

**Produção e Cinética de Formação de
Nanoestruturas de α – Fe em Ligas do
Tipo-Nanoperm Ativadas
Mecanicamente**

Rodrigo Dias Pereira

**Doutorado em Ciências Físicas
Universidade Federal do Espírito Santo
2008**

Rodrigo Dias Pereira

**Produção e Cinética de Formação de
Nanoestruturas de α – Fe em Ligas do
Tipo-Nanoperm Ativadas
Mecanicamente**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, apresentada ao programa de Pós – Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Ciências Físicas.

**Universidade Federal do Espírito Santo
Programa de Pós – Graduação em Física
Vitória – ES, 2008**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Pereira, Rodrigo Dias, 1977-

P436p Produção e cinética de formação de nanoestruturas de α -Fe em ligas do tipo Nanoperm ativadas mecanicamente / Rodrigo Dias Pereira. – 2008.
136 f : il.

Orientador: Edson Passamani Caetano.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Materiais magnéticos. 2. Nanoestrutura. 3. Mössbauer, Espectroscopia de. I. Caetano, Edson Passamani. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 53

Dedicatória

Dedico este trabalho em especial à minha esposa Edna de Souza da Silva e a minha mãe Vera Lúcia Dias Pereira, por estarem ao meu lado me incentivando, apoiando e me dando todo o carinho, durante todas as etapas de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus.

À minha esposa Edna de Souza da Silva, por todo amor, carinho, companheirismo e compreensão durante esta jornada.

À minha mãe Vera Lúcia Dias Pereira, meu pai Manoel Simões Pereira e ao meu irmão Rafael Dias Pereira, que tudo fizeram para me dar condições e apoio em todas as fases da minha vida acadêmica.

Ao meu professor orientador, Edson Passamani Caetano, pela dedicação, atenção e paciência com que me orientou.

Ao prof. José Rafael Cápua Proveti pelas proveitosas discursões.

Ao amigo Breno Rodrigues Segatto pelo apoio, incentivo e amizade.

Ao amigo André Luiz Alves pelo grande auxílio durante algumas etapas trabalho.

À amiga Angelita Alves Teixeira pelo apoio e companheirismo constantes durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Aline Demuner, Fabio Xavier, Farley Sardinha, Paulo Sérgio Moscon, Thiago Matias e Aleksandro Masioli pela ajuda, incentivo, companheirismo e por estarem ao meu lado durante os bons e maus momentos.

À Enon Barros de Souza e Victor Valim Valentim pela dedicação e pela participação em algumas etapas deste trabalho.

Aos Amigos Izabel Wernesbach, Télika Alves de Oliveira, Rondinele Shultais Leite, Sandra Pereira da Rocha, Shirley Gaiba Barcelos, Silvia Fernandes Rocha e Andressa Bacchetti Pinto pelo incomensurável apoio durante a realização deste trabalho.

À todos os meus familiares e amigos que souberam compreender minhas ausências durante diversos momentos.

RESUMO

Ligas nanoestruturadas do tipo $\text{Fe}_{84}\text{M}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ ($\text{M}=\text{Zr}$, Nb e V) foram produzidas através da técnica de mecanossíntese usando dois procedimentos distintos (Série I - mistura seqüencial dos pós-elementares ou Série II - mistura total dos pós-elementares). Enquanto que a fase amorfa tipo FeMCuB foi obtida predominantemente para no primeiro procedimento (Série I), nanogrãos de $\alpha\text{-Fe}(\text{M})$ dispersos em uma matriz amorfa FeMCuB foram espontaneamente produzidos pela mecanossíntese no procedimento da Série II. O material nanocristalino também foi ativado na Série I após tratamento térmico em temperatura controlada. Os nanogrãos de $\alpha\text{-Fe}(\text{M})$ em ambas as Séries I e II possuem tamanhos de grãos, obtidos pela expressão de Scherrer, entre 8-10 nm. Utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial foram estudadas as cinéticas dos processos (i) de relaxação estrutural da matriz amorfa produzida por moagem, (ii) de transformação amorfo-cristalino da fase amorfa e (iii) da cristalização total dos materiais produzidos por mecanossíntese. A relaxação estrutural dos materiais recém-moídos ocorre por volta de 500 K, independentemente do elemento refratário (M), mas sua energia de ativação encontra-se em um intervalo entre 30 e 100 kJ/mol, que depende do procedimento (Série I ou Série II) e também do elemento refratário M (Zr, V, Nb). Tomando, por exemplo, a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ produzida nos procedimentos das Séries I e II foi verificado uma redução no valor do pico da temperatura de relaxação de aproximadamente 3%, mas as energias de ativação dos materiais preparados nas Séries I e II são substancialmente diferentes, ou seja, são 96 e 31 kJ/mol para as Séries I e II, respectivamente. O processo de cristalização ocorre no intervalo de temperatura de 730 – 750 K para o 1º. estágio e com energia de ativação da ordem

entre 55 e 160 kJ/mol, enquanto que o 2º. estágio da cristalização ocorre entre 636 e 939 K e com energias de ativação entre 105 e 330 kJ/mol, dependendo do elemento refratário e do tipo de procedimento de preparação da amostra (Série I ou Série II). Os valores das temperaturas de cristalização e das energias de ativação, associadas com os 1º e 2º estágios de cristalização, são menores para as amostras ativadas mecanicamente quando comparadas com os valores das respectivas grandezas obtidas para uma liga semelhante preparada por *melt-spinning*. Este efeito de redução dos valores das temperaturas e das energias foi associado principalmente com um grande número de defeitos nos pós moídos, induzidos pelo processo de mecanossíntese.

