

Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa

Espectroscopia de Mössbauer e Mecanosíntese

*Sumário da Lição de Síntese apresentada à Universidade de Coimbra no âmbito das
Provas de Agregação em Física*

Coimbra
Abril 2011

Índice

- Contexto
- Tópicos
- Desenvolvimento dos tópicos
 - Mecanosíntese
 - Algumas características da moagem a alta energia
 - Consolidação de materiais resultantes da moagem
 - Vantagens e limitações da caracterização por espectroscopia de Mössbauer de materiais resultantes da moagem
 - Princípios básicos da espectroscopia de Mössbauer
 - Estudos de mecano-síntese por espectroscopia de Mössbauer

Contexto

Esta lição destina-se ao Mestrado de Física da Matéria Condensada e pode ser proferida nas disciplinas de Semicondutores e Nanoestruturas e de Métodos Experimentais na Matéria Condensada. Exigem-se conceitos básicos da Física da Matéria Condensada e da Física Nuclear adquiridos nos estudos de licenciatura. O assunto da lição não é tratado completamente em nenhum manual; indicam-se livros de consulta, que abordam parte dos tópicos, para aprofundamento da matéria, mas procurámos realçar os resultados de investigação na última década incluindo os da autora. Desta forma procura-se tornar o assunto mais vivo e actual, permitindo aos alunos a iniciação na actividade de investigação científica.

Tópicos

- Mecanosíntese
- Algumas características da moagem a alta energia
- Consolidação de materiais resultantes da moagem
- Vantagens e limitações da caracterização por espectroscopia de Mössbauer de materiais resultantes da moagem
- Princípios básicos da espectroscopia de Mössbauer
- Estudos de mecanosíntese por espectroscopia de Mössbauer
 - Formação de ligas
 - Ligas de elementos imiscíveis e soluções sólidas estendidas
 - Fronteiras de grão
 - Amorfização de estado sólido por moagem
 - Transformações de fase
 - Ordem-desordem
 - Quasicristais
 - Superparamagnetismo e relaxação
 - Hidretos metálicos
 - Mecanoquímica

Desenvolvimento dos tópicos

1- A mecanosíntese

Os materiais nanocristalinos são sólidos policristalinos com uma ou várias fases, tendo tamanhos de grão de alguns nanômetros, tipicamente menos de 100 nm. Uma vez que o tamanho de grão é tão pequeno, um volume significativo da microestrutura nos nestes materiais é composto de interfaces, sobretudo fronteiras de grão, i.e., uma larga fracção (do volume) dos átomos reside em fronteiras de grão. Consequentemente, os materiais nanocristalinos exibem propriedades significativamente diferentes, e muitas vezes melhoradas, quando comparadas com as dos materiais convencionais.

Muitas vezes os materiais “nanoestruturados” ou nanocristalinos definem-se de uma maneira mais geral como sólidos nos quais pelo menos um parâmetro, tal como a orientação da rede cristalina, a composição química, a densidade atômica, varia numa escala da ordem de alguns nanômetros [1, 2]. Segundo esta definição, à escala nanométrica, as fronteiras de grão continuam a ter um papel determinante nas propriedades dos materiais.

Estes materiais têm numerosas aplicações não só no domínio da física e química, mas também na biologia.

Existem numerosos métodos de preparação de nanomateriais. Os mais difundidos talvez sejam a síntese por condensação e a mecanosíntese. Modelos esquemáticos (modelos de gás) de sólidos nanocristalinos preparados por condensação, apresentam-se na figura 1.

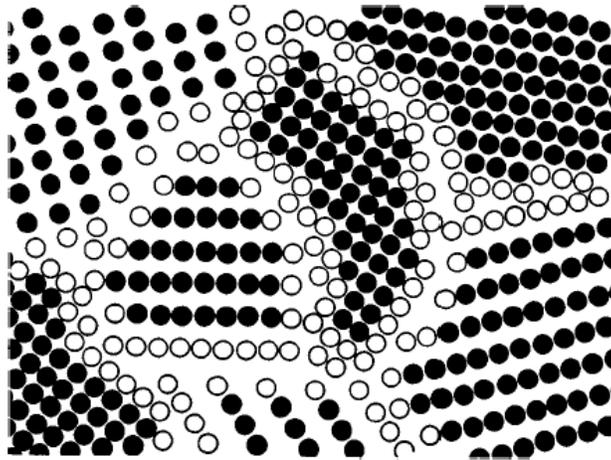


Figura 1: Representação esquemática de um metal nanocristalino equiaxial, distinguindo-se os átomos associados aos grãos individuais (círculos preenchidos) dos constituintes das fronteiras de grão (círculos abertos) [3]

Surpreendentemente, a moagem, uma das actividades mais antigas do homem que foi e é usada para reduzir o tamanho de partículas de vários materiais, é um método de síntese de estado sólido à escala atômica e a temperaturas moderadas quando adequadamente usada. A mecanosíntese (de “mécanosynthèse”, tradução proposta por Le Caër para “mechanical alloying” + “reactive milling” [4]) define-se

como um processo de síntese no estado sólido e a temperatura moderada, por moagem, em geral a seco, de misturas de pós de elementos puros ou combinados, num moinho a alta energia. A energia mecânica fornecida à carga (bolas e pós) é tal que as bolas estão permanentemente em movimento relativo. Inicialmente limitada à elaboração de superligas de dispersão de óxidos para motores de aviões, a mecanosíntese conhece actualmente um desenvolvimento considerável devido ao interesse posto nos nanomateriais e mais geralmente nos materiais metaestáveis. Para além disso, a aplicação da síntese de aços por dispersão de óxidos, é importante para os materiais das centrais nucleares do futuro, uma vez que as dispersões nanométricas produzidas por moagem e recozimento são ultraestáveis, resistindo à irradiação, e não crescem mesmo a temperaturas relativamente elevadas.

Para além da síntese de materiais, a moagem a alta energia é uma via de indução de reacções químicas (mecanoquímica), de modificar a reactividade dos sólidos (activação mecânica) e de induzir transformações de fase nos sólidos: amorfização ou transformações polimórficas de compostos, desordem em ligas ordenadas, etc. Na ausência de transformações de fase em materiais triturados, a moagem a alta energia é uma via para reduzir o tamanho de grão a alguns nanómetros. A mecanosíntese de misturas de pós de elementos puros ou pós já parcialmente combinados, deve ser distinguida da trituração (grinding) de materiais cuja composição química permanece constante durante a moagem, mas em se espera que a sua estrutura se modifique.

A mecanosíntese e a trituração de materiais, são processos complexos que dependem de muitos factores, por exemplo, de parâmetros físicos e químicos tais como condições dinâmicas precisas, temperatura, natureza da atmosfera durante a moagem, composição química da mistura de pós, morfologia dos pós, possivelmente da natureza química das ferramentas de moagem, por exemplo quando se moem óxidos, etc. A duração da moagem depende, entre outros, do tipo de moinho usado, da intensidade da moagem que está relacionada com a velocidade de rotação do disco e das taças num moinho planetário, do modo de moagem (fricção ou choque directo) e da temperatura de moagem. É tipicamente da ordem de algumas dezenas de horas para a maioria dos moinhos de alta energia. Apesar da sua complexidade, a compreensão e a modelação da mecanosíntese e trituração, progride a bom passo tanto de um ponto de vista dinâmico, que tem a ver por exemplo com a dinâmica das bolas, choques e o efeito do pó nas características do impacto, etc [5] e de um ponto de vista físico, que analisa mecanismos de ligação, a natureza e papel de defeitos, o conceito de equilíbrio dinâmico, etc. [5].

Os problemas fundamentais dos mecanismos atomísticos da mistura de elementos por moagem e da resultante formação de fases tais como soluções sólidas estendidas, compostos intermetálicos, fases amorfas ou a coexistência de duas fases em ligas para certas gamas de concentração, estão ainda a ser investigadas, em particular em sistemas metálicos binários de elementos que têm solubilidade limitada ou são imiscíveis no equilíbrio, por exemplo Cr-Sn, Fe-Cu, Fe-Sn, Co-Cu, Ni-Ag, Cu-Ta, Ag-Cu [5].

2. Algumas características da moagem a alta energia

2.1. Moinhos de alta energia e estágios típicos do processo

Os moinhos planetários e os vibratórios (figura 2) são os mais usados nos laboratórios.

