_{hf})$, obtidos para as amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$ são apresentados na Figura 10.16 e na Figura 10.17. À semelhança da exposição feita para a difracção de raios X, o primeiro espectro corresponde à fase α policristalina, ou seja, sem que esta tenha sido submetida a qualquer processamento. Embora a amostra de partida seja apenas magnética, a Figura 10.16 mostra que nos espectros de Mössbauer correspondentes ao início do processamento desponta uma fase paramagnética, que se manifesta pelo aparecimento do subespectro paramagnético. É possível observar o desenvolvimento do subespectro paramagnético para tempos de moagem gradualmente mais elevados. Daí que se inclua na representação dos espectros correspondentes, para além do espectro experimental e do espectro ajustado, os subespectros ferromagnético e paramagnético. Para processamentos de 500h ou mais, como se pode observar na Figura 10.17, os espectros de Mössbauer ficam completamente deformados devido à presença de um pico paramagnético extremamente desenvolvido. A partir deste ponto, os espectros mantêm, sensivelmente, o mesmo aspecto. Torna-se cada vez mais difícil a atribuição do maior ou menor desenvolvimento da componente paramagnética apenas por inspecção visual dos espectros, sendo apenas possível pela comparação entre as áreas dos subespectros ferromagnético e paramagnético. É, todavia, mais fiável seguir este progresso pela

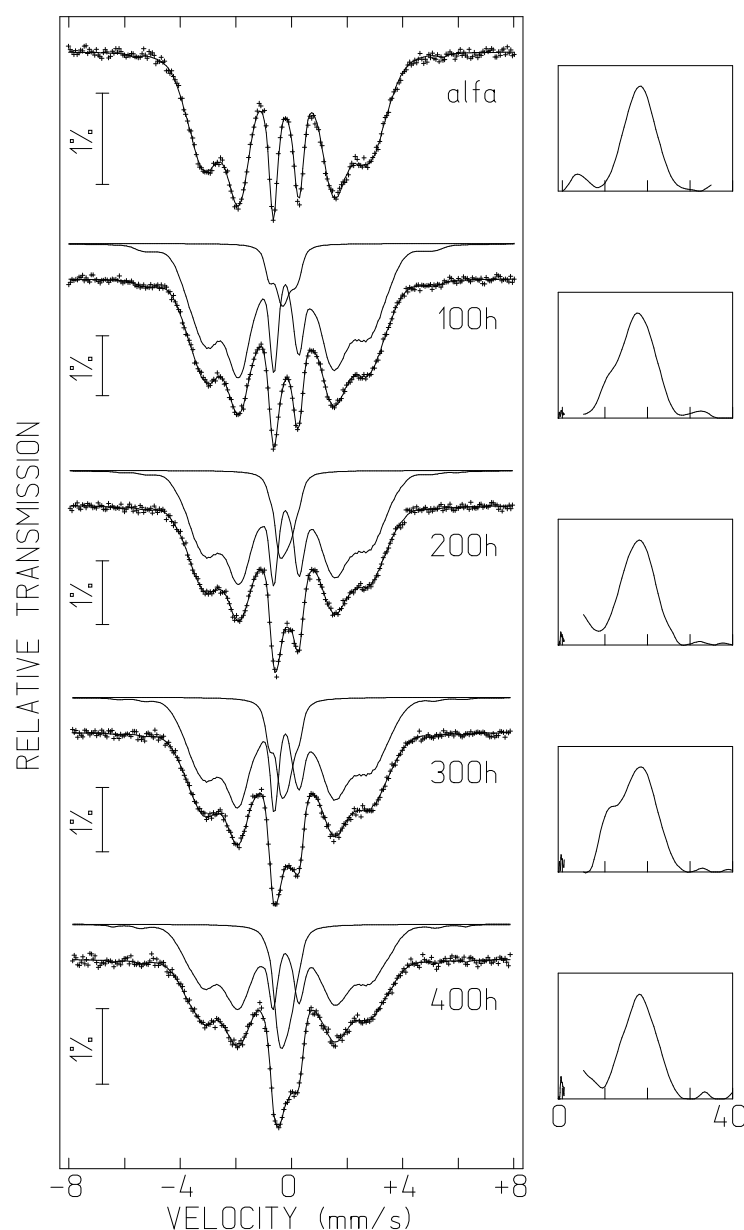


Figura 10.16 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_\alpha(t_{m,1})$, com amplitude de moagem elevada, entre $t_{m,1} = 0$ h e $t_{m,1} = 400$ h.

área paramagnética, uma vez que esta quantifica este tipo de desenvolvimento. À semelhança do que foi apontado em 10.1.3, os difractogramas apresentados na Figura 10.14 não suportam a possibilidade de se estar na presença da transformação $\alpha \rightarrow \sigma$. Os valores médios do campo hiperfino, $\langle B_{\text{hf}} \rangle(t_{m,1})$, e da área paramagnética, $A_P(t_{m,1})$, são apresentados, respectivamente, na Figura 10.18 a) e b). Mais uma vez, os valores de $\langle B_{\text{hf}} \rangle(t_{m,1})$ são pouco sensíveis ao tempo de processamento a que as amostras são submetidas. Os valores desta grandeza distribuem-se sem qualquer tendência aparente entre os valores de 16,5 T e 18 T, em torno de um valor médio de 17,4 T. Na Figura 10.18 b), é possível verificar quatro períodos onde a área paramagnética tem um comportamento distinto. No primeiro período, entre as 0 h e

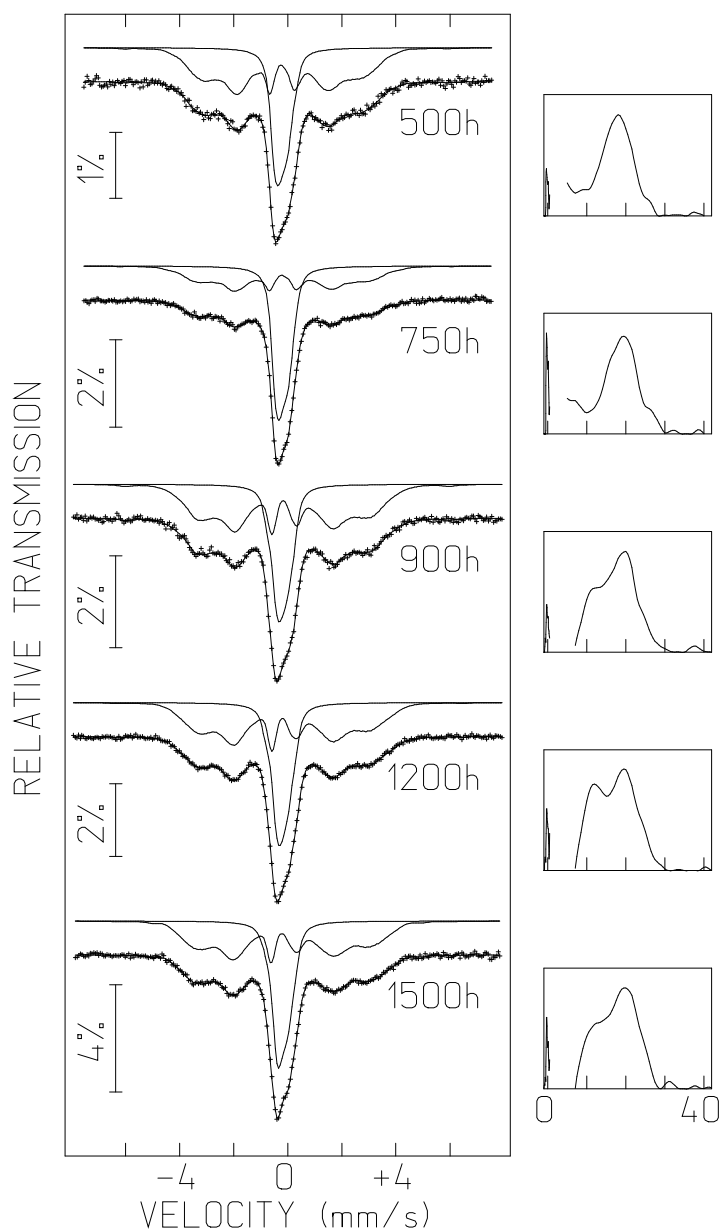


Figura 10.17 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,1})$, com amplitude de moagem elevada, entre $t_{m,1} = 500\text{h}$ e $t_{m,1} = 1500\text{h}$.