A espectroscopia Mössbauer foi à técnica usada para uma descrição da microestrutura dos materiais produzidos nas Séries I e II. Três regiões distintas foram observadas. As fases amorfas das matrizes FeMCuB foram caracterizadas por possuírem distribuições de campos magnéticos hiperfinos com pico em torno de 20 T. Dentro das fases amorfas das matrizes foi possível, em alguns casos, determinar regiões ricas e pobres em Fe. Por outro lado, os caroços/núcleos dos nanogrãos de α -Fe(M) possuem campos magnéticos hiperfinos em torno de 33 T, enquanto que os átomos de Fe nas superfícies dos nanogrãos de α -Fe(M) têm uma contribuição na distribuição de campos magnéticos hiperfinos em campos de aproximadamente 31T. As propriedades magnéticas e hiperfinas da liga amorfa $\text{Fe}_{84}\text{M}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ produzida nesta tese são comparáveis com as observadas na liga preparada pelo método de *melt-spinning* com composição química similar.

ABSTRACT

Nanostructured $\text{Fe}_{84}\text{M}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloys were produced by mechanosynthesis, using two different procedures (Serie I – sequential mixture of elemental powder or Serie II – mixture of all elemental powder). The amorphous phase type FeMCuB was dominantly obtained for the first procedure (Serie I), in the contrary, α -Fe(M) nanograins dispersed in an FeMCuB amorphous matrix were spontaneously produced by mechanosynthesis in samples of the serie II. The nanocrystalline material also was activated in the serie I using a temperature controlled annealing. The α -Fe (M) nanograins in both series I and II have sizes of grains, obtained by the Scherrer expression, of about 8 to 10 nm. Using the technique of exploratory differential calorimetry different aspects were studied: the kinetics of the processes of (i) the structural relaxation of the amorphous matrix produced by milling and of (ii) the amorphous to crystalline transformation of the amorphous phase and, (iii) the full crystallization of the materials produced by mechanosynthesis. The structural relaxation of the as-produced materials occurs around 500 K, independently of the refractory element (M), but its activation energy is in a range between 30 and 100 kJ /mol, which depends on the procedure (Series I or Series II) and also on the element refractory M (Zr, V, Nb). Considering, for example, the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy produced in the procedures of the series I and II, a reduction in the value of the peak temperature of the relaxation of approximately 3% was verified, but the energies of activation of the materials prepared in Series I and II are substantially different, respectively 96 and 31 kJ / mole for the Series I and II. The process of crystallization occurs in the range of temperature of 730 to 750 K for the first stage and with activation energy between 55 and 160 kJ /mol, while the second stage of

crystallization occurs between 636 and 939 K and with an activation energy between 105 and 330 kJ /mol, depending on the refractory element and the type of procedure for preparing the sample (Series I and Series II). The crystallization temperatures and activation energies, associated with the first and second crystallization stages, were found to be much lower for the milled alloys compared to corresponding melt-spun alloys, an effect associated with a larger number of defects induced by the mechanosynthesis process.

Mössbauer spectroscopy was the technique used for a description of the microstructure of materials produced in series I and II. Three different regions were observed. The amorphous phases of the FeMCuB were characterized by containing distributions of magnetic fields with hyperfine peak around 20 T. Within the amorphous phases of the different matrixes, it was possible in some cases to determine regions rich and poor in Fe. Moreover the grain core of the α -Fe(M) nanograins have hyperfine magnetic fields around 33 T , While the atoms of Fe on the surfaces of the α -Fe (M) nanograins have a contribution in the distribution of hyperfine magnetic fields around 31 T. The hyperfine and magnetic properties of the amorphous $\text{Fe}_{84}\text{M}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloys produced in this thesis were comparable to those found in *melt-spun* alloys with similar composition.

SUMÁRIO

Dedicatória	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO.....	X
Índice de Figuras.....	XIII
Índice de Tabelas	XX
CAPÍTULO 1	1
1. Introdução.....	1
CAPÍTULO 2	5
2. Transição de fase amorfo-cristalino	5
2.1 A equação de Arrhenius	5
2.2 O modelo de Avrami	7
2.2.1 Introdução	7
2.2.2 A Equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)	8
2.2.3 Nucleação e crescimento	9
2.3 Tratamentos não-isotérmicos.....	11
2.3.1 Método de análise	11
CAPÍTULO 3	13
3. Evolução cronológica: principais resultados reportados na literatura sobre as ligas tipo Nanoperm FeMCuB (M = elemento refratário)	13
3.1 Estrutura e Microestrutura.....	13
3.2 Cinética de cristalização.....	24
CAPÍTULO 4	27
4.1 Princípios de Moagem	27
4.1.1 Reação de estado sólido.....	27
4.1.2 Moagem em altas energias (MAE)	28
4.1.2.1 Tipo de moinho	29
4.1.2.2 Tipo de vial e ferramentas de moagem.....	29
4.1.2.3 Quantidade de amostra.....	30
4.1.2.4 Tempo de moagem	31
4.1.2.5 Atmosfera de moagem.....	31
4.1.2.6 Velocidade de moagem	31

4.1.2.7 Temperatura de moagem.....	32
CAPÍTULO 5	33
5.1 Aspectos Experimentais	33
5.1.1 Introdução	33
5.1.2 Cálculo estequiométrico das massas	36
5.1.3 Tratamentos térmicos.....	37
5.2 Técnicas de análise	39
5.2.1 – Calorimetria exploratória diferencial.....	39
5.2.2 – Difração de raios-X (DRX).....	40
5.2.3 – Espectroscopia Mössbauer	41
5.2.3.1- Deslocamento Isomérico (DI ou δ).....	42
5.2.3.2 Desdobramento Quadrupolar (DQ).....	44
5.2.3.3 Interação Dipolar Magnética	46
5.2.3.4 Ajuste dos espectros Mössbauer	47
CAPÍTULO 6	49
6.1 A liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$	49
6.1.1 Série I.....	49
6.1.1.1 Difração de raios – X.....	49
6.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	52
6.1.1.3 Espectroscopia Mössbauer	56
6.1.1.4 Magnetização.....	62
6.1.1.5 Tratamento térmico	65
6.1.2 Série II.....	79
6.1.2.1 Difração de raios – X.....	79
6.1.2.2 Calorimetria diferencial exploratória.....	80
6.1.2.3 Espectroscopia Mössbauer	84
6.2 A substituição do elemento refratário (Zr).....	90
6.2.1 Substituição Total – Série I – $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$	90
6.2.1.1 Calorimetria exploratória diferencial.....	90
6.2.1.2 Espectroscopia Mössbauer	91
6.2.2 Substituição Total – Série II – $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$	96
6.2.2.1 Difração de raios - X	96
6.5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	97
6.5.1.3 Espectroscopia Mössbauer	99