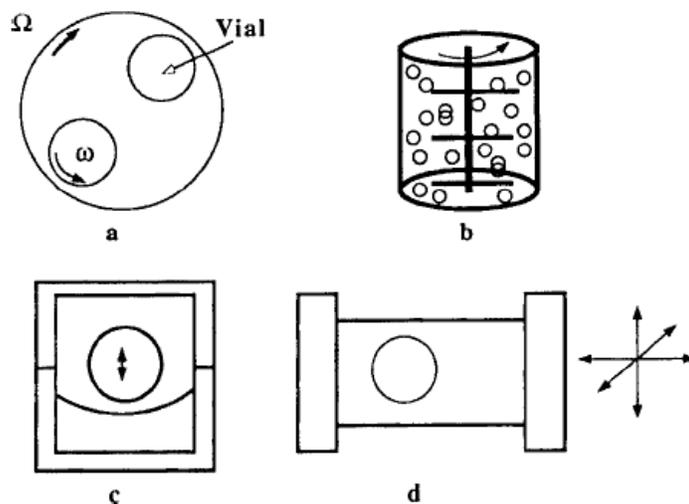


Figura 2: Esquemas de um moinho planetário (a) de um atritor (b) e de vibratórios (c) e (d) [6]

Num moinho planetário, um disco rotativo segura as taças que rodam em sentido oposto. Ambas as velocidades de rotação são da ordem de algumas centenas de rpm. A duração da moagem é tipicamente de algumas horas a algumas dezenas de horas, para a maioria dos moinhos de alta energia.

Sendo possível, usam-se taças e bolas da mesma natureza que os materiais a moer. A moagem realiza-se habitualmente em atmosfera de argon ou em vazio, e é frequentemente feita de modo descontínuo: por exemplo, a cada hora e meia de moagem segue-se meia hora de pausa. Os materiais assim preparados ficam mais ou menos contaminados, segundo os casos, pelos utensílios de moagem ou pela atmosfera na qual se efectua a moagem, em particular azoto (formação de nitratos) ou ar (oxidação possível). Esta poluição pode ser inerte (segundo os casos com WC ou Ar) ou reactiva quando os materiais de moagem se combinam quimicamente com elementos moídos (jarras e bolas em aço). No caso da moagem com jarras e bolas em aço, a espectroscopia de Mössbauer é uma das técnicas mais eficazes para pôr em evidencia a existência de uma poluição e a natureza dos compostos formados.

As amostras moídas são habitualmente caracterizadas por difracção de raios-X, microscopias electrónicas de varrimento e transmissão e, sendo possível, por espectroscopia de Mössbauer (^{57}Fe e ^{119}Sn). A difracção de neutrões tem nos últimos anos sido aplicada ao estudo da amorfização por moagem.

No processo de mecanosíntese de misturas de pós dúcteis, as partículas são sujeitas a deformações plásticas severas que excedem a sua resistência mecânica e que

são acompanhadas por elevação de temperatura, que se crê inferior a 300K em sistemas metálicos. Os principais estágios são:

1. mistura e deformação plástica de partículas, seguida da sua fractura e soldadura que resulta na formação de partículas compósitas com uma microestrutura em camadas;
2. predominância de soldadura, orientação da soldadura ao acaso e formação equiaxial de partículas; a estrutura lamelar torna-se cada vez mais fina como resultado das transformações caóticas; a dureza das partículas continua a aumentar;
3. um estado estável, caracterizado por equilíbrio entre fractura e soldadura de partículas endurecidas por tensões, com um papel pequeno das deformações plásticas e que leva a um tamanho médio das partículas estável.

A fractura e a soldadura durante os choques são os dois acontecimentos básicos que produzem uma troca permanente de matéria entre as partículas em pó. Durante as colisões, as partículas são sujeitas a pulsos de altas tensões, de alguns GPa num moinho planetário, durante períodos de alguns microsegundos a algumas centenas de segundo. O aumento de temperatura, o cisalhamento devido ao movimento das deslocações e lacunas geradas por ele, a alta densidade de fronteiras de grão, contribuem todos para produzir uma eficiente interdifusão de elementos que os mistura até à escala atómica. No caso de materiais quebradiços, o aumento de temperatura da superfície dos pós, joga o papel principal na activação térmica requerida para a mecanosíntese ocorrer. Neste caso, observa-se uma microestrutura do tipo granular.

2.2 Características gerais dos materiais resultantes da mecanosíntese

Todos os tipos de sólidos, desde metálicos a iónicos, têm sido ou podem ser sintetizados ou transformados por moagem de alta energia. Numerosos artigos e patentes reportam a síntese de materiais com aplicações tais como depósitos de “sprays” térmicos, materiais magnéticos, catalizadores, materiais para armazenamento de hidrogénio, etc. Os materiais nanoestruturados têm uma fracção significativa de átomos residentes em ambientes com defeitos. A fracção volumétrica associada às fronteiras de grão é, por exemplo, de 20% para uma fronteira de grão de 0.7 nm [7] e um tamanho de grão de 10 nm. A dinâmica molecular é usada para investigar a natureza das fronteiras de grão em materiais nanoestruturados. Esta natureza está ainda em disputa entre os defensores dos modelos de amorfos [8] e aqueles que concluem que elas são similares às fronteiras de grão de materiais convencionais [7]. O estabelecido é que o modelo de “tipo gás” está abandonado. As contribuições hiperfinas de átomos sonda localizados nas fronteiras de grão, são difíceis de identificar univocamente, quando as suas intensidades são pequenas comparadas com as dimensões dos grãos, e quando possivelmente coincidem com as de algumas configurações intragranulares. Para além disso, há o risco de confundir contribuições espectrais intrínsecas das fronteiras de grão com as de fases (e.g. amorfas) que se formam preferencialmente nas fronteiras de grão. Finalmente, referimos que resultados recentes validam o modelo de Estrin et al. que dá conta de uma grande estabilidade dos materiais nanocristalinos no que respeita ao crescimento do grão por inibição devido às lacunas geradas pelo excesso de volume associado às fronteiras de grão [9].

Para além de dispersão de óxidos em metais, síntese de ligas e compostos intermetálicos, outros materiais e problemas surgidos com a moagem merecem ser citados: ligas amorfas, quasicristais, soluções sólidas estendidas, ligas de elementos imiscíveis, ligas de elementos com ponto de fusão muito diferentes, desordem induzida por moagem em ligas ordenadas ou em compostos, transformações polimórficas, transformações de fase, síntese de compostos (de metálicos a iónicos), síntese de compósitos, activação de sólidos minerais (diminuição das temperaturas de reacção e aumento da velocidade de reacção) e moagem reactiva que põe em jogo uma reacção química (ex: oxidação-redução).

3- Consolidação de materiais resultantes de moagem

As propriedades únicas dos materiais nanoestruturados só são completamente exploradas se os pós forem consolidados. A chave da consolidação dos materiais metaestáveis é a densificação com o mínimo de crescimento microestrutural e/ou transformações microestruturais indesejáveis. A retenção da homogeneidade química é menos restritiva que a da retenção de fases metaestáveis. Muitos métodos têm emergido para a produção de materiais compactos e de estrutura ultra fina. Um deles, aplicado a metais e alguns intermetálicos, é o trabalho mecânico severo. Outra técnica, muito usada para a consolidação de cerâmicos e sólidos metálicos, é a sinterização a baixa temperatura. A segregação de átomos solutos para as fronteiras de grão, pode ajudar a estabilizar os materiais nanocristalinos contra o crescimento do grão. Em muitas ligas com calores de mistura positivos, as espécies minoritárias sofrem uma forte segregação química para as fronteiras de grão.