as 100 h de moagem, esta quantidade passa dos 0 % aos 9,3 % a uma velocidade de $9,3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$. No período seguinte, entre as 100 h e 400 h de moagem, a área paramagnética cresce a uma velocidade de $3,6 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, passando dos 9,3 % para os 20,5 %. Após este período, cresce a uma velocidade $8,3 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$, atingindo o valor de 50,9 % às 750 h, caindo imediatamente a seguir para os 34 %. No último período, a velocidade crescimento de A_P é de $9,5 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, sendo o valor de 39,7 % atingido às 1500 h. Esta evolução da área paramagnética é bastante invulgar, e será tido em consideração em 10.2.5.

Na Figura 10.19, é apresentada a evolução da área paramagnética das amostras processadas com

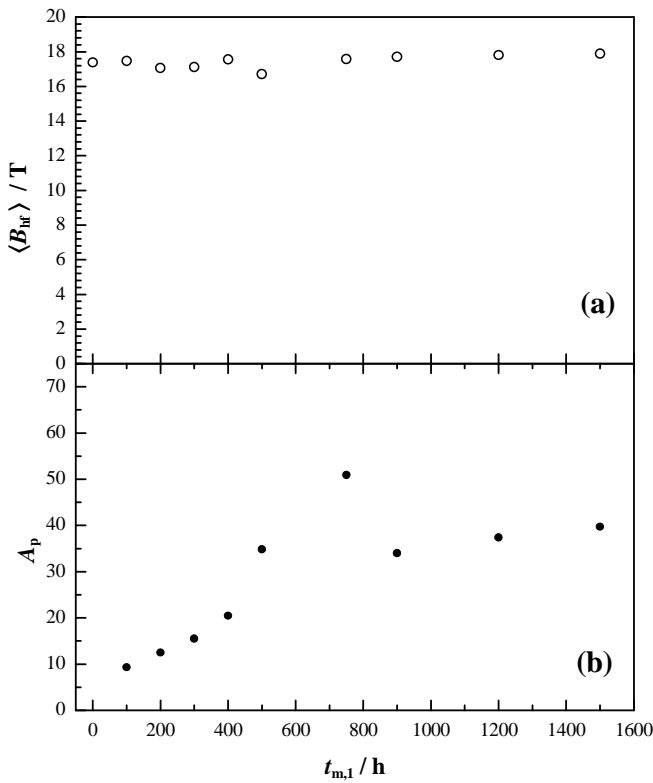


Figura 10.18 Evolução da série de amostras $S_\alpha(t_{m,1})$: **a)** campo hiperfino médio, $\langle B_{\text{hf}} \rangle(t_{m,1})$; **b)** área paramagnética, $A_p(t_{m,1})$.

amplitude atenuada. Os espectros de Mössbauer respectivos são apresentados na Figura 10.20. Embora estes espectros para as amostras $S_\alpha(t_{m,2})$ ostentem transformações semelhantes àquelas notadas na Figura 10.16 e na Figura 10.17, estes desenvolvimentos apenas foram conseguidos com tempos de moagem muito mais longos do desenvolvimentos semelhantes para as amostras $S_\alpha(t_{m,1})$. Este aspecto fica bem perceptível quando se comparam a Figura 10.18 b) e Figura 10.19. Para relacionar os tempos de moagem $t_{m,1}$ e $t_{m,2}$, procedeu-se a um ajuste do tipo indicado na equação (10.16)

$$A_p(t_{m,k}) = a_k + b_k t_{m,k} \quad (10.16)$$

com os primeiros quatro pontos da Figura 10.18 b) e a outro ajuste idêntico com os três primeiros pontos da Figura 10.19. Igualando as equações de $A_p(t_{m,1})$ e $A_p(t_{m,2})$, resultam a equação (10.17) e a equação (10.18).

$$t_{m,1} = (a_2 - a_1 + b_2 \cdot t_{m,2}) / b_1 \quad (10.17)$$

$$\sigma_{t_{m,1}} = \frac{1}{b_1} \sqrt{\sigma_{a,1}^2 + \sigma_{a,2}^2 + (t_{m,1} \sigma_{b,1})^2 + (t_{m,2} \sigma_{b,2})^2 + 2(t_{m,1} \sigma_{ab,1}^2) + 2(t_{m,2} \sigma_{ab,2}^2)} \quad (10.18)$$

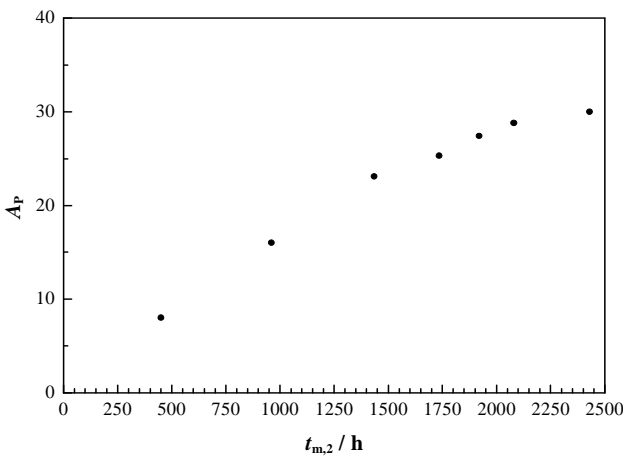


Figura 10.19 Evolução da área paramagnética, A_p , para a série de amostras $S_\alpha(t_{m,2})$.

Na equação (10.18), os parâmetros $\sigma_{a,k}$, $\sigma_{b,k}$ e $\sigma_{ab,k}^2$, referem-se, respectivamente, aos erros dos parâmetros a_k e b_k e à covariância entre estes. Os valores obtidos por ajuste para estes parâmetros são apresentados na Tabela 10.7.