6.2.2 Substituição Parcial do Zr por outro refratário (Nb ou V).....	100
6.2.2.1 Série I – $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$	101
6.2.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial.....	101
6.2.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer.....	103
6.2.2.2 Série I - $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$	108
6.2.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial.....	108
6.2.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer.....	109
CAPÍTULO 7	113
Conclusão.....	113
REFERÊNCIAS.....	117
APÊNDICE A.....	123
Liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$ produzida pela mistura seqüencial dos pós - elementares	123
A .1 - Difração de raios – X	124
A.2 Calorimetria exploratória diferencial.....	124
A.3 Espectroscopia Mössbauer.....	126
APÊNDICE B.....	129
Artigo publicado.....	129

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Curva de energia livre de uma reação em função de uma de suas coordenadas.....	7
Figura 3.1 - Diagrama esquemático da nanoestrutura das ligas Fe-M-B. (a) Nanogrãos de α -Fe e (b) fase amorfa intergranular rica em M e B (Makino e cols.,1997).....	16
Figura 3.2 - Espectro Mössbauer da liga $Fe_{87}Zr_7Si_4B_2$ tratada termicamente a 773 K por 1 hora [Greneche et al.,2000].....	20
Figura 3.3 - Representação 2D da localização dos átomos dentro da liga nanocristalina (Greneche e cols., 2000).....	21
Figura 4.1- Esquema das principais variáveis de controle envolvidas no processo de moagem (mecanossíntese).....	29
Figura 5.1 - Caixa de luvas utilizada para pesagem, manipulação dos pós-elementares e das amostras moídas, bem como selegem do vial (recipiente de moagem) em atmosfera controlada.....	34
Figura 5.2 – Foto da parte superior do moinho de mesa vibratória utilizado no processo de moagem das amostras.	34
Figura 5.3 – Esquema do forno tipo mufla utilizado nos tratamentos isotérmicos....	38
Figura 5.4 - Amostra no envelope de Tântalo para tratamento em forno tipo Mufla.	38
Figura 5.5 - Amostra no interior do tubo de quartzo utilizado nos tratamentos térmicos.....	38
Figura 5.6 - Diagrama dos níveis nucleares da fonte e do absorvedor com diferentes disposições eletrônicas ao redor de seus núcleos.	43
Figura 5.7 - Espectro de absorção de uma configuração cúbica em torno do átomo ^{57}Fe no absorvedor ($B_{hf} = 0$ e $\nabla E = 0$). A posição do deslocamento isomérico (DI) é dada em mm/s do absorvedor em relação à fonte.	44
Figura 5.8 - (a) Efeito de desdobramento dos níveis nucleares do ^{57}Fe considerando apenas a interação quadrupolar e $Q > 0$; (b) Espectro Mössbauer resultante, para uma amostra policristalina em uma região onde os átomos de ^{57}Fe possuem somente interação quadrupolar não nula. Nesta figura também é mostrada a	

contribuição do DI (centro de do espectro gravidade com relação ao zero de velocidade).....	45
Figura 5.9 - Deslocamentos dos níveis nucleares devido o campo hiperfino no núcleo (efeito Zeeman nuclear).....	47
Figura 5.10 -Espectro Mössbauer de uma amostra de α -Fe, obtido para uma fonte de Co:Rh.....	47
Figura 6.1 - Difratoograma de raios-X da liga $Fe_{90}Zr_{10}$ moída por 30 horas.....	50
Figura 6.2 - Difratoograma de raios-X da liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.	51
Figura 6.3 - Curvas de DSC obtidas com uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas. A curva sólida representa a 1ª varredura e a curva pontilhada representa a 2ª varredura.	53
Figura 6.4 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do processo de relaxação estrutural da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.....	54
Figura 6.5 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação da cristalização primária da fase amorfa [transição amorfo-cristalino que da origem aos nanogrãos de α -Fe(Zr)] da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.	55
Figura 6.6 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do 2º estágio de cristalização [cristalização completa da amostra moída com a formação diferentes ligas FeZr, ZrB, etc] da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.....	55
Figura 6.7 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das ligas $Fe_{90}Zr_{10}$ e $(Fe_{90}Zr_{10})_{99}Cu_1$, moídas por (a) 75 horas e (b) 100 horas e suas curvas de probabilidade de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (c-d).	56
Figura 6.8 – Representação 2D das diferentes regiões (posições dos átomos de Fe) em ligas tipo Nanoperm FeZrCu. A região I é devida à parte ordenada do grão da fase ccc-Fe (sexteto), a região II é devida à parte desordenada química e topologicamente (amorfa) proveniente da reação entre os átomos de Fe, Zr e Cu e finalmente a região III é devida aos átomos de Fe preferencialmente com átomos de Cu nas superfícies dos grãos da fase ccc.	58
Figura 6.9 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série I) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 113 horas, (c) 150 horas e (d) 180 horas e suas respectivas distribuições de probabilidade de campos magnéticos hiperfinos (e-h). As setas indicam a posição no espectro das seis linhas relacionadas ao material precursor FeZrCu.	59