4- Vantagens e limitações da caracterização por espectroscopia de Mössbauer de materiais resultantes da moagem

A natureza estocástica do processo de moagem, relacionada por exemplo com a existência de distribuições estatísticas das características das colisões e das partículas apertadas e de distribuições heterogéneas de forças nos volumes de pó confinado [10], é uma fonte de heterogeneidades nos pós. A caracterização dos materiais nanoestruturados é difícil por causa da sua heterogeneidade básica e do seu parcial (ou em alguns casos total) carácter desordenado (elevada densidade de fronteiras de grão, desordem química, etc). A espectrometria de Mössbauer, que é só sensível a fases que contenham o isótopo a ser investigado (por exemplo, ^{57}Fe ou ^{119}Sn), fornece contudo informação sobre materiais resultantes da moagem e nanoestruturados com características estatísticas fiáveis que complementam resultados das técnicas de difracção. A identificação de fases a partir das “fingerprints” hiperfinas é, por exemplo, muito útil quando amostras de múltiplas fases ou estruturas cristalográficas complexas fornecem difractogramas com muitas linhas largas que se sobrepõem fortemente. Já referimos que a espectrometria de Mössbauer é uma técnica sem rival para uma caracterização do efeito de contaminação dos pós moídos pelos utensílios de moagem, geralmente feitos de aço. Para além disso os espectros de Mössbauer exibem características associadas a :

1. grande densidade de defeitos constituintes dos materiais (por exemplo, fronteiras de grão, interfaces, interfases, superfícies, fronteiras antifase [11]). Os espectros associados aos defeitos têm em geral componentes alargadas que podem, contudo, ser parcialmente mascaradas pelas componentes espectrais associadas aos grãos. A introdução de defeitos, por exemplo durante a moagem ou a sua remoção com recozimentos, pode ser convenientemente seguida quantitativamente pela espectroscopia de Mössbauer a partir das áreas espectrais relativas. No caso de sistemas magnéticos, é muitas vezes possível extrair as suas distribuições de campo magnético hiperfino (HMFD) e assim estimar razoavelmente a variação do momento magnético médio associado aos defeitos em consideração. Os fenómenos de relaxação magnética, por exemplo, podem alterar as formas espectrais. Eles estão relacionados com os nanogrãos e são claramente observados em óxidos [12], ou compostos intermetálicos (ex: FeSn_2 antiferromagnético [13]). Os nanogrãos ferro- ou ferrimagnéticos constituem monodomínios. Um abrandamento das flutuações pode resultar na interação destes grão que não são isolados. Os fenómenos de relaxação podem ser explorados para determinar as distribuições de tamanho de grão. É difícil extrair informação quantitativa dos materiais referidos a partir dos modelos de relaxação, que são em geral muito simplificados. O pré-requisito de materiais muito bem caracterizados [14] é difícil em materiais provenientes de moagem.

2. síntese de soluções sólidas estendidas.

A espectroscopia de Mössbauer permite verificar se a mistura ocorre ao nível atómico, como feito para ligas Fe-Cu [15] e soluções sólidas Fe-Sn [16] e Fe-Pd [17], por exemplo. A distribuição dos átomos solutos com possíveis efeitos de ordem de curto alcance pode ser investigada. Em soluções sólidas nanocristalinas concentradas pode, contudo, ser difícil separar completamente as várias componentes espectrais.

3. transformações de fase que ocorrem sob moagem, tais como transformações polimórficas e transformações ordem-desordem por exemplo em FeCo B2 moido [18], cujo desenvolvimento, cinética e estados estacionários podem ser caracterizados por espectroscopia de Mössbauer e comparados com desordem termicamente induzida como investigado para a liga Heusler Ni_2MnSn [19].

Em resumo, a interpretação dos detalhes dos espectros de Mössbauer de materiais nanoestruturados não é simples. Felizmente, resultados significativos podem ser extraídos de análises que não requerem desconvolução detalhada das contribuições espectrais. Desta maneira, fenómenos difíceis de detectar em padrões de difracção podem ser evidenciados pelas suas assinaturas Mössbauer.

5- Princípios básicos da espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia de Mössbauer é baseada na fluorescência ressonante sem recuo de fótons, observada em certos núcleos atómicos. Este método, torna possível medir os níveis de energia nuclear com grande certeza (até 13-15 décimas eV). Esta precisão permite determinar a ligeira variação dos níveis de energia nuclear, causada por interacções entre os electrões e o núcleo. Estas interacções reflectem variações na

estrutura electrónica, magnética, geométrica ou em defeitos, assim como em vibrações da rede, servindo como base a uma variedade de aplicações analíticas.

Os parâmetros de Mössbauer apresentam-se resumidamente em seguida. As unidades são classicamente as unidades de velocidade, em particular *mm/s*. Convertem-se estas unidades em energias multiplicando por E_0/c .

O **desvio isomérico químico** δ_C , surge do desvio de energia nuclear causado pela interacção monopolar eléctrica entre o núcleo e os electrões s que têm densidade não nula no núcleo. Assim, este parâmetro é influenciado pelo estado de oxidação e pela ocupação das orbitais electrónicas.

$$\delta_C = \Delta E_{IS} = \alpha \Delta |\psi(0)|^2$$

onde ΔE_{IS} é a diferença entre as energia de transição do absorvente e da fonte, E_0 é a energia de transição do núcleo nu, c a velocidade da luz, e $\Delta |\psi(0)|^2$ é a diferença entre as densidades electrónicas de dois núcleos idênticos, um embebido no material da fonte e o outro no absorvente. O factor α compreende vários factores, incluindo a diferença entre o raio nuclear do estado excitado e o do fundamental para o mesmo núcleo.

O **desvio Doppler de segunda ordem** δ_{SOD} , está relacionado com a velocidade média quadrática $\langle u^2 \rangle$ das vibrações da rede: $\delta_{SOD} = -\frac{\langle u^2 \rangle}{2c}$. Da equação vê-se que δ_{SOD} diminui com o aumento da temperatura.

O **desvio isomérico** δ , i.e., o desvio nos picos observado nos espectros, consiste de dois termos

$$\delta = \delta_C + \delta_{SOD}$$

em que δ_C não depende da temperatura.

A **separação quadrupolar** Δ , surge da separação dos níveis de energia nuclear causada pelo gradiente de campo eléctrico não homogéneo dos electrões de valência e ligantes. Esta interacção é determinada pelo momento quadrupolar nuclear Q e as componentes E_{ij} do tensor gradiente de campo eléctrico causado pelos electrões de valência e ligantes no núcleo. Se os estados excitado e fundamental forem caracterizados respectivamente pelos números quânticos $I = 3/2$ e $I = 1/2$ (que é o caso de ^{57}Fe e ^{119}Sn), a separação quadrupolar é dada pela fórmula

$$\Delta = \frac{1}{2} e Q V_{33} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

onde e é a carga do electrão, η o parâmetro de assimetria calculado a partir das segundas derivadas do potencial eléctrico V : $\eta = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}}$

Note-se que $E_{ij} = -V_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$. As coordenadas dos eixos cartesianos são

definidas tal que $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$.

Para uma carga pontual ez situada em $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$, as componentes V_{ij} no núcleo ($\vec{r} = 0$) vêm

$$V_{ij} = eZ \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^3} \quad \text{onde } \delta_{ij} \text{ é o símbolo de Kronecker.}$$

A separação quadrupolar é proporcional à separação dos picos do dubleto quadrupolar no espectro de Mössbauer. Este parâmetro é também dependente da temperatura devido à dependência da temperatura da população dos níveis de valência.

A **separação magnética**, Δ_m , observada nos espectros de Mössbauer, decorre da separação de Zeeman dos níveis de energia do núcleo desde que uma densidade de fluxo magnético, B , aí exista. A fórmula da separação de Zeeman é

$$\Delta_m = -g_I \mu_N B \Delta m_I$$

onde g_I é o factor nuclear que depende do spin nuclear I do núcleo, m_I é o número quântico magnético e μ_N é o magnetão nuclear.

A densidade de fluxo magnético é proporcional à separação dos picos do correspondente sexteto magnético e é, então facilmente determinada a partir do espectro de Mössbauer.

A separação magnética não se restringe a materiais ferro- ou ferrimagnéticos. Também se observa em cristais antiferromagnéticos, como a hematite ou MnO) em que os momentos magnéticos das diferentes subredes se cancelam e não são por isso atraídos por um ímã. Até materiais paramagnéticos podem produzir separação magnética se o “flipping” dos spins desemparelhados for lento por alguma razão.

O **factor de Debye-Waller** ou Lamb Mössbauer, f , é uma medida da probabilidade de fluorescência ressonante sem recuo dos fónons. É definido como a razão entre o número de eventos sem recuo (emissão ou absorção) e o número total de eventos. Pode ser expresso pela equação:

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle r^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação da transição de Mössbauer e $\langle r^2 \rangle$ é a amplitude média quadrática da vibração dos átomos de Mössbauer aprisionados na rede.

Este factor é um dos coeficientes que determina a área dos picos de Mössbauer em função da concentração das espécies atómicas. Como a relação é monotónica (quase proporcional), quanto maior for a concentração e o factor f de uma dada espécie atómica, maior a área de ressonância espectral. Na aproximação do absorvente fino, para a **área do pico** (intensidade) A_k da espécie de Mössbauer k , tem-se:

$$A_k \propto f_{a,k} c_{a,k}$$

onde $f_{a,k}$ é o factor de Debye-Waller da espécie atómica k no absorvente e $c_{a,k}$ é a concentração das mesmas espécies no absorvente.