Tabela 10.7. Parâmetros das equações (10.17) e (10.18) obtidos por ajuste.

k	a_k	b_k	$\sigma_{ab,k}^2$
1	$(5,3 \pm 1,1) \times 10^{-2}$	$(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$	-4×10^{-5}
2	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-2}$	$(1,53 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	-5×10^{-7}

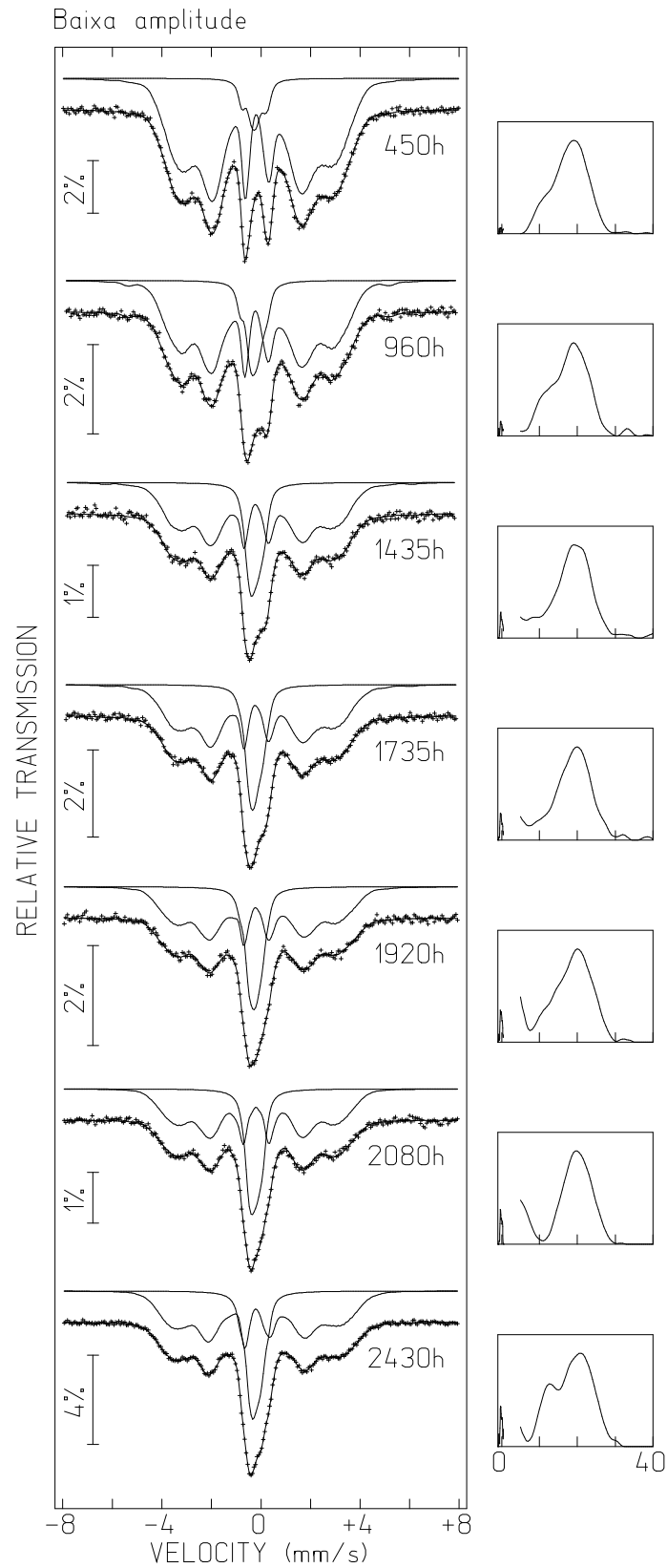


Figura 10.20 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha}(t_{m,2})$, com amplitude de moagem atenuada, entre $t_{m,2} = 450\text{h}$ e $t_{m,2} = 2430\text{h}$.

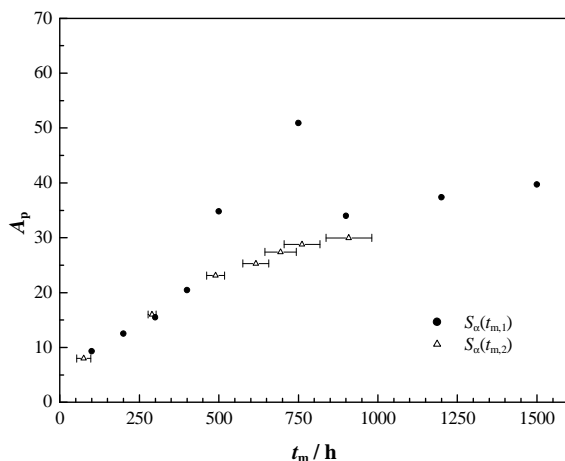


Figura 10.21 Evolução da área paramagnética, A_p , para as séries de amostras $S_\alpha(t_{m,1})$ e $S_\alpha(t_{m,2})$, depois de alterada a escala temporal desta última série de amostras.

Após a alteração da escala temporal dos pontos experimentais referentes à da série de amostras $S_\alpha(t_{m,2})$, a Figura 10.21 mostra que estes pontos experimentais não reproduzem o pico definido pelos pontos $A_p(500 \text{ h})$ e $A_p(750 \text{ h})$. Contrariamente, aqueles pontos experimentais estabelecem uma continuidade entre os pontos experimentais relativos às amostras $S_\alpha(t_{m,1})$ antes das 500 h e para além das 750 h. No entanto, os pontos experimentais $A_p(500 \text{ h})$ e $A_p(750 \text{ h})$ elevam-se de um modo bastante expressivo para além dos valores de $A_p(t_{m,2})$ com a escala temporal corrigida. Assim, é necessária uma interpretação deste pico sugerido pelos valores de $A_p(500 \text{ h})$ e $A_p(750 \text{ h})$, não podendo ser atribuídos a uma mera flutuação estatística.

Na Tabela 10.8, são indicados os parâmetros obtidos por espectroscopia de Mössbauer das amostras processadas indicadas na Tabela 10.6. Tal como na secção 10.1.3, nesta tabela são também indicados os valores de $\langle B_{hf} \rangle_{\text{calc}}$ e $\Delta_{(B)}$.

Tabela 10.8 Caracterização por espectroscopia de Mössbauer das amostras $S_\alpha(100 \text{ h})$, $S_\alpha(500 \text{ h})$, $S_\alpha(750 \text{ h})$ e $S_\alpha(1500 \text{ h})$.

Amostras	A_p	$\langle IS \rangle_P / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\langle IS \rangle_F / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\langle B_{hf} \rangle / T$	$\langle B_{hf} \rangle_{\text{calc}} / T$	$\Delta_{(B)} / T$
$S_\alpha(100 \text{ h})$	9,3 %	$-0,182 \pm 0,007$	$-0,09 \pm 0,03$	$17,47 \pm 0,06$	19,08	1,6
$S_\alpha(500 \text{ h})$	34,8 %	$-0,112 \pm 0,004$	$-0,10 \pm 0,04$	$16,7 \pm 0,2$	19,80	3,1
$S_\alpha(750 \text{ h})$	50,9 %	$-0,0902 \pm 0,0018$	$-0,11 \pm 0,03$	$17,6 \pm 0,6$	20,42	2,8
$S_\alpha(1500 \text{ h})$	39,7 %	$-0,109 \pm 0,003$	$-0,06 \pm 0,05$	$17,88 \pm 0,16$	19,74	1,9

10.2.4. Transformações nas amostras após o recozimento

Uma vez que tanto as amostras $S_\sigma(t_m)$ e $S_\alpha(t_m)$ se encontram na fase α , aparentemente, não há motivo para que a análise DSC das amostras $S_\alpha(t_m)$ apresente resultados diferentes. Assim, com base nos resultados da análise DSC da amostra $S_\sigma(156 \text{ h})$, procedeu-se também ao recozimento das amostras $S_\alpha(500 \text{ h})$ e $S_\alpha(1500 \text{ h})$ à temperatura de 600°C durante 6 min e, posteriormente, a outro recozimento destas amostras à temperatura de 680°C durante 6 min. Os padrões de difracção para as amostras $S_\alpha(500 \text{ h})$ e $S_\alpha(1500 \text{ h})$ recozidas são apresentados na Figura 10.22 e Figura 10.24, respectivamente, enquanto os espectros de Mössbauer são expostos na Figura 10.23 e Figura 10.25.