- Figura 6.10 - Gráfico da evolução das frações relativas das componentes 20 T (fase amorfa $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$) e 31 T (precursor) em função do tempo de moagem da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$62
- Figura 6.11 - Curva da magnetização DC em função da temperatura para a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas, obtida na balança de Faraday, com um campo de prova de 50 Oe.....63
- Figura 6.12 - Curvas M x H da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ recém-moída por 180 horas obtidas a 10 K (curva tracejada) e 300 K (curva continua).64
- Figura 6.13 - Curvas M x H, obtidas a 10 K (a) e a 300 K(b), da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e aquecida até 540 K (em torno da temperatura para relaxação estrutural) a uma taxa de 20 K/min.64
- Figura 6.14 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada isotermicamente a 623 K, por diferentes intervalos de tempo (a) 10 minutos, (b) 20 minutos, (c) 1 hora, (d) 4 horas, (e) 9 horas e (f) 20 horas e suas respectivas distribuições de campo magnético hiperfino (g-l). A linha tracejada na vertical delimita as regiões II e III discutidas no texto.....66
- Figura 6.15 – Gráfico da área da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ em função do tempo de tratamento térmico para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas (temperatura de tratamento 623 K, que é inferior aquela do pico da cristalização ~ 700 K).....68
- Figura 6.16 – Gráfico de Avrami para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada isotermicamente a 623 K em diferentes intervalos de tempo.....69
- Figura 6.17 – Espectro Mössbauer (in situ) ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada termicamente a 723 K por 1 hora. O subespectro com linha tracejada é da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$, enquanto que com linha cheia é devido á fase amorfa.70
- Figura 6.18 - Espectro Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada isotermicamente a 800 K por (a) 2 minutos, (b) 8 minutos e (c)16 minutos e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos (d-f). A linha tracejada vertical delimita as regiões II e III.....71
- Figura 6.19 - Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada termicamente a 923 K por 2 horas. O subespectro com linha tracejada é da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$, enquanto que com linha cheia é devido á fase amorfa.....73

- Figura 6.20 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ tratada termicamente até o primeiro estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, e (e) 50 K/min e suas respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (f-j). As linhas tracejadas verticais nas curvas de DCMH diferem três regiões microestruturais diferentes [II(a), II(b) e II]. O subespectro de linha tracejada é devido à fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, e o da linha cheia é das fases amorfas (regiões II e III).74
- Figura 6.21 - Gráfico da evolução das frações relativas em função da taxa de aquecimento para as regiões II(a), II(b), III e cristalina ($\alpha\text{-FeZr}$).76
- Figura 6.22 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e aquecida termicamente até o segundo estágio de cristalização com uma taxa de (a) 20 K/min e (b) 40 K/min e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c,d).77
- Figura 6.23 - Difratograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas. Na figura (quadro inserido) é ressaltado o ajuste do pico de Bragg ($2\theta \sim 45^\circ$) com duas gaussianas: uma linha tracejada devido à fase $\alpha\text{-Fe}$ e a contínua da fase amorfa da matriz.79
- Figura 6.24 - Curvas de DSC realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas. A curva sólida representa a 1ª varredura e a curva pontilhada representa a 2ª varredura.81
- Figura 6.25 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do processo de relaxação estrutural para a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas.83
- Figura 6.26 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do processo de cristalização amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas.83
- Figura 6.27 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (série II) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 150 horas, (c) 200 horas, (d) 250 horas, (e) 300 horas e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (f-j). As regiões da matriz [II(a) e (b)] e dos contornos de grãos (III) são definidas com as linhas verticais das curvas de DCMH.85
- Figura 6.28 – Gráfico da evolução das frações relativas das fases (\blacktriangle amorfa, \bullet fronteira e \blacksquare cristalina) da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (Série II) em função do tempo de moagem.87
- Figura 6.29 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (série II) moída por 300 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a

uma temperatura de (a) 490 K, (b) 800 K e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d), obtidas dos ajustes dos espectros. A região da matriz amorfa (II) e dos contornos de grãos (III) são definidas com as linhas verticais das curvas de DCMH.	89
Figura 6.30 - Curva de DSC realizada a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ moída por 150 horas (~300 horas no total).	91
Figura 6.31 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das ligas $Fe_{90}Nb_{10}$ moídas por 90 horas (a) e $(Fe_{90}Nb_{10})_{99}Cu_1$, moídas por 60 horas (b) e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d).	93
Figura 6.32 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série I) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 30 horas, (b) 90 horas e (c) 150 horas e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos provenientes dos ajustes dos espectros Mössbauer (d-e).	94
Figura 6.33 – Gráfico da evolução das frações relativas das fases (▲ amorfa, ● Fronteira e ■ cristalina) da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (Série I) em função do tempo de moagem.	96
Figura 6.34 – Difratograma de raios-X da liga $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas.	97
Figura 6.35 – Curvas de DSC realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ moída por 220 horas.	98
Figura 6.36 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série II) moída para dois intervalos de tempo (a) 150 horas e (b) 220 horas e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos(d-e).	99
Figura 6.37- Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série II) moída por 220 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de 970 K e sua respectiva distribuição de campos magnéticos hiperfinos.	100
Figura 6.38 – Curva de DSC realizada a uma taxa de 20 K/min, para a amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ moída por 270 horas.	102
Figura 6.39 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das ligas $Fe_{90}Zr_8V_2$ (a) e $(Fe_{90}Zr_8V_2)_{99}Cu_1$ (b) moídas por respectivamente, 75 e 100 horas, respectivamente e suas respectivas curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d).	103

Figura 6.40- Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 113 horas, (c) 200 horas, (d) 230 horas, (e) 270 horas e suas respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (f-j).....	105
Figura 6.41 - Gráfico do comportamento das frações relativas, obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer, das regiões I (α -Fe), região II (amorfa da matriz) e região III (contorno de grão) em função do tempo de moagem para a liga $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$	107
Figura 6.42 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ (série I) moída por 270 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de 950 K e sua respectiva distribuição de campos magnéticos hiperfinos, obtida dos ajustes do espectro.	107
Figura 6.43 - Curva de DSC, realizada a uma taxa de 20 K/min, para a amostra da série I $Fe_{84}Zr_7Nb_2Cu_1B_6$ moída por 150 horas.....	108
Figura 6.44 -Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras $Fe_{90}Zr_8Nb_2$ moída por 75 horas (a) e $Fe_{89}Zr_8Nb_2Cu_1$ moída por 100 horas (b e suas respectivas curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d).	110
Figura 6.45 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da liga $Fe_{80}Zr_7Nb_2Cu_1B_{10}$ moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 115 horas, (c) 150 horas e suas respectivas curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (d-f).....	111
Figura A.1–Difratograma de raio–X da amostra produzida pela rota II (série II) $FeNb_{4,5}Zr_{4,5}Cu_1B_6$ moída por 300 horas.....	124
Figura A.2 – Curvas de DSC realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a liga $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$ moída por 300 horas.....	125
Figura A.3 - Espectros Mössbauer retirados à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$ (série II) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 75 horas, (b) 150 horas e (c) 200 horas. As respectivas curvas de distribuição de campos magnéticas hiperfinas, obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer, são mostradas no lado direito dessa figura (d-f).....	126
Figura A.4 - Gráfico da evolução da fração, obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer da liga $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$, das regiões I (α -Fe), II (amorfa da matriz) e	