O último parâmetro que mencionamos é a **largura do pico** de Mössbauer (largura a meia altura) cuja dependência com a temperatura será discutida adiante.

Dependência dos parâmetros de Mössbauer de alguns parâmetros experimentais

A **dependência com a temperatura** dos parâmetros Mössbauer pode ser medida com relativa facilidade. A mesma amostra é medida a diferentes temperaturas, uma vez que a dependência com a temperatura é muitas vezes diferente para as diferentes

componentes espectrais, e, assim, isso pode ajudar a distinguir entre espécies cujas “fingerprints” são semelhantes sob determinadas condições, mas diferentes a temperaturas mais baixas ou mais altas.

- *Desvio isomérico.* A dependência com a temperatura é determinada pela do desvio de Doppler de segunda ordem. Um exemplo a ver é o do ^{119}Sn no $\text{V}_3\text{Ga}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}$ [20].
- *Separação quadrupolar.* A dependência com a temperatura provem da mesma dependência dos diferentes níveis de valência, desde que a contribuição da valência para o gradiente de campo eléctrico não seja muito pequena. Esta dependência é ilustrada no caso de $\text{Cd}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [21, pp78]
- *Factor de Debye-Waller.* A dependência da temperatura do factor f pode ser calculada a partir do modelo de Debye [21] para os sólidos:

$$f(T) = \exp \left\{ - \frac{3E_R}{2k\theta_D} \left(1 + 4 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right\}$$

onde E_R é a energia de recuo do núcleo, k a constante de Boltzmann e θ_D a temperatura de Debye.

Para $T \ll \theta_D$ obtém-se do modelo de Debye para os sólidos [21]:

$$f(T) = \exp \left\{ - \frac{E_R}{k\theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right\}$$

- *Separação magnética.* A dependência da temperatura neste caso depende da natureza da interacção magnética a ser investigada no material.

Para uma simples interacção magnética e por exemplo se a lei de Bloch for válida para o campo, tem-se

$$\frac{\Delta E_m(T)}{\Delta E_m(0K)} = 1 - C T^{3/2}$$

onde C é um coeficiente.

No caso de alguns materiais paramagnéticos exibindo espectros magneticamente separados, a separação magnética é devida ao tempo de relaxação de spin relativamente mais alta comparada com o tempo de vida média do estado excitado do núcleo de Mössbauer. Neste caso, a dependência da temperatura é governada pela da relaxação spin-rede do material [21].

- *Largura de pico.* A dependência da temperatura da largura de pico W causada pelo movimento difuso do núcleo ressonante pode ser expressa quer pela fórmula

$$\frac{\Delta W}{W} = \exp \left(- \frac{E^*}{kT} \right)$$

quer por

$$\Delta W = \frac{2}{\tau_0} \hbar \left[1 - \int e^{ikr} h(\vec{r}) d\vec{r} \right]$$

sendo E^* a energia de activação, \vec{k} o vector de onda do fotão, $h(\vec{r})$ a densidade de probabilidade de encontrar um átomo após um salto no ponto \vec{r} e τ_0^{-1} é a frequência do salto.

A **dependência com a aplicação de um campo magnético externo** dos parâmetros Mössbauer pode ser muito importante pois, escolhendo uma densidade de fluxo magnético externo apropriada, tem-se um espectro com melhor resolução. A *densidade de fluxo magnético efectivo*, B , medida no núcleo, consiste em dois termos:

$$B = B_{ext} + B_{int}$$

em que B_{ext} é a densidade de fluxo magnético externa e B_{int} é a *densidade de fluxo magnético interna*, que consiste de várias componentes de diferentes origens [21].

A utilização de um campo magnético externo torna possível determinar o sinal da separação quadrupolar a partir da separação magnética induzida, no caso da espectroscopia ^{57}Fe e ^{119}Sn de materiais não magnéticos. O efeito do campo magnético externo na separação magnética de materiais magnéticos, depende da natureza do acoplamento magnético (i.e. se o material é ferro-, ferri- ou antiferromagnético) [22].

A **dependência angular das áreas dos picos** está relacionada com a dependência angular das probabilidades de transição das diferentes transições nucleares.

- *Sextetos magnéticos*. A dependência angular das áreas relativas dos picos do sexteto magnético que aparece nos espectros de ^{57}Fe e ^{119}Sn (ambos representando a transição nuclear $I = 3/2 \rightarrow 1/2$) é dada pelas expressões:

$$A_1(\theta) = A_6(\theta) = \frac{3}{16} (1 + \cos^2 \theta)$$

$$A_2(\theta) = A_5(\theta) = \frac{4}{16} (1 - \cos^2 \theta)$$

$$A_3(\theta) = A_4(\theta) = \frac{1}{3} A_1(\theta) = \frac{1}{3} A_6(\theta) = \frac{1}{16} (1 + \cos^2 \theta)$$

onde θ é o ângulo entre a direcção do raio γ e a direcção efectiva da densidade de fluxo magnético; e os índices nas áreas referem-se aos números dos picos do sexteto. (Nas equações, as áreas dos picos foram normalizadas à área total do sexteto).

Se a direcção do campo magnético efectivo variar de ponto para ponto numa amostra de modo que cada direcção tenha a mesma probabilidade de ocorrer, as áreas relativas dos picos (intensidades) do sexteto resultante vem em média:

$$A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$$

que é o caso típico de amostras antiferromagnéticas em pó sem textura. Materiais ferromagnéticos maciços têm também essa tendência, uma vez que os momentos magnéticos dos seus domínios apontam em direcções ao acaso.

Um exemplo de textura magnética é dado pela estrutura multicamadas $\text{Fe}42\text{Å}/\text{Gd}84\text{Å}$ [23]. As intensidades relativas do sextupletto principal do espectro são dadas pela relação $3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3$, mostrando que os momentos estão confinados ao plano das camadas ($\theta = 90^\circ$). A aplicação de um campo magnético perpendicular a γ e paralelo ao plano das camadas não modifica em nada a forma do espectro. Para ter acesso à distribuição dos momentos no

plano das camadas, é necessário inclinar a amostra em volta do eixo do campo magnético aplicado de modo que o ângulo entre a normal ao plano e o feixe γ seja por exemplo de 45° .

Para o caso de um efeito Zeeman puro, tendo o campo hiperfino magnético a direcção segundo OZ, pode-se escrever para as intensidades relativas das seis transições permitidas, a relação $3 : x : 1 : 1 : x : 3$ onde $x = \frac{4 \sin^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta}$ para as

transições $m_I = \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$. Se uma amostra sofre uma magnetização espontânea, encontram-se as seguintes situações:

1. na ausência de textura magnética, a distribuição dos momentos magnéticos no espaço aleatório em relação ao feixe γ , $\langle \sin^2 \theta \rangle$ e $\langle \cos^2 \theta \rangle$ valem respectivamente $2/3$ e $1/3$. Obtém-se $x = 2$ para as riscas intermédias do sextupletto.
 2. todos os momentos magnéticos são paralelos ao feixe de raios γ : $x = 0$
 3. todos os momentos magnéticos são perpendiculares ao feixe γ : $x = 4$
 4. textura aleatória: $0 < x < 4$
- *Dubletos quadrupolares*. Neste caso, as áreas relativas (intensidades) dos dubletos [24], representando as transições $m_I = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ e $m_I = \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$, serão:

$$A_{\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2}(\theta) = \frac{3}{8} (1 + \cos^2 \theta)$$

$$A_{\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2}(\theta) = \frac{3}{8} \left(\frac{5}{3} - \cos^2 \theta \right)$$

onde θ é o ângulo entre as direcções do raio γ e do eixo principal do gradiente de campo eléctrico no núcleo (as áreas dos picos estão normalizadas à área total do dubleto).

Numa amostra em pó bem misturada, onde há uma distribuição aleatória de gradientes de campo eléctrico, espera-se um dubleto simétrico tendo os picos iguais áreas. O desvio da simetria é em geral indicação de textura. Outra possível razão para a assimetria é o efeito de Goldanskii-Karyagin, que é causado pela (rara) anisotropia do factor de Debye-Waller.

- “*Ângulo mágico*”. O método por rotação até ao ângulo mágico (ângulo tal que $3 \cos^2 \theta = 1$, $\theta = 54,74^\circ$) de Grenèche e Varret [25] permite ultrapassar o efeito das texturas magnéticas que podem complicar o cálculo das distribuições de campo hiperfino. A normal à amostra faz um ângulo mágico com a direcção do feixe γ e em geral, pelo menos quatro espectros são acumulados durante tempos iguais para quatro posições sucessivas da amostra no seu plano. As posições sucessivas fazem entre elas ângulos de 90° . Estudos finos em ligas amorfas Fe-C e Fe-B, por exemplo, têm sido feitos [26]. Os espectros podem fornecer valores típicos das separações nas distribuições de campo hiperfino que dependem pouco da concentração e têm valores médios de 51kG a 4K.