Os difractogramas das amostras $S_\alpha(500 \text{ h})$ e $S_\alpha(1500 \text{ h})$ recozidas expressam os picos distintivos da estrutura cúbica de corpo centrado da fase α . Os picos de difracção, contudo, apresentam-se mais bem definidos após cada um dos recozimentos, devido ao aumento do tamanho das cristalites.

Nos espectros de Mössbauer destas amostras recozidas a 600°C , é bem patente a ausência do pico paramagnético na zona central dos espectros que caracterizava estas amostras, como se pôde observar na Figura 10.17. Em ambas as amostras, as distribuições $P(B_{hf})$ também se deslocaram para valores de campo mais elevados relativamente às distribuições $P(B_{hf})$ que apresentavam antes deste recozimento.

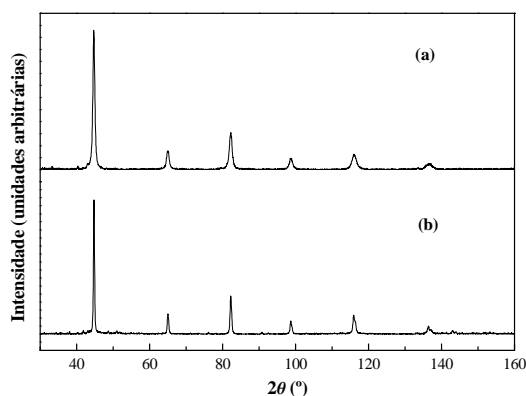


Figura 10.22 Padrões de difração de raios X da amostra $S_\alpha(500\text{ h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: **a)** a 600°C durante 6 min; **b)** a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .

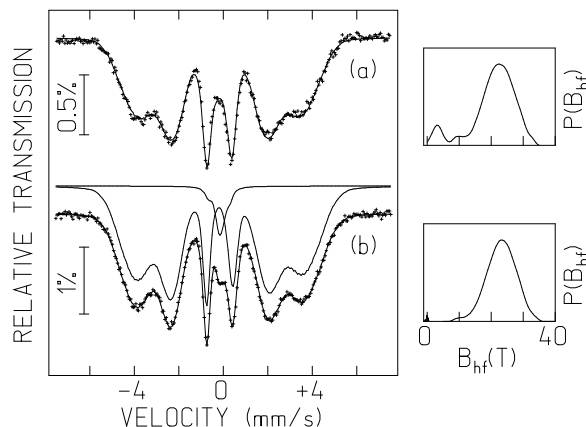


Figura 10.23 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe , adquiridos à temperatura ambiente, da amostra $S_\alpha(500\text{ h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: **a)** a 600°C durante 6 min; **b)** a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .

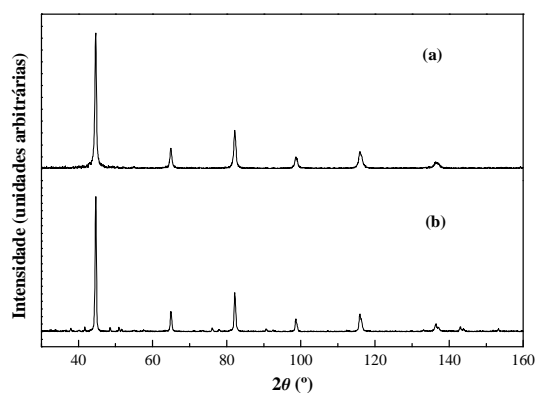


Figura 10.24 Padrões de difração de raios X da amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: **a)** a 600°C durante 6 min; **b)** a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .

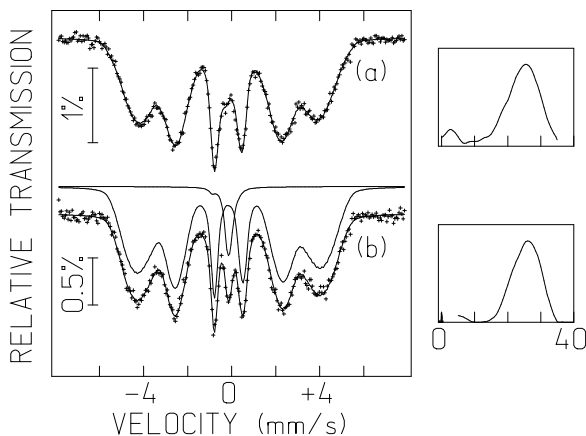


Figura 10.25 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe , adquiridos à temperatura ambiente, da amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ após ter sido submetida aos recozimentos em vácuo: **a)** a 600°C durante 6 min; **b)** a 680°C durante 6 min sobre o recozimento a 600°C .

Para a amostra $S_\alpha(500\text{ h})$, os valores médios do campo hiperfino e desvio isomérico resultantes são $\langle B_{\text{hf}} \rangle = (20,74 \pm 0,07)\text{ T}$ e $\langle IS \rangle_{\text{F}} = (-0,068 \pm 0,013)\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto para a amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ os valores obtidas para aquelas quantidades foram $\langle B_{\text{hf}} \rangle = (22,72 \pm 0,06)\text{ T}$ e $\langle IS \rangle_{\text{F}} = (-0,05 \pm 0,03)\text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. A partir destes valores de $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ e da equação (4.116), estimam-se os teores em Cr em $(40,4 \pm 0,2)\text{ at\%}$ e $(34,26 \pm 0,19)\text{ at\%}$ para as amostras $S_\alpha(500\text{ h})$ e $S_\alpha(1500\text{ h})$, respectivamente. Depois do recozimento a 680 C , surge um pico paramagnético na zona central dos espectros de Mössbauer, embora seja menos expressivo no espectro correspondente à amostra $S_\alpha(500\text{ h})$. Mais uma vez, após o recozimento a 680°C as distribuições do campo hiperfino reduzem-se a uma distribuição de aspecto Gaussiano centrada a valores elevados de campo. Para o campo médio resulta, $\langle B_{\text{hf}} \rangle = (23,12 \pm 0,04)\text{ T}$, para a amostra $S_\alpha(500\text{ h})$, e $\langle B_{\text{hf}} \rangle = (25,07 \pm 0,14)\text{ T}$, para a amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$, de onde se estimam os teores em Cr em $(33,01 \pm 0,13)\text{ at\%}$ e $(26,9 \pm 0,4)\text{ at\%}$, respectivamente. Assim, da análise dos resultados da difração de raios X e da espectroscopia de Mössbauer, conclui-se, tal

como em 10.1.4, que ocorreu uma decomposição spinodal. Procedendo à caracterização material das fases rica em Fe e rica em Cr com cálculos idênticos àqueles efectuados em 10.1.4, obtêm-se os resultados apresentados na Tabela 10.9, para a amostra $S_\alpha(500\text{ h})$ recozida a 680°C , e na Tabela 10.10, para a amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ recozida a 680°C .

Tabela 10.9 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer após o recozimento a 680°C da amostra $S_\alpha(500\text{ h})$ para as fases ferromagnética ($k=F$) e paramagnética ($k=P$) e valores das composições e proporções determinados a partir destes parâmetros.