III (amorfa dos contornos de grãos) em função do tempo de moagem.....127

Figura A.5 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura do ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 200 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de 950 K e sua respectiva distribuição de campos magnéticos hiperfinos, obtida dos ajustes do espectro.....128

Índice de Tabelas

Tabela 5.1 – Tempo total de moagem para obter as ligas produzidas neste trabalho.	36
Tabela 6.1 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.....	57
Tabela 6.2- Valores dos principais picos da distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.....	57
Tabela 6.3 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	60
Tabela 6.4 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada isotermicamente a 623 K. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.....	67
Tabela 6.5 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajustes do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada isotermicamente a 800 K. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.....	72
Tabela 6.6 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada isotermicamente a 800 K. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.....	72
Tabela 6.7 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajuste do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o primeiro estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.	74
Tabela 6.8 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o primeiro estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.....	75

Tabela 6.9 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajuste do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o segundo estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.	78
Tabela 6.10 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o segundo estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	78
Tabela 6.11 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.	86
Tabela 6.12 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II). Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	86
Tabela 6.13 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajuste do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 h e aquecida a uma taxa de 20 K/min. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.	89
Tabela 6.14 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 h e aquecida a uma taxa de 20 K/min. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	89
Tabela 6.15 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $F_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série I). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.	94
Tabela 6.16 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série I). Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	95
Tabela 6.17 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ (série I). Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	106
Tabela 6.18 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $Fe_{80}Zr_7Nb_2Cu_1B_{10}$. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.	112

Tabela 6.19 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_{10}$. Mostram-se os valores de DI com relação ao α - Fe à temperatura ambiente.	112
Tabela 7.1 – Fração relativa da fase amorfa ativada mecanicamente nos procedimentos da Série I e da Série II para todas as amostras FeMCuB moídas durante 200 h.	114

CAPÍTULO 1

1. Introdução

O termo nanoestrutura é utilizado para os materiais com, pelo menos, uma das dimensões entre, aproximadamente, 0,2 e 20 nm (nm = nanômetros = 10^{-9} m). Nesses materiais, em geral, as propriedades físicas não são ditadas somente pelas contribuições de volume, mas têm nos arranjos atômicos de superfície as principais contribuições para suas propriedades físico-químicas [Long e Grandjean, 1995].

Existem, pelo menos, três tipos de nanoestruturas: (i) os filmes finos, nos quais a espessura da camada é controlada no intervalo acima mencionado; (ii) os nanofios, nos quais duas das dimensões do material são reduzidas para a escala nanométrica e (iii) as nanopartículas (nanogrãos) com as três dimensões do material na escala nanométrica. De uma forma geral, as nanoestruturas podem ser produzidas, diretamente por um método específico (técnicas de crescimento de filmes finos, processos químicos de formação de nanopartículas (nanogrãos), etc. [Long e Grandjean, 1995]) ou a partir de tratamento térmico controlado de uma fase amorfa [McHenry e cols., 1999].

Dentre os vários métodos experimentais a partir dos quais é possível produzir nanoestruturas, são destacados: a mecanossíntese (nanogrãos); a evaporação térmica, pulverização catódica e eletrodeposição (filmes finos); a implantação iônica (nanogrãos); os processos químicos (tipo sol-gel), etc. [Long e Grandjean, 1995]; e o *melt-spinning* [McHenry e cols., 1999].

A técnica de preparação de materiais via *melt-spinning* é amplamente utilizada tanto para a produção de fases amorfas quanto para obtenção de nanogrãos dispersos em matrizes magnetomoles de sistemas multicomponentes, como as ligas Nanoperm [McHenry e cols., 1999]. De fato, o método *melt-spinning* é um processo de solidificação rápida de um líquido previamente fundido em uma concentração química desejada, ou seja, é uma técnica que utiliza altas taxas de resfriamento/congelamento ($\sim 10^5$ K/s) para levar o material líquido ao estado sólido.

Esse processo de congelamento rápido do líquido da amostra primária só é alcançado para concentrações em torno do ponto eutético do diagrama de fases em equilíbrio.

Dessa forma, o material obtido após o congelamento rápido é encontrado em um estado amorfo metaestável, que, em geral, favorece posteriormente a formação de fases cristalinas mais estáveis, quando tratado termicamente em temperaturas previamente definidas. Nesse processo de transformação amorfo-cristalino, a fase cristalina pode ter o crescimento de seus grãos controlado termicamente, dando origem a um material nanocristalino [McHenry e cols., 1999].

Nas últimas três décadas, tanto os materiais nanocristalinos quanto os amorfos têm despertado grande interesse na comunidade científica, devido, principalmente, a suas promissoras aplicações em dispositivos eletromecânicos, que necessitam de materiais magnetomoles, ou seja, materiais que possuem baixas perdas por histerese, alta permeabilidade magnética (μ_e), alto campo de saturação ($B_s = 1,7$ T), alta temperatura de Curie (T_C maior do que do ambiente) e baixo campo coercitivo (H_C) [McHenry e cols., 1999].