6- Estudos de mecanosíntese por espectroscopia de Mössbauer

Formação de ligas

Muitos sistemas binários $Fe_{1-x}T_x$ preparados por mecanosíntese apresentam ligas ou compostos finais que não são magnéticos à temperatura ambiente (TA). As componentes magneticamente separadas dos espectros de Mössbauer à TA que não estão associadas com os produtos finais, são por isso, claramente observadas e a sua evolução com o tempo de moagem é facilmente caracterizável. Os espectros de Mössbauer TA, para pós moídos por tempos intermédios e longos, mostram características “quase-universais” com uma forma da distribuição de campo hiperfino estacionária [27] (figura 3).

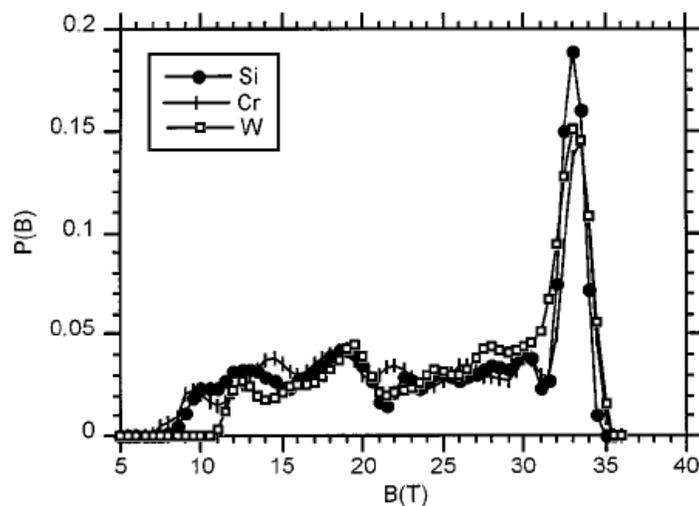


Figura 3: Distribuições de campo hiperfino do ^{57}Fe para as amostras preparadas por mecanosíntese: (a) $Fe_{50}Si_{50}$, (b) $Fe_{30}Cr_{70}$, (c) $Fe_{50}W_{50}$ [5].

A forma estacionária é caracterizada por um pico estreito localizado num campo perto do do α -Fe (331kG) e por uma banda larga, quase incaracterística, de 5-10 T a 30-32 T. Esta banda representa 65-75% da distribuição de campo normalizada. Para provar a existência de tal banda, a figura 4 mostra um espectro de $Fe_{0.35}V_{0.65}$ moído por 4h, com uma boa relação sinal-ruído, que foi ajustado tendo em conta só o pico estreito “ α -Fe” e a componente central não magnética [28]: a discrepância entre o espectro calculado e o experimental é sem dúvida significativa.

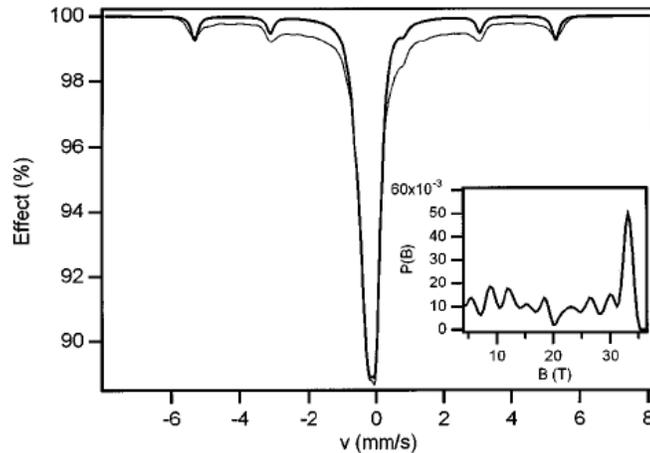


Figura 4: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe à temperatura ambiente para a amostra $\text{Fe}_{50}\text{V}_{50}$ obtida por mecano-síntese [5].

Para além disso, a contaminação em ferro da taça e bolas não pode ter um papel significativo, como discutido em [27], entre outros, porque o tempo de moagem é curto, e a contribuição do subspectro magnético para o espectro total decresce para zero com o tempo de moagem. As componentes magnéticas de um tal espectro, não podem ser associadas a uma única homogénea solução sólida rica em Fe, mas sim a algumas heterogeneidades.

É difícil deduzir as características morfológicas, químicas e estruturais das regiões das amostras provenientes de mecano-síntese, que são responsáveis pelas distribuições de campo hiperfino estacionárias, só com base nas interações hiperfinas. Para além disso, a espectrometria de Mössbauer não dá informação sobre as zonas ricas em T. Para além das fronteiras de grão, as principais contribuições para a banda larga sugerem-se provir de zonas heterogéneas que foram descritas por dois modelos esquemáticos que não se excluem mutuamente [27]:

- regiões ricas em Fe de tamanho nanométrico, separadas por outras regiões quer ricas em T quer por outras fases (ou fronteiras de grão) formadas por interfaces mal definidas, caracterizadas à escala atómica por distribuições de distancias de zonas planas e degraus de zonas altas.
- distribuição de soluções sólidas $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x$

Um exemplo de utilização de medidas magnéticas aliadas à espectroscopia de Mössbauer é a determinação de uma distribuição de tamanho bimodal de nanoclusters ricos em Fe em ligas $\text{Fe}_{23}\text{Cu}_{77}$ moídas 32h num moinho planetário [29].

Uma dificuldade na mecano-síntese é controlar o tamanho das partículas dos pós. Para evitar esta situação, a moagem por via húmida tem sido usada. Os agentes de controlo são habitualmente substâncias orgânicas que actuam como surfactantes, reduzindo o número de soldaduras a frio e fenómenos de fractura. Recentemente, pós nanocristalinos Ni_3Fe foram obtidos por via húmida usando o benzeno como surfactante [30].

Foi descoberto recentemente que a moagem de pós metálicos em argon de ultra alta pureza a temperaturas criogénicas, conduz à incorporação do argon no metal. Esta incorporação causa expansão por aumento da porosidade quando o material é recozido. O material resultante pode ser classificado como espuma de metal devido à

sua natureza altamente porosa. As amostras mais porosas tinham cerca de 50% de porosidade. Este efeito foi observado em Cu puro e numa liga de 81% Pd e 19%Zr [31].

Por fim, referimos que a mecanossíntese é também um método rápido e eficaz de fabricar supercondutores, como o comprovaram Yang et al fabricando supercondutores de SmFeCoAsO [32].

Ligas de elementos imiscíveis e soluções sólidas estendidas

A solubilidade do Sn no Cr é mal conhecida, mas é inferior a 1 at% [33]. O diagrama de equilíbrio não apresenta nenhum composto intermetálico, mas um composto metaestável Cr_2Sn_3 foi preparado por um processo de amalgamação [34]. O sistema Cr-Sn apresenta um interesse suplementar para a caracterização do estado nanocristalino: o Sn segrega nas fronteiras de grão do crómio (e também do ferro), ou mesmo nas sub-fronteiras com um campo hiperfino nulo, enquanto que os átomos de Sn nos grãos vêm um campo não nulo ou uma distribuição de campo.

Soluções sólidas cúbicas de corpo centrado estendidas, formam-se por moagem de elementos simples. Os espectros Mössbauer [35] são os de compostos não magnéticos à temperatura ambiente, ao contrário de espectros de ligas $\text{Cr}_{0,998}\text{Sn}_{0,002}$. A 77K os espectros ($x(\text{Sn})$ de 0,03 a 0,10) são constituídos por uma risca central intensa ($B=0$) e uma parte larga que mostra que uma fracção da amostra é magnética. A comparação dos espectros a 77K e a 4.2K mostra, para além disso, que uma fracção dos átomos de estanho a $B=0$ vê um campo não nulo quando se diminui a temperatura. As amostras são magneticamente heterogéneas.

A solubilidade do Sn nas ligas Fe-Cr é de 2 at%. Este sistema permite ser estudado por espectroscopia Mössbauer do Fe e do Sn. A solubilidade do Sn foi aumentada pelo menos até 6 at% [36], confirmada pelo aumento do parâmetro de rede das soluções sólidas cúbicas de corpo centrado. As amostras têm uma distribuição de campo hiperfino, cujo valor médio diminui com o aumento da concentração de Sn.