Fase k	Parâmetros obtidos por espectroscopia de Mössbauer			Caracterização material das fases	
	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / T$	A_k	$\langle IS \rangle_k / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Proporção / at%	Composição / at%
F	$23,12 \pm 0,04$	94,9 %	$-0,06 \pm 0,03$	$80,3 \pm 0,5$	$\text{Fe}_{66,99(13)}\text{Cr}_{33,01(13)}$
P	—	5,1 %	$-0,030 \pm 0,011$	$19,7 \pm 0,5$	$\text{Fe}_{14,7(7)}\text{Cr}_{85,3(7)}$

Tabela 10.10 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer após o recozimento a 680°C da amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ para as fases ferromagnética ($k=F$) e paramagnética ($k=P$) e valores das composições e proporções determinados a partir destes parâmetros

Fase k	Parâmetros obtidos por espectroscopia de Mössbauer			Caracterização material das fases	
	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / T$	A_k	$\langle IS \rangle_k / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	Proporção / at%	Composição / at%
F	$25,07 \pm 0,14$	93,9 %	$-0,03 \pm 0,03$	$72,6 \pm 0,7$	$\text{Fe}_{73,1(4)}\text{Cr}_{26,9(4)}$
P	—	6,1 %	$-0,04 \pm 0,03$	$27,4 \pm 0,7$	$\text{Fe}_{12,6(7)}\text{Cr}_{87,4(7)}$

10.2.5. Discussão

Embora a amostra de partida se encontre na fase α , os desenvolvimentos apresentados pelas amostras $S_\alpha(t_m)$ são semelhantes aos desenvolvimentos mostrados pela série de amostras $S_\sigma(t_m)$. As escalas de tempo em que estes desenvolvimentos se verificam são, contudo, bastante diferentes para as duas séries de amostras. Assim, a partir dos difractogramas apresentados na Figura 10.14 e na Figura 10.15, podem ser invocados os mesmos argumentos de difracção de raios X para excluir a hipótese da presença da fase σ . Os valores do desvio isomérico da fase paramagnética, apresentados na Tabela 10.8, para as amostras com uma evolução significativa rejeitam também a possibilidade do pico paramagnético na zona central dos espectros de Mössbauer corresponder à presença da fase σ nas amostras correspondentes, tal como foi fundamentado em 10.1.6. A possibilidade das partículas exibirem um carácter superparamagnético,

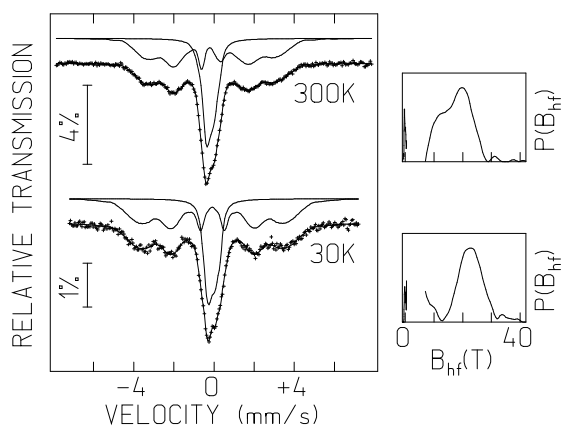


Figura 10.26 Espectros de Mössbauer do ^{57}Fe da amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$, adquiridos à temperatura ambiente e a 30 K.

pode ser analisada pela comparação dos espectros de Mössbauer da amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ à temperatura ambiente e a 30 K, que são apresentados na Figura 10.26. Os parâmetros de Mössbauer correspondentes a estes espectros são indicados na Tabela 10.11. A

Tabela 10.11 Parâmetros obtidos pela espectroscopia de Mössbauer da amostra $S_\alpha(1500\text{ h})$ para as temperaturas de 30 K e 300 K.

T/K	$\langle B_{\text{hf}} \rangle / T$	A_P	$\langle IS \rangle_P / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
30	21,7	34,8 %	0,0045
300	20,0	39,7 %	-0,109

ausência de um carácter ferromagnético marcado a

baixa temperatura, tal como foi explicado em 10.1.6, elimina em simultâneo a hipótese das partículas exibirem um carácter superparamagnético e a presença da fase σ . A partir dos valores de $\langle B_{hf} \rangle$ apresentados na Tabela 10.8, pode excluir-se a possibilidade da ocorrência de decomposição spinodal numa extensão que justifique a fase paramagnética observada por espectroscopia de Mössbauer. Deste modo, mais uma vez esta fase paramagnética é atribuída à amorfização. A cristalização da fase amorfa para as amostras $S_\alpha(500 \text{ h})$ e $S_\alpha(500 \text{ h})$ durante os recozimentos mostra, contudo, que se verificou uma decomposição spinodal, muito provavelmente, enquanto se processaram os recozimentos. Os valores de $\langle B_{hf} \rangle$ mostraram mais uma vez uma grande insensibilidade ao trabalho mecânico infligido às amostras, como se pode observar pela Figura 10.18 a). O valor de $\Delta_{(B)}$ para a amostra $S_\alpha(500 \text{ h})$ excede o valor esperado para a estimativa de DELCROIX *et al.* ^[10] em $5,5\sigma_{(B)}$, sendo mais complicado neste caso justificar esta discrepância. No entanto, o tipo de moinho utilizado neste estudo é diferente do moinho que permitiu obter os resultados em que se baseia a estimativa de DELCROIX *et al.* ^[10].

A monitorização das amostras pela área paramagnética revelou um comportamento inesperado, uma vez que atingiu um valor máximo de 50,9% às 750 h horas de moagem para em seguida cair abruptamente para um valor de 34,0% às 900 h. Como a área paramagnética quantifica a amorfização, o comportamento

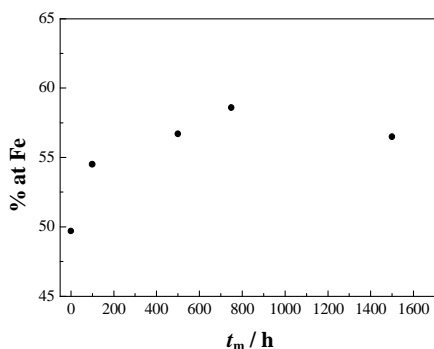


Figura 10.27 Representação gráfica da composição das amostras indicada na Tabela 10.6.

mostrado por esta grandeza aponta, à primeira vista para uma cristalização do amorfo, o que parece improvável uma vez que seriam necessárias temperaturas muito elevadas para o efeito. Pela observação da Figura 10.27 e da Tabela 10.6, verifica-se que na fase inicial a amostra sofre uma contaminação muito elevada. Este comportamento é de esperar, uma vez que nas primeiras horas de moagem as paredes internas do contentor do moinho encontram-se desprotegidas. Porém, com o aumento do tempo de moagem o material em processo adere às paredes do contentor oferecendo alguma protecção, o que diminui a contaminação. Todavia, não é de esperar que a contaminação diminua com o tempo de moagem, antes pelo contrário. O que a

Figura 10.27 e a Tabela 10.6 mostram, contudo, é que o teor em Fe desce com o tempo de moagem. A explicação mais crível para este facto é uma diminuição da amplitude do moinho. Uma vez que foram