Especificamente, a cinética de cristalização dos materiais amorfos tem sido investigada por diferentes técnicas experimentais [McHenry e cols., 1999, Miranda e cols., 1986, Trujillo e cols., 1995, de Biasi e cols., 1995, Lai e cols., 2000, Santos e cols., 2002]. Particularmente, com as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA), os materiais amorfos multicomponentes apresentam, em geral, dois picos exotérmicos associados a dois estágios de cristalização do material. Após o primeiro estágio de cristalização, o material é nanocristalino [Miranda e cols., 1986, Trujillo e cols., 1995, de Biasi e cols., 1995, Lai e cols., 2000, Santos e cols., 2002]. Esse material nanocristalino é constituído por uma fase cristalina ordenada, com comprimento de coerência na ordem de nanômetros restrito aos núcleos dos grãos e uma outra fase topologicamente (e/ou atômica) desordenada, que é associada à região de contornos de grão ou simplesmente às superfícies dos grãos.

A existência dessa fase desordenada na superfície dos grãos é, em geral, responsável pela ocorrência de propriedades magnéticas distintas daquelas correspondentes aos respectivos materiais cristalinos com todas suas dimensões superiores ao intervalo da escala nanométrica, ou seja, propriedades diferentes daquelas encontradas em materiais cujas propriedades são governadas por efeitos somente de volume [Long e Grandjean, 1995].

Em 1989, uma classe de materiais magnetomoles foi produzida por *melt-spinning*, com uma composição geral de $\text{Fe}_{84-x}\text{Zr}_{9+x}\text{B}_{6+y}\text{Cu}_{1-y}$ [Suzuki e cols., 1991]. Esse material, por sua vez, foi patenteado e denominado de ligas Nanoperm. O trabalho inicial do grupo de Suzuki, na realidade, objetivou a produção, de materiais cristalinos com alta magnetização de saturação a partir de ligas ricas em Fe, usando a mecanossíntese.

Devido a problemas de contaminação e oxidação no processo de moagem, o grupo de Suzuki trocou o método de preparação para a técnica de *melt-spinning*. Portanto, eles preparam, via *melt-spinning*, ligas amorfas Fe-Zr-B que, por sua vez, quando submetidas a tratamentos térmicos controlados, se transformavam em grãos magnéticos da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, em escala nanométrica, dispersos em uma matriz amorfa magnetomole [Makino e cols., 1997]. A formação de nanogrãos dispersos em uma matriz magnetomole aumentou a importância da descoberta da liga Fe-Zr-B, tanto do ponto de vista científico, quanto da sua aplicação tecnológica. Entretanto, cabe ressaltar que a técnica usual de produção das ligas Nanoperm ainda é o *melt-spinning*, que produz somente fitas metálicas (vide Capítulo 2). Logo, é importante desenvolver materiais nanocristalinos de ligas multicomponentes, como as ligas Nanoperm, por processos alternativos que permitam ampliar a produção desses materiais e também diminuir os custos para aplicações tecnológicas em escala industrial.

A mecanossíntese é uma técnica de reação de estado sólido, ou seja, é um método que propicia a reação entre os constituintes da liga através das sucessivas fraturas e soldas a frio de seus grãos cristalinos submetidos à moagem. Esse método é capaz de sintetizar uma variedade de materiais dentro e fora do equilíbrio termodinâmico. As fases fora do equilíbrio sintetizadas pela mecanossíntese incluem soluções sólidas supersaturadas, fases cristalinas metaestáveis, nanoestruturas e ligas amorfas [Suryanarayana, 2001; Passamani e cols., 1995; Larica e cols., 1998; Nascimento e cols., 2001; Passamani e cols., 2002]. Por outro lado, a obtenção de uma liga constituída apenas de uma fase amorfa única, a partir da mistura de multicomponentes químicos, é raramente relatada na literatura [Rodriguez e cols., 2006], pois, é esperada a precipitação de fases nanocristalinas durante a reação de estado sólido induzida pela mecanossíntese. Logo, é também imprescindível a determinação de uma metodologia que possa produzir separadamente fases amorfas ou fases nanocristalinas, uma vez que a quantidade e a proporção de cada

uma dessas fases obtidas modificam drasticamente as propriedades físicas do produto final. Um fator importante a ser considerado em ligas multicomponentes, produzidas por mecanossíntese, é a afinidade química dos componentes iniciais que serão utilizados no processo de moagem, de modo ao produto final ser uma simples fase amorfa ou uma mistura de fases amorfa e nanocristalinas.

Neste trabalho, a mecanossíntese é, então, utilizada como uma técnica alternativa para a produção de fases amorfas e/ou nanocristalinas em ligas do tipo Nanoperm. Além disso, é de interesse investigar dois processos cinéticos específicos: nucleação e crescimento de fases nanocristalinas preparadas a partir de fases amorfas produzidas por mecanossíntese. A espectroscopia Mössbauer foi a principal ferramenta de análise do nosso trabalho, revelando informações sobre as microestruturas atômicas, através de medidas das interações hiperfinas. Técnicas auxiliares como calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios-X (DRX) e magnetometria também foram utilizadas para a complementação dos resultados.

No Capítulo 2, é apresentado um breve relato sobre os modelos cinéticos utilizados neste trabalho. No Capítulo 3, é apresentado um histórico com os principais resultados obtidos para as ligas tipo Nanoperm. Princípios básicos da técnica de mecanossíntese, utilizada para a produção de todas as amostras, são apresentados, de maneira sucinta, no Capítulo 4. No Capítulo 5 são descritos os procedimentos de preparação das amostras e tratamentos térmicos, assim como são feitas algumas considerações sobre os métodos de ajuste utilizados nos espectros Mössbauer realizados com o programa Normos.

A apresentação e discussão dos resultados obtidos para todas as amostras são feitas no Capítulo 6, juntamente com a comparação com os resultados encontrados na literatura. No Capítulo 7, é apresentada a conclusão do trabalho.