O sistema binário Fe-Cu é um dos mais estudados entre os sistemas com calor positivo de mistura. O ferro e o cobre são praticamente imiscíveis à temperatura ambiente e a solubilidade de equilíbrio do Cu no Fe é de 0,14 at% e 0,61 at% a 723K e a 923K, respectivamente. Ligas Fe-Cu têm sido sintetizadas por técnicas de sputtering e desde os anos 90 por mecanossíntese [37]. A liga $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ é não magnética à temperatura ambiente, sendo o espectro Mössbauer constituído por um dubleto. A 82K, a maior parte da amostra apresenta uma distribuição do campo hiperfino [28].

A moagem é conhecida por estender a solubilidade do Sn no Fe (de 10 at% para mais de 60 at% [38]). Da mesma forma é possível sintetizar ligas desordenadas ccc Fe-Co-Sn. A solubilidade do Sn nas ligas Fe-Co é consideravelmente estendida por mecanossíntese, de menos de 1 at% no equilíbrio para pelo menos 10 at% [39]. As ligas são magnéticas à temperatura ambiente e o campo magnético hiperfino diminui com o aumento da concentração de Sn.

Citamos também o caso das ligas $\text{Fe}_{30}\text{Cr}_{70}$, onde se mostrou por magnetização que as ligas não eram miscíveis à escala nanométrica, com flutuações de composição da ordem de 10 at% numa escala de 4 nm [40].

Recentemente, a solubilidade de elemento imiscíveis como Ag e Bi, foi conseguida, até 5 at% Bi, por mecanossíntese a partir de elementos simples [41]

Fronteiras de grão

A espectrometria de Mössbauer tornou-se uma técnica experimental importante para a caracterização de materiais nanocristalinos. Os campos hiperfinos medidos por esta espectrometria, são perturbados pela desordem estrutural local nas fronteiras de grão. As componentes espectrais destes ambientes locais distorcidos sobrepõem-se a um espectro de átomos em sítios cristalinos regulares. É por isso que os sinais dos ambientes das fronteiras de grão, da maioria das amostras maciças, são muito fracos para ser identificados nos espectros. Contudo, no caso de materiais nanocristalinos, a elevada fracção de átomos nas fronteiras de grão, tornou a espectrometria de Mössbauer uma técnica prática para estudos detalhados de fronteiras de grão.

Juntao a espectrometria de Mössbauer e a difracção de raios X, é possível determinar a largura das fronteiras de grão. Os resultados experimentais mostraram diferença entre as fronteiras de grão de metais cfc e ccc. Obtém-se uma largura estrutural das fronteiras de 1,2 nm para ligas ccc Fe-Cr e Fe-Ti, um pouco mais largas para Mo-Fe, e cerca de 0,5 nm para ligas cfc Ni-Fe e Fe-Mn.

Estes resultados apoiam o abandono do “modelo de gás” do arranjo atómico, para as fronteiras de grão.

Amorfização de estado sólido por moagem

A amorfização por moagem contribuiu largamente para o progresso actual dos estudos de mecanosíntese. Não existe ainda unanimidade para a explicação deste fenómeno frequentemente observado. A interpretação mais popular baseia-se nos diagramas de equilíbrio metaestáveis e na amorfização de estruturas lamelares deformadas na presença de fortes gradientes de concentração. Uma outra abordagem, considera a amorfização como resultado de um equilíbrio dinâmico em sistemas forçados, longe do equilíbrio termodinâmico habitual, por uma acção mecânica permanente.

As ligas Fe-Zr preparadas por diferentes técnicas, apresentam as mesmas variações de parâmetros hiperfinos médios [42]. Nas ligas Fe-B, a amorfização por moagem produz-se para concentrações em boro superiores a 30 at%, enquanto que ela se observa por arrefecimento rápido a partir do estado líquido para concentrações inferiores a 30 at%. As ligas amorfas Fe-Sn formam-se de forma transitória por moagem da solução FeSn₂. O composto intermetálico FeSn₂ com nanogrãos (10 nm) forma-se por cristalização desta liga amorfa, como mostra a microscopia electrónica de alta resolução. Fenómenos de relaxação são observados nos espectros de Mössbauer destas partículas nanométricas antiferromagnéticas, que apresentam uma larga fracção não magnética à TA [43].

A preparação por mecanosíntese de ligas FeCr é muito sensível aos utensílios usados [44], havendo amorfização parcial quando se usam taças não tratadas.

Sublinhemos que a moagem é também um meio de introduzir desordem. Por exemplo, o composto ordenado β -FeSi₂ transforma-se no desordenado α -FeSi₂ [45], nas condições usadas. É bom recordar que resultados diferentes podem ser obtidos para condições iniciais e tempos de moagem diferentes, mas também para condições

dinâmicas diferentes. De facto, uma experiência em certas condições experimentais representa só um ponto num diagrama dinâmico.

Transformações de fase

As transformações de fase em materiais nanocristalinos podem diferir das dos materiais convencionais (cinéticas de transformação, fases metaestáveis, ...). Diferenças têm sido reportadas por exemplo para ligas FeCr e FeCrSn [46, 35] e para ligas FeV quase equiatômicas para as quais a formação da liga metaestável B2 compete com a da fase sigma [47, 48].

Em alguns casos, factores extrínsecos, por exemplo na moagem a alta energia a contaminação por gases residuais ou materiais da moagem, podem levar a transformação a um estado final que difere daquele que seria alcançado apenas acção da moagem. O ferro e ligas FeCr quase equiatômicas são sensíveis à presença de gases quando moídos em moinhos de alta energia [49-51].

O comportamento sob moagem em vácuo da fase sigma na liga FeCr foi estudado por Bakker et al [52] tendo sido concluído que a fase sigma não é estável e que se transforma numa fase bcc nanoestruturada, a única identificada por difracção de raios X, para mais de 10h de moagem. A evolução da fase sigma e a da fase bcc sob moagem, foi estudada por Costa et al, tanto sob árgon como sob vácuo, tendo-se verificado por espectroscopia de Mössbauer uma concomitante fase amorfa que cristaliza aos 600°C [53, 54]. Esta amorfização parece ser intrínseca ao processo e depender apenas da potencia injectada.

Ordem- desordem

A desordem induzida por moagem em ligas ordenadas, ou o regresso ao equilíbrio de ligas desordenadas preparadas por mecanosíntese, é actualmente objecto de vários estudos. Mostramos aqui a diferença entre desordem induzida termicamente e mecanicamente na liga Heussler L2₁ ferromagnética Ni₂MnSn (oito cubos bcc com Ni nos vértices e centros ocupados alternativamente por Mn e Sn) [55].

Ni₂MnSn tal como obtida por moagem, que permanece na estrutura L2₁ com tendência para a ordem tipo B2, tem uma estrutura magnética desordenada, enquanto que as amostras de arrefecimento rápido (as-quenched) permanecem basicamente ferromagnéticas. As distribuições de campo magnético hiperfino ¹¹⁹Sn a 80K das amostras as-quenched têm duas características: um pico principal perto de 90kG, a única contribuição esperada para uma liga perfeitamente ordenada, uma larga cauda em campos baixos [5] figura 5.