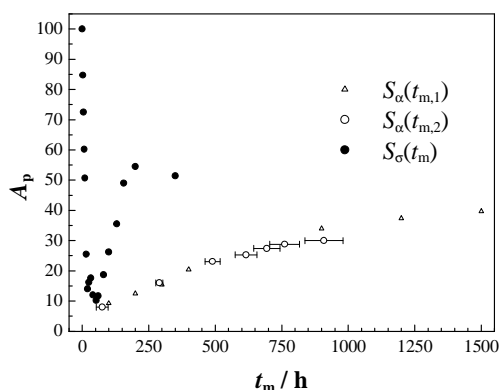


Figura 10.28 Evoluções das áreas paramagnéticas das séries $S_\sigma(t_m)$ e $S_\alpha(t_m)$.

diferentes quantidades iniciais de 5 g que originaram a amostra $S_\alpha(1500 \text{ h})$ e as duas amostras $S_\alpha(500 \text{ h})$ e $S_\alpha(750 \text{ h})$, o mais provável é que a amplitude do moinho tenha diminuído durante o ciclo em que foi processada a amostra de $S_\alpha(1500 \text{ h})$, diminuindo a contaminação desta. Por conseguinte, esta menor amplitude é também responsável pela menor amorfização apresentada pela amostra $S_\alpha(1500 \text{ h})$.

Na Figura 10.28, são comparadas as evoluções das áreas paramagnéticas das séries $S_\sigma(t_m)$ e $S_\alpha(t_m)$, onde se pode verificar que a velocidade de amorfização da série $S_\sigma(t_m)$ é cerca de 11 vezes a velocidade de amorfização da série $S_\alpha(t_m)$.

10.3. ESTUDO DA FASE ALFA EM ÁRGON

10.3.1. Evolução da composição das amostras sob moagem

Na Tabela 10.12, apresentam-se as composições determinadas por microsonda electrónica da amostra de partida da liga α -FeCr para a moagem sob uma atmosfera de árgon, $S_{\alpha,Ar}(0\text{ h})$, e da amostra correspondente processada durante 50 h, $S_{\alpha,Ar}(50\text{ h})$.

Tabela 10.12 Composição das amostras de partida e das amostras com o tempo de moagem indicado.

Amostras	Teor relativo em Fe e Cr (% at)	Teor de O (% at)	Amostras	Teor relativo em Fe e Cr (% at)	Teor de O (% at)
$S_{\alpha,Ar}(0\text{ h})$	$\text{Fe}_{52,3}\text{Cr}_{47,7}$	—	$S_{\alpha,Ar}(50\text{ h})$	$\text{Fe}_{53,7}\text{Cr}_{46,3}$	5,2

10.3.2. Difracção de raios X

Os difractogramas da série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$ são apresentados na Figura 10.29. À semelhança dos difractogramas relativos à moagem numa atmosfera de vácuo, os difractogramas referentes à série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$ mostram os picos característicos da fase α . Com o aumento do tempo de moagem, estes tornam-se também progressivamente menos definidos, em virtude do aumento do tamanho das cristalites e do aumento da taxa de microdeformações.

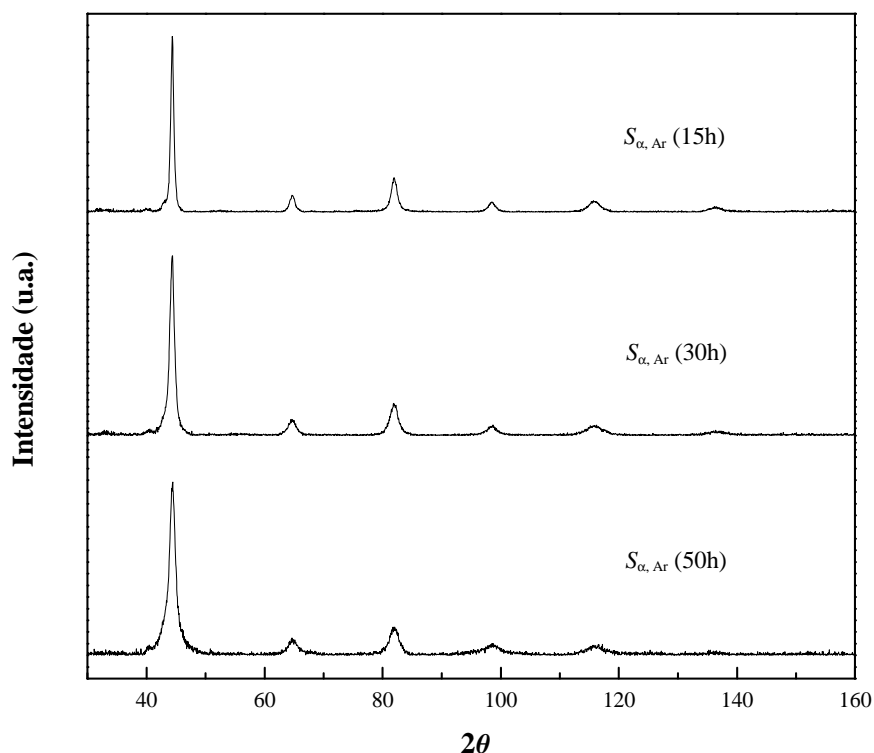


Figura 10.29 Difractogramas para a série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$.

10.3.3. Espectroscopia de Mössbauer

Os espectros de Mössbauer da série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$, com as respectivas distribuições do campo hiperfino, são apresentadas na Figura 10.30. Os espectros mostram o desenvolvimento do pico

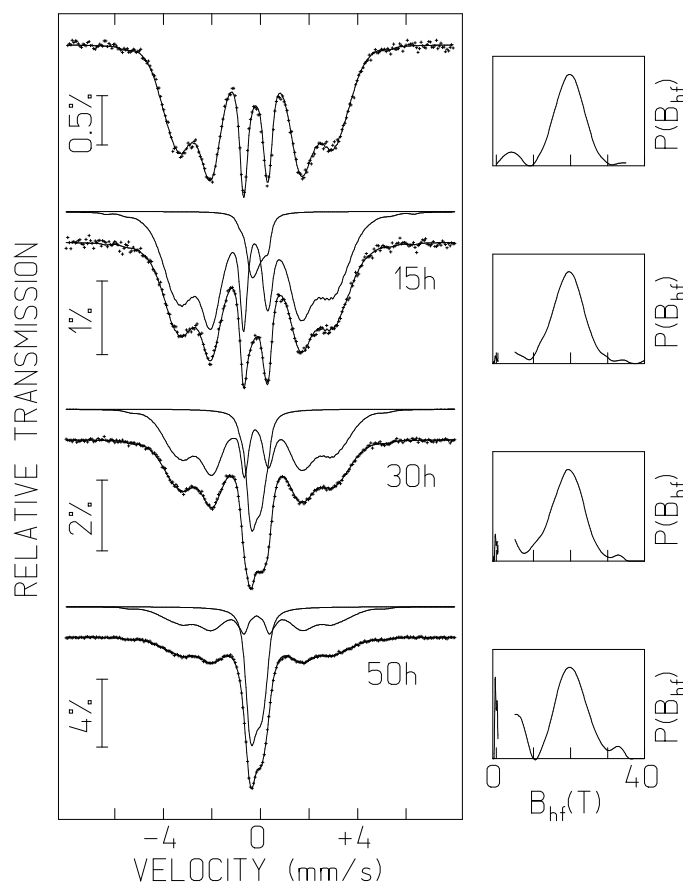


Figura 10.30 Resultados da espectrometria de Mössbauer do ^{57}Fe , à temperatura ambiente, para a série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$ entre $t_m = 0\text{h}$ e $t_m = 50\text{h}$.