CAPÍTULO 2

2. Transição de fase amorfo-cristalino

Em geral, as transições de fases, tipo amorfo-cristalino, que ocorrem nos materiais, ainda que possíveis termodinamicamente, acontecem lentamente quando o sistema é mantido sob certas condições experimentais. Assim, os materiais metaestáveis podem manter, por longos períodos (anos ou até décadas), seus estados fora do equilíbrio sob certas condições (baixas temperaturas, por exemplo), como é o caso de ligas metálicas amorfas produzidas por *melt-spinning* armazenadas e utilizadas, na prática, bem abaixo de suas respectivas temperaturas de cristalização [McHenry e cols., 1999]. De fato, esta aparente ausência de reação/difusão atômica espontânea, sob estas circunstâncias experimentais, está associada a taxas de reação extremamente baixas. A velocidade das reações é controlada pela existência e natureza das barreiras de energias potencial, que são definidas pelos diversos arranjos atômicos de uma fase amorfa metaestável e pela energia a que o sistema está submetido. O estudo das velocidades de reação ou transformação (transição de fase) do material é denominado de cinética de transformação ou, mais adequadamente, teoria dos processos cinéticos. Nas próximas seções, é apresentada uma breve descrição do modelo cinético para o estudo de transformação da liga $\text{Fe}_{84}\text{M}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (M= Zr, Nb e V) preparada por mecanossíntese.

2.1 A equação de Arrhenius

O químico sueco Arrhenius (1859-1927) observou experimentalmente que, em geral, a velocidade das reações químicas aumentava à medida que a temperatura aumentava. Arrhenius propôs a seguinte equação empírica que descreve a velocidade de uma reação em função da temperatura e de qualquer

barreira de energia que se opõe à reação [Brophy e cols., 1972]:

$$v = C \cdot \exp(-E_c/RT) \quad \text{Equação (2.1)}$$

onde E_c é a energia de ativação (em calorias por mol) que pode ser uma função da temperatura, R é a constante dos gases perfeitos (1,98 cal/mol·K), T é a temperatura absoluta e C é uma constante cinética independente da temperatura. Muitas reações químicas e transformações de fase podem ser descritas pela Equação (2.1) [Brophy e cols., 1972].

Cabe mencionar que a dependência exponencial da Equação (2.1) é semelhante aquela da distribuição de Maxwell–Boltzmann definida também empiricamente, ou seja, expressa na forma:

$$\text{Probabilidade} \propto \exp(-\Delta E/kT) \quad \text{Equação (2.2)}$$

onde ΔE é a energia absoluta (ou por mol), k é a constante de Boltzmann (ou a constante dos gases perfeitos) e T é a temperatura absoluta. A relação acima expressa a probabilidade de se encontrar uma molécula com uma energia ΔE acima da energia média a uma determinada temperatura T .

A semelhança entre as relações de Arrhenius e de Boltzmann sugere que a velocidade de uma reação ou transformação de fase depende do número de espécies de reagentes que possuem uma quantidade de energia ΔE^* maior que a energia média E_R dos reagentes.

A Figura 2.1 mostra esquematicamente a curva da energia livre de uma única espécie de reagente em função de uma coordenada qualquer da reação, desde o início (estado 1) até o fim (estado 2) do processo.

O reagente pode ser, por exemplo, um átomo se difundindo em uma rede cristalina através de defeitos pontuais, até atingir um estado de equilíbrio. Supondo somente estes dois estados de energia para este átomo, existe então um mínimo absoluto (estado 2 – fase estável) e um mínimo local (estado 1 – fase metaestável) para as energias do sistema. A barreira de energia ΔE_{12}^* , é chamada de energia de ativação [Brophy e cols., 1972].

Por exemplo: se o sistema estiver num estado com defeitos (estado 1) ao dar energia térmica ao sistema superior à sua energia de ativação do processo, o átomo se deslocará ao longo da rede para o estado estável final (mínimo absoluto – estado 2).

Num sistema multicomponente amorfo (ex: ligas Nanoperm) existem vários mínimos locais e absolutos para as energias livres em função dos arranjos atômicos. Particularmente, na ligas tipo Nanoperm a barreira de energia, que define o valor da energia de ativação, é governada pelo tipo de elemento refratário, que na liga convencional é o zircônio. Esse elemento pode ser substituído por outro elemento tipo refratário (ex: V, Nb, Mo, etc), de modo a modificar a cinética de cristalização da fase amorfa da liga tipo Nanoperm [McHenry e cols., 1999].

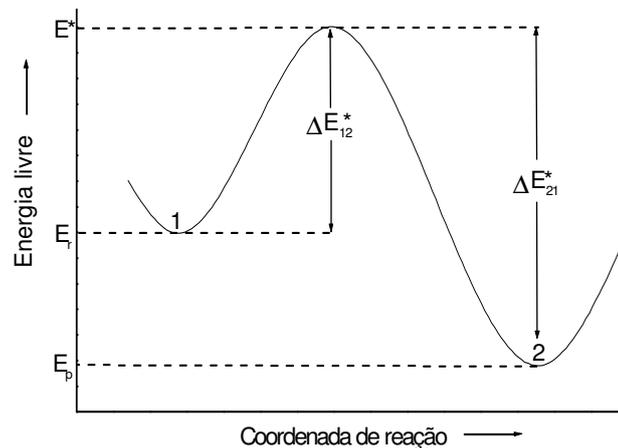


Figura 2.1 - Curva de energia livre de uma reação em função de uma de suas coordenadas.

2.2 O modelo de Avrami

2.2.1 Introdução

A cristalização é o estágio final do ordenamento atômico que ocorre em ligas amorfas ao serem aquecidas a temperaturas suficientemente elevadas (energias maiores ou iguais as suas energias de ativação). Os estágios iniciais de ordenamento são, em princípio, caracterizados pela formação de regiões cristalinamente ordenadas em uma matriz amorfa (núcleos ou embriões).

Em geral, estas regiões crescem em número com o passar do tempo e são consideradas precursoras dos cristais (fases cristalinas ordenadas) que irão se formar [Walter e cols., 1977]. Cabe frisar que uma nova fase, formada de uma transformação, tem probabilidade praticamente nula de surgimento para movimentos simultâneos e coletivos de todo os átomos do material.