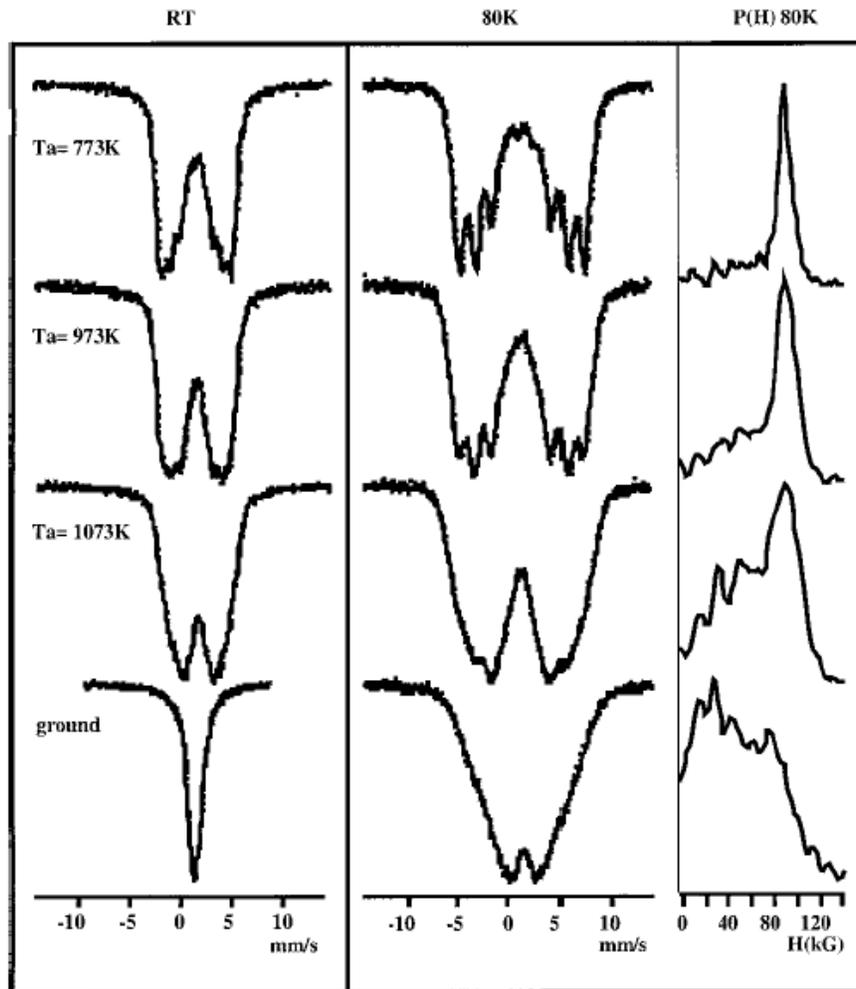


Figura 5: Espectros Mössbauer do Sn^{119} à temperatura ambiente e a 80K de Ni_2MnSn , quer arrefecido rapidamente a partir de T_a , quer moído, e distribuições de campo hiperfino associadas aos espectros registados a 80K [6].

Os espectros das amostras moídas diferem bastante dos das amostras as-quenched, com largas distribuições de campo.

As propriedades hiperfinas confirmam que a desordem em amostras moídas difere da desordem em amostras arrefecidas rapidamente. É provavelmente impossível encontrar uma temperatura de recozimento que forneça amostras as-quenched com a mesma desordem química que as amostras moídas. A mistura mecânica induz saltos atômicos que não ocorrem necessariamente nos processos térmicos.

Algumas características parecem ser comuns à reordenação de materiais nanocristalinos quimicamente desordenados, apesar das diferenças nos métodos de síntese, microestruturas e estruturas ordenadas [5]. A reordenação pode ocorrer a temperaturas baixas e envolve só alguns saltos de lacunas de não equilíbrio. O valor do estado estacionário do parâmetro de ordem de longo alcance (LRO) é geralmente mais baixo que o mesmo parâmetro para amostras maciças.

Quasicristais

Os quasicristais não são magnéticos a maior parte das vezes, ou são-no só muito fracamente. A informação tirada dos espectros de Mössbauer diz respeito à distribuição de efeito quadrupolar, sendo a forma detalhada incerta devido às distribuições associadas ao desvio isomérico. O cálculo destas distribuições é difícil, e as conclusões relativas à presença de uma “desordem” (sem outra explicação) são decepcionantes. Contudo abordaremos alguns exemplos: Estudos em $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{14.85}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{10}$ amorfo e icosaédrico [56], mostram que o efeito quadrupolar médio e a largura da sua distribuição são mais elevados no quasicristal que na liga amorfa. Esta observação é difícil de associar à desordem estrutural. A moagem de quasicristais $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ induz uma desordem química que provoca, em certas condições, uma transformação em fase amorfa, posta em evidência também por espectroscopia de Mössbauer [57].

Superparamagnetismo e relaxação

A espectroscopia de Mössbauer fornece, talvez, a prova final do superparamagnetismo de Néel. O espectro de uma amostra parcialmente superparamagnética apresenta-se na figura 6, onde a sobreposição de um dubleto com um sexteto se pode observar. O dubleto caracteriza a fracção superparamagnética da amostra, enquanto que o sexteto é a “fingerprint” da fracção magnética convencional da amostra. Claramente, a amostra tem uma larga distribuição de tamanho de partículas, onde uma fracção com o menor tamanho de partículas é superparamagnética.

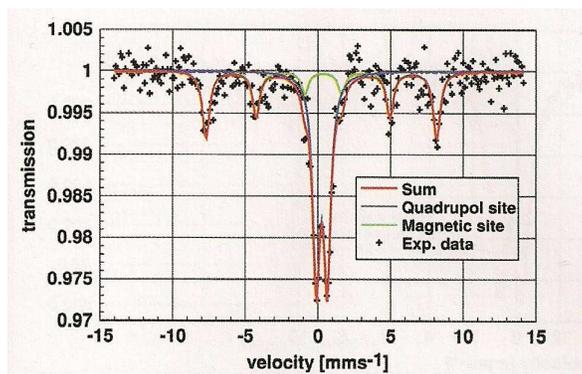


Figura 6: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe obtido à temperatura ambiente de uma ferrite parcialmente superparamagnética [58].

A figura 7 mostra o espectro de uma ferrite que consiste de duas componentes: a primeira componente é o núcleo da ferrite superparamagnética e a segunda componente representa a superfície das partículas.

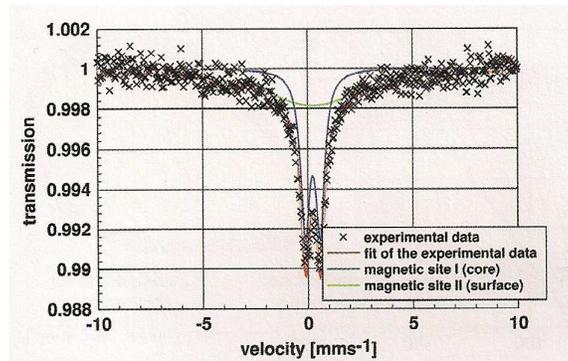


Figura 7: Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe obtido à temperatura ambiente de uma ferrite. O ajuste dos dados experimentais foi feito com um dubleto representando o núcleo superparamagnético e uma larga linha característica da superfície magneticamente desordenada [58].

Hidretos metálicos

Os hidretos metálicos têm aplicações comerciais, tais como, materiais de armazenamento de hidrogénio e eléctrodos para baterias. Vários elementos e ligas, em particular materiais envolvendo metais de transição, têm mostrado poder absorver grandes quantidades de hidrogénio. O titânio é um bom exemplo de tal material. Contudo, as aplicações têm sido limitadas devido à dificuldade em preparar hidretos de titânio.

A observação da preparação de nitretos por mecano-síntese de metais sob atmosfera de azoto sugeriu a possibilidade de produzir hidretos metálicos por moagem em atmosfera de hidrogénio. Este processo foi relatado não só para o titânio mas também para Mg e Zr [59].

Amostras de $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{12}\text{Fe}_5$ foram estudadas por espectroscopia de Mössbauer depois de hidrogenadas por moagem, e os resultados comparados com a de amostras hidrogenadas por outros métodos [58]. Nestes últimos a absorção de hidrogénio pouco efeito tinha nos espectros de Mössbauer das amostras, enquanto que os resultados das amostras moídas mostraram que o hidrogénio tinha um grande efeito nos ambientes do Fe.

Também têm sido preparadas por mecano-síntese a fim de melhorar as propriedades de armazenamento do hidrogénio. É o caso dos nanocompósitos Mg-Sn [60], ligas Li-Si [61] e compósitos à base de Mg-Ti [62].

Mecanoquímica

As reacções químicas podem ser influenciadas por acções mecânicas externas. A moagem reactiva do alumínio e de óxidos de diversos metais, permite sintetizar nanocompósitos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – metal. Tais compósitos podem também ser obtidos por moagem directa de misturas de pós de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de metais e, assim, ser comparados com os anteriores. Uma reacção progressiva ou uma reacção brutal após um certo tempo de activação têm lugar, conforme o sistema considerado e as condições da moagem.

Apresentaremos alguns resultados relativos ao Fe e ao sistema FeCr [24]. Uma concentração em Cr de 13% em peso, a mesma da taça e bolas, foi escolhida de modo a reduzir a contaminação pelos materiais de moagem. O óxido de crómio Cr_2O_3 foi o moderador da redução da hematite Fe_2O_3 . A difracção de raios X e a espectrometria de Mössbauer mostram que a reacção é total ao fim de 27 min. Após 4h de moagem, uma análise por microsonda e os espectros de Mössbauer mostram que o Fe contém cerca de 10 at% de Cr em solução. A moagem directa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Fe, Cr, durante 4 h dá Fe com menos de 3 at% Cr. Como no caso dos compósitos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Fe, os espectros Mössbauer a existência de Fe^{2+} num ambiente análogo à do alumínio na hercinite FeAl_2O_4 . Há também contribuições Fe^{3+} e Fe^{4+} . Observam-se, por RMN, ambientes com 5 átomos de oxigénio que podem ser atribuídos aos átomos de alumínio nas fronteiras de grão.