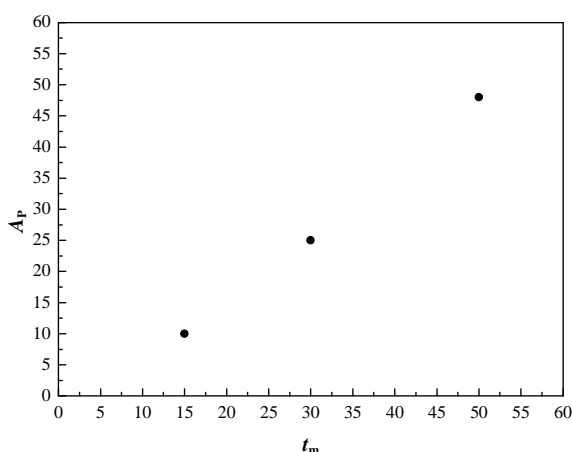


Figura 10.31 Evolução da área paramagnética, $A_p(t_m)$ para a série de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$.

paramagnético na zona central do espectro, embora para a moagem sob uma atmosfera de argón esta evolução seja muito mais rápida que na moagem sob uma atmosfera de vácuo, uma vez que o pico paramagnético atinge o desenvolvimento máximo após 50 h de moagem. Tal como se verificou em 10.2.3, o desenvolvimento do pico paramagnético não pode ser atribuído à transformação $\alpha \rightarrow \sigma$, uma vez que essa hipótese não é corroborada pela difracção de raios X. A evolução da área paramagnética é ilustrada na Figura 10.31. Entre as 15 h e as 50 h de moagem, A_p cresce a uma velocidade de $1,1 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, passando dos 10 % para os 48 %.

10.3.4. Discussão

Como pode verificar a partir da Tabela 10.12, o teor de oxigénio para um processamento de 50 h num atmosfera de árgon é cerca de cinco vezes superior ao teor máximo apresentado pelas séries de amostras processadas numa atmosfera de vazio durante períodos muito superiores. O valor da área paramagnética para a amostra $S_{\alpha,Ar}(50 \text{ h})$ atingiu no entanto os 50 %, que corresponde ao valor máximo atingido pelas séries de amostras $S_{\alpha}(t_m)$ e $S_{\sigma}(t_m)$ durante períodos muito longos, o que permite

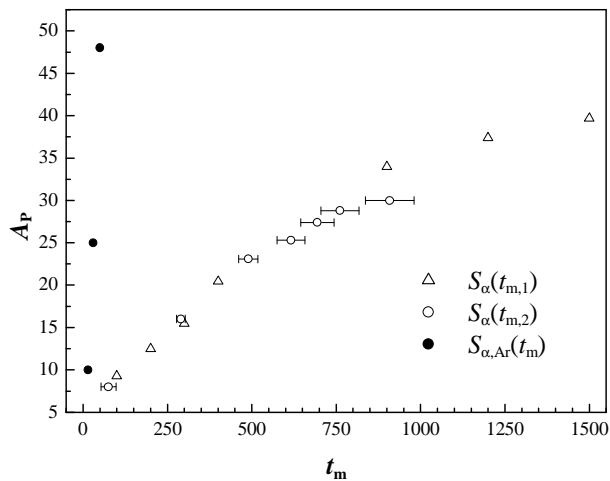


Figura 10.32 Evoluções das áreas paramagnéticas das séries de amostras $S_{\alpha,Ar}(t_m)$ e $S_{\alpha}(t_m)$.

desde logo concluir que o oxigénio, de facto, fomenta a amorfização. Na Figura 10.32, são confrontados os desenvolvimentos das áreas paramagnéticas das séries de amostras $S_{\alpha}(t_m)$ e $S_{\alpha,Ar}(t_m)$. A velocidade de amorfização na atmosfera de árgon é cerca de 30 vezes a velocidade de amorfização sob vácuo para ligas FeCr na fase α com composição aproximadamente equiatómica. Contudo, nos mesmos períodos, a velocidade de contaminação com oxigénio na atmosfera de árgon é cerca de duas ordens de grandeza a velocidade de contaminação com oxigénio quando as amostras são processadas sob vácuo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALDRED, A. T., «Ferromagnetism in Iron-Chromium Alloys. Bulk Magnetization Measurements», *Phys. Rev. B.*, **14**, 219-227, 1976.
- [2] BAKKER, H., ZHOU, G. F., YANG, H., «Mechanically Driven Disorder and Phase Transformations in Alloys», *Prog. Mater. Sci.*, **39**, 159-241, 1995.
- [3] CIESLAK, J., DUBIEL, S. M., SEPIOL, B., «Mössbauer-effect study of the phase separation in the Fe-Cr system», *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 6709-6717, 2000.
- [4] COSTA, B. F. O., *Síntese e Caracterização de Ligas Fe-Cr-Sn Clássicas e Nanoestruturadas. Estudo da Transição de Fase α - σ .*, Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 1998.
- [5] COSTA, B.F.O., LE CAËR, G., BEGIN-COLIN, S., MENDES, P. J., AYRES DE CAMPOS, N., «Characterization of Mechanically Alloyed Fe-Cr-Sn Alloys», *J. Mater. Proc. Technol.*, **92-93**, 395-400, 1999.
- [6] COSTA, B.F.O., LE CAËR, G., LOUREIRO, J.M., AMARAL, V.S., «Mechanically induced phase transformation of sigma phase of nanograined and coarse-grained near-equiatomic FeCr alloys», *J. Alloys Compd.* **424**, 131-140, 2006.
- [7] COSTA, B.F.O., LE CAËR, G., LUYSSAERT, B., «Mössbauer Studies of Phase Separation in Nanocrystalline Fe_{0.55-x}Cr_{0.45}Sn_x Alloys Prepared by Mechanical Alloying», *J. Alloys Comp.*, **350**, 36-46, 2003.
- [8] COSTA, B.F.O., LOUREIRO, J.M., LE CAËR, G., «Phase transformations of σ -FeCr induced by ball milling», *Hyperfine Interact.*, **165**, 107-112, 2006.
- [9] COTTRELL, A. H., *Introdução à Metalurgia*, 3ªEd., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1993.
- [10] DELCROIX, P., LE CAËR, G., COSTA, B. F. O., «Mössbauer Spectrometry of Near Equiatomic Fe-Cr Alloys: Influence of Preparation Method», *J. Alloys Compd.*, **434-435**, 584-586, 2007.
- [11] DICKSON, D. P. E., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1986.
- [12] DUBIEL, S. M., INDEN, G., «On the Miscibility Gap in the Fe-Cr System: a Mössbauer Study on Long Term Annealed Alloys», *Z. Metalk.*, **87**, 544-549, 1987.
- [13] Fichas JCPDS-ICDD, 1989.
- [14] JAPA, E.A., STARZYNSKI, J., DUBIEL, S. M., «Mössbauer Effect Study of a σ Phase Formation in Fe-45.5 at % Cr Alloy», *J. Phys. F: Met. Phys.*, **12**, L159-L161, 1982.
- [15] LEMOINE, C., FNIDIKI, A., LEMARCHAND, D., TEILLET, J., «Grain Core Study of Fe_{1-x}Cr_x Nanograins Obtained by Mechanical Alloying», *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 8341-8350, 1999.
- [16] SMITH, W. F., *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*, 3ªEd., McGraw-Hill, Lisboa, 1998.
- [17] YANG, H., BAKKER, H., «Formation of Amorphous and Metastable Phases from the σ Phase by Ball Milling», *Mat. Sci. Engng.*, **A181/A182**, 1207-1211, 1994.
- [18] YANG, H., *Mechanical Induced Physical and Structural Changes in Materials*, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, 1996.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que, de facto, a amorfização de uma liga FeCr equiatômica por moagem de alta energia pode verificar-se na ausência de oxigénio tanto na fase σ como na fase α , embora a amorfização nesta última seja muito mais lenta. Todavia, o processo de amorfização na presença de oxigénio é muito mais célere. A fracção final de amorfização parece querer situar-se nos 50 %, embora para baixas amplitudes o tempo de processamento se alongue significativamente. Os resultados dos recozimentos mostram que a decomposição spinodal se manifesta durante a cristalização da fase amorfa.

A espectroscopia de Mössbauer é uma ferramenta muito poderosa na análise do sistema FeCr, devido à sua capacidade de distinguir entre as fases ferromagnética e paramagnética. A área paramagnética revelou-se o parâmetro mais eficaz para a monitorização da amorfização. Por outro lado, embora a difracção de raios X tenha permitido uma discriminação entre a fase α e a fase σ de modo inequívoco, não se apelou a todas as suas potencialidades. A aplicação do método de Rietveld permitiria uma análise mais bem fundamentada da linha de fundo, possibilitando assim uma correcta determinação do tamanho das cristalites e da taxa de deformações. Este método, em princípio, permitiria inclusivamente a detecção e quantificação do amorfo presente na amostra. Para o efeito, contudo, a amostra deveria ser suportada por uma lamela de silício^[4]. A utilização de uma lamela de vidro, que é também um material amorfo, poderia dar azo a uma dissimulação do amorfo a quantificar, no caso de os raios X transporem o pó da amostra disposto na lamela, manifestando também a sua estrutura no padrão de difracção. Por conseguinte, seria uma mais-valia poder recorrer de uma técnica adicional na quantificação de uma fase que se tem mostrado um tanto ao quanto esquiva na investigação do sistema FeCr. Além disso, o confronto entre resultados originados por diferentes técnicas impõe o problema sob diferentes perspectivas, o que origina sempre discussões mais alargadas, conduzindo a um entendimento mais abrangente e preciso do

objecto em estudo. Actualmente, método de Rietveld é uma ferramenta de aplicação generalizada nas publicações de estudos sobre nanoestruturados, pelo alcance e precisão que possibilita, não havendo maneira de não considerar a sua utilização em trabalhos semelhantes num futuro próximo.

Um dos objectivos deste trabalho era tentar reproduzir os resultados conseguidos por BAKKER *et al.*^[1] de modo a poder analisar também as amostras por espectroscopia de Mössbauer. Deste modo, a análise de magnetização, tendo sido também usada por BAKKER *et al.*^[1], tornou-se imprescindível para se poder efectuar comparações quantitativas com os resultados obtidos pelos dois estudos. Nesse sentido, a magnetização de saturação foi apenas usada para monitorizar a fase σ . Com base nos resultados de magnetização de saturação, pode afirmar-se que os resultados obtidos nos dois estudos foram semelhantes de uma perspectiva qualitativa. Do ponto de vista quantitativo, todavia, verificaram-se algumas pequenas discrepâncias, que se concluiu serem motivadas por diferenças na amplitude de moagem e por tempos de moagem mais alargados, sendo, contudo, completamente justificadas. A confrontação entre os resultados desta técnica e os resultados de espectroscopia de Mössbauer articulada com a difracção de raios X permitiram concluir que os resultados de BAKKER *et al.*^[1] só podem ser explicados pela amorfização da amostra. A comparação entre resultados de magnetização de saturação e espectroscopia de Mössbauer permitiram obter uma relação extremamente simples e apelativa entre A_p e M_S , indicada na equação (10.15) que, no entanto, carece de posterior validação. Para além da magnetização dever ser utilizada para a análise das amostras $S_\alpha(t_m)$, o que permitirá efectuar uma caracterização mais abrangente destas, poderá ser também utilizada na validação da correlação ensaiada na equação (10.15). Esta, a verificar-se, poderá estabelecer um paralelismo interessante entre a magnetização de saturação e a espectroscopia de Mössbauer.

A correcção de DELCROIX *et al.*^[3] em conjunto com a correlação $\langle B_{hf} \rangle_\alpha(x)$, indicada pela equação (4.116), são um óptimo guia de orientação para este tipo de estudos. Deste modo, seria interessante verificar se as discrepâncias apuradas em 10.1.3 e 10.2.3 são devidas a uma limitação daquela correcção e, nesse caso, estendê-la para valores de composição mais abrangentes. O moinho utilizado no estudo de DELCROIX *et al.*^[3] foi do tipo planetário e a atmosfera de moagem era constituída por Ar. Talvez estes pormenores também devam ter de ser tomados em consideração.

A amplitude de moagem revelou-se como o parâmetro mais importante. Esta, está directamente relacionada com a intensidade de moagem, embora este seja um conceito mais abrangente mas de difícil quantificação, na medida em que depende de outros parâmetros, como foi referido em 3.4. Todavia, existe também uma grande dificuldade em comparar resultados entre estudos de diferentes investigadores, uma vez que não há uma escala que permita a comparação entre amplitudes de diferentes moinhos. O ideal seria poder medir variáveis independentes de qualquer leitura efectuada/permitida pelo moinho. Nesse sentido, CUADRADO-LABORDE *et al.*^[2] tentaram correlacionar a intensidade do trabalho mecânico exercido pelo moinho recorrendo ao registo do som emitido pelo mesmo, o que parece ser uma abordagem promissora. Uma abordagem deste tipo detectaria também variações na amplitude, uma dificuldade bem patente no presente estudo. Estas variações de amplitude conduziram a uma falta de reprodutibilidade de resultados com o moinho utilizado. Este facto levanta a suspeita se outros resultados foram também adulterados devido a variações de amplitude sem que se tenha tido conhecimento. O excesso de peso da tampa, que foi construída para se poder adaptar o moinho a processar sob vazio, parece ser o responsável por estas variações na amplitude. O moinho utilizado para este estudo talvez não seja o mais indicado, devido ao tempo extremamente longo requerido para o processamento da fase α . Este, contudo, foi escolhido para tentar reproduzir os resultados de BAKKER *et al.*^[1].

BIBLIOGRAFIA

- [1] BAKKER, H., ZHOU, G. F., YANG, H., «Mechanically Driven Disorder and Phase Transformations in Alloys», *Prog. Mater. Sci.*, **39**, 159-241, 1995.
- [2] CUADRADO-LABORDE, C., DAMONTE, L. C., MENDOZA-ZÉLIS, L., «Ball milling sound statistical analysis and its relationship with the mechanical work intensity», *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2004.
- [3] DELCROIX, P., LE CÄER, G., COSTA, B. F. O., «Mössbauer Spectrometry of Near Equiatomic Fe-Cr Alloys: Influence of Preparation Method», *J. Alloys Compd.*, **434-435**, 584-586, 2007.
- [4] PAIXÃO, J. A., Comunicação pessoal.