Assim, transformações de fases, tipo amorfo-cristalino, por exemplo, começam primeiramente em uma escala atômica formando os precursores/embriões (processo de nucleação das fases).

Em seguida, estes precursores crescem em número (processo de nucleação) e em tamanho (processo de crescimento das fases) até que todo o processo de transformação seja alcançado para aquelas condições de tempo e de energia dada ao sistema.

2.2.2 A Equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)

A base teórica para a descrição da cristalização de materiais em um processo isotérmico foi inicialmente formulada por Volmer e Weber no início do século XX e posteriormente por Johnson, Mehl, e Avrami (JMA). Um formalismo semelhante foi desenvolvido por Kolmogorov [Ranganathan & Heimendahl, 1981]. Em sua formulação básica, a teoria descreve a variação temporal da fração cristalizada, $x(t, T)$ [Ranganathan & Heimendahl, 1981; Málek, 1995]. No caso em que a energia de ativação, E_c , é constante dentro de certa faixa de temperatura, o processo de transformação segue a lei de Arrhenius, que é matematicamente escrita como

$$x(t, T) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad \text{Equação (2.3)}$$

onde $x(t)$ é a fração cristalizada, t é o tempo, n é o chamado expoente de Avrami e a constante K está relacionada à energia de ativação do processo, E_c , através da equação [Malék, 2000]:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \quad \text{Equação (2.4)}$$

onde K_0 é uma constante.

2.2.3 Nucleação e crescimento

Nesta seção, é feita uma breve discussão de como o expoente de Avrami fornece informações sobre os processos de nucleação e crescimento dos grãos cristalinos. No primeiro caso é considerado um processo em que a taxa de nucleação é igual à zero [$I(T) = 0$] e o crescimento dos grãos (partículas) é linear [$r = G(T) \cdot t$], onde $G(T)$ é a taxa de crescimento e r é o raio da partícula. Para estas condições, a Equação 2.3, é reescrita como:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N G(T)^3 t^3\right) \quad \text{Equação (2.5)}$$

O segundo caso a ser considerado é aquele de uma taxa de nucleação constante [$I(T) > 0$] e um crescimento linear das partículas ($r = G(T) \cdot t$). Neste caso, a Equação 2.3 é reescrita na seguinte forma:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} G(T)^3 I(T) t^4\right) \quad \text{Equação (2.6)}$$

No terceiro caso considerado a taxa de nucleação é igual a zero [$I(T) = 0$] e o crescimento das partículas é parabólico [$r = A(D(T) \cdot t)^{1/2}$], onde A é uma constante e D é o coeficiente de difusão. Novamente a Equação 2.3 fica:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3} \pi N A^3 D(T)^{3/2} t^{3/2}\right) \quad \text{Equação (2.7)}$$

No quarto caso, o processo é com uma taxa de nucleação constante [$I(T) > 0$] e o crescimento das partículas é parabólico [$r = A(D(T) \cdot t)^{1/2}$]. A Equação 2.3 é transformada em:

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{8}{15} \pi A^3 I(T) D(T)^{3/2} t^{5/2}\right) \quad \text{Equação (2.8)}$$

Uma generalização para os diversos casos de nucleação e crescimento pode ser feita utilizando dois índices, a e b . Estes índices estão relacionados à cinética de nucleação e ao tipo de crescimento das partículas, respectivamente conforme serão resumidos abaixo os resultados de Ranganathan & Heimendahl (1981).

$a = 0 \rightarrow$ Taxa de nucleação zero.

$a = 1 \rightarrow$ Taxa de nucleação constante.

$a > 1 \rightarrow$ Taxa de nucleação crescente.

$0 < a < 1 \rightarrow$ Taxa de nucleação decrescente.

$b = 3 \rightarrow$ Crescimento tridimensional.

$b = 2 \rightarrow$ Crescimento bidimensional.

$b = 1 \rightarrow$ Crescimento unidimensional.

Portanto, por um lado, para o crescimento linear, utilizando os índices a e b juntamente com as Equações (2.5) e (2.6), é possível reescrever a seguinte relação:

$$K \cdot t^n = -\text{constante} \cdot I^a \cdot G^b \cdot t^{a+b}, \quad \text{onde } n = a + b.$$

Por outro lado, para o caso do crescimento parabólico, é escrito:

$$K \cdot t^n = -\text{constante} \cdot I^a \cdot G^b \cdot t^{a+b/2} \quad \text{onde } n = a + b/2.$$

Cabe ressaltar que a validade do o modelo JMA, no estudo das transformações de fases, está baseada nas seguintes premissas básicas:

1. As condições de tratamento térmico devem ser do tipo isotérmico.
2. O crescimento da nova fase deve ser controlado pela temperatura.
3. Os núcleos devem estar aleatoriamente dispersos na matriz amorfa.
4. O crescimento das fases deve ser isotrópico.

2.3 Tratamentos não-isotérmicos

Conforme dito na introdução deste trabalho, os métodos calorimétricos são bastante utilizados no estudo da cinética de cristalização de sólidos amorfos. Estes métodos, conhecidos como análise térmica diferencial (DTA = *differential thermal analysis*) e calorimetria exploratória diferencial (DSC = *differential scanning calorimetry*), são baseadas na medida do calor absorvido ou liberado durante uma transformação de fase, por exemplo, tipo amorfo-cristalino. Os dados de DSC, neste trabalho, foram utilizados para determinar a energia de ativação dos processos envolvidos em transições de fases e processos de relaxação estrutural de materiais mecanicamente sintetizados.

2.3.1 Método de análise

Em reações de estado sólido, a taxa de reação pode ser expressa a partir de uma grandeza estrutural do material:

$$\text{Taxa} = \frac{dx}{dt} \quad \text{Equação (2.9)}$$

onde, x é uma função que depende implicitamente do tempo e da temperatura, como por exemplo, a fração volumétrica de uma fase cristalina no material que está sofrendo a transformação de fase. Usando o modelo JMA, podemos reescrever a Equação (2.9) da seguinte forma:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \cdot f(x) \quad \text{Equação (2.10)}$$

onde $f(x) = n(