A síntese de compósitos $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Ti por moagem reactiva da anatase TiO_2 mostra a formação transitória da forma ortorrómbica a alta pressão do tipo $\alpha\text{-PbO}_2$. Esta estrutura é também observada por moagem directa da anatase.

No caso dos óxidos, as modificações estruturais e químicas induzidas pela moagem, permitem pôr em evidencia a importância da natureza dos materiais constituintes das jarras e bolas.

A redução da hematite em magnetite nanocristalina, pode ser induzida por moagem em taça e bolas em carbureto de tungsténio [23]. Esta redução é ainda mais forte se no início se juntar carbono à hematite. A mecano-síntese de zircónio dopado com ferro, a partir de misturas moídas (ZrO_2 , Fe_2O_3), conduz a Fe^{3+} quando a moagem se faz em materiais de zircónio e em grande parte a Fe^{2+} , no caso de materiais em carbureto de tungsténio.

Os resultados precedentes sugerem que a natureza dos materiais de moagem pode ter grande importância impondo condições restritas ou não, à interface taça-óxido e bolas-óxido. A reacção ao contacto pó - material de moagem parece ser mais determinante que a natureza da atmosfera. As condições físicas e químicas devem ser tidas em conta para prever a evolução de certos materiais no decorrer da moagem.

Bibliografia

- [1] H. Gleiter, Progress in Materials Science, 33 (1989) 223-315; J. Appl. Cryst. 24 (1991) 79-90
- [2] J. Weissmuller, R. Birringer and H. Gleiter, Key Engineering Materials, 77-78 (1993) 161-170
- [3] C. Suryanarayana and C.C. Koch, Hyp. Inter. 130 (2000) 5-44
- [4] J.S. Benjamin, Metall. Trans. 1 (1970) 2943
- [5] G. Le Caër, T. Ziller, P. Delcroix, C. Bellouard, Hyp. Inter. 130 (2000) 45-70
- [6] G. Le Caër, P. Delcroix, S. Begin-Colin and T. Ziller, Hyp. Inter. 141-142 (2002) 63-72
- [7] H. van Swygenhoven et al, Phys. Rev. B 62 (2000) 831 ; Phys. Rev. B (2001) 134101
- [8] P. Kebabli, D. Wolf, Sh. Phillpot and H. Gleiter, Scripta Mater. 41 (1999) 631
- [9] C.E. Krill III et al, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 842
- [10] F. Radjai et al, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 274
- [11] S.J. Campbell and H. Gleiter, in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Vol 1, eds G.J. Long and F. Grandjean (Plenum Press, New York, 1993) p.241
- [12] S.J. Campbell and W.A. Kaczmarek, in: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science*, Vol 2, eds G.J. Long and F. Grandjean (Plenum Press, New York, 1996) p.273
- [13] F.H. Sanchez, L. Socolovsky, A.F. Cabrera and L. Mendonza-Zéllis, Mater. Sci. Forum 225-227 (1996) 713
- [14] E. Tronc and P. Jolivet, Mater. Sci. Forum 235-238 (1997) 659
- [15] L.B. Hong and B. Fultz, Acta Mater. 46 (1999) 2937
- [16] E.P. Yelkusev et al, J. Magn. Magn. Mater. 166 (1997) 334
- [17] M. Birsan et al, Phys. Rev. B 55 (1997) 11502
- [18] M. Meyer et al, Phys. Rev. B 60 (1999) 3206
- [19] G. Le Caër et al, Mater. Sci. Forum 225-227 (1996) 589
- [20] *Mössbauer Isomer Shifts*, eds G.K. Shenoy and F.E. Wagner (North Holland, Amsterdam, 1978) p. 106
- [21] A. Vértes, L. Korecz and K. Burger, *Mössbauer Spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam 1979)
- [22] *Mössbauer Spectroscopy, Topics in Applied Physics*, ed U. Gonser (Springer, Berlin 1975)
- [23] J.Ph. Bauer, Galerne 1993, p. C8
- [24] P. Gülich, R. Link and A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Springer, Berlin 1978)
- [25] J.M. Greneche and F. Varret, Sol. Stat. Comun. 54 (1985) 985
- [26] G. Le Caër, Galerne 1993, p.III
- [27] G. Le Caër, P. Delcroix, T.D. Shen and B. Malaman, Phys. Rev. B 54 (1996) 12775
- [28] T. Ziller, G. Le Caër and P. Delcroix, Mater. Sci. Forum 312 -314 (1999) 33
- [29] N.J.O. Silva, J.S. Amaral, V.S. Amaral, B.F.O. Costa and G. Le Caër, J. Phys: Condens. Mater. 21 (2009) 46003
- [30] B.V. Neamtu et al, Mat. Chem. Phys. 125 (2011) 364-369
- [31] B.K. VanLeeuwen et al, Mat Sci Eng A 528 (2011) 2192-2195
- [32] Z. Yang et al, J. Alloys Compds. 509 (2011) 2846-2849

- [33] S.M. Dubiel, *Phil. Mag. B* 66 (1992) 551
- [34] L. Hollan, P. Lecoq and A. Michel, *C.R. Acad. Sci. Paris* 258 (1964) 3309
- [35] R.A. Pontes, Tese de Doutorado, Nancy 1992
- [36] B.F.O. Costa, G. Le Caër and B. Luyssaert, *J. Alloys Compds.* 350 (2003) 36
- [37] K Ucnishi et al, *Z. Metalk.* 83 (1992) 132
- [38] E.P. Yelkusov et al, *J. Magn. Magn. Mater.* 166 (1997) 334
- [39] B.F.O. Costa et al, a publicar
- [40] E. Ma, *Prog. Mat. Sci.* 50 (2005) 413-509
- [41] S. Chithra, S. Lele and K. Chattopadhyay, *Acta Mater.* 59 (2011) 2009-2019
- [42] C. Michaelsen and E. Hellstern, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 117
- [43] G. Le Caër, P. Matteazzi and B. Fultz, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1387
- [44] B.F.O. Costa et al, *Mater. Proc. Techn.* 92-93 (1999) 395
- [45] B.F.O. Costa, G. Le Caër and M. Ramos Silva, *Mater. Sci. Forum* 587-588 (2008) 410
- [46] B.F.O. Costa, G. Le Caër and N. Ayres de Campos, *Phys. Stat. Sol (a)* 183 (2001) 235
- [47] T. Ziller, G. Le Caër, O. Isnard, P. Cenedese and B. Fultz, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 024204
- [48] P. Villars and L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (APSM, Metals Park, OH, 1985) p.2246
- [49] J. Ravers, D. Cook and T. Kim, *Phil. Mag. A* 78 (1998) 965
- [50] C. Lemoine, A. Finidiki, D. Lemarchand and J. Teillet, *J. Phys: Condens. Mater.* 11 (1999) 8341
- [51] A. Finidiki, C. Lemoine and J. Teillet, *Phys. B* 363 (2005) 271
- [52] H. Bakker, G.F. Zhou and H. Yang, *Progr. Mater. Sci.* 39 (1995) 159
- [53] B.F.O. Costa, G. Le Caër, J.M. Loureiro and V.S. Amaral, *J. Alloys Compds.* 424 (2006) 131
- [54] B.F.O. Costa, G. Le Caër and J.M. Loureiro, *J. Alloys Compds.* 483 (2009) 78
- [55] B.S. Murty and S. Ranganathan, *Int. Mater. Rev.* 43 (1998) 101
- [56] Z.M. Stadnik et al, ICAME-93, Vancouver, 1993
- [57] S. Nasu et al, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 3766
- [58] D. Vollath, *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Application* (Wiley-VCH, Weinheim, 2008)
- [59] R.A. Dunlap et al, *Hyp. Inter.* 130 (2000) 109-126
- [60] H.C. Zhong, H. Wang, L.Z. Ouyang and M. Zhu, *J. Alloys Compds.* 509 (2011) 4268-4272
- [61] K. Doi et al, *J. Power Sources* 196 (2011) 504-507
- [62] N. Mahmoudi, A. Kafrou and A. Simchi, *J. Power Sources* 196 (2011) 4604-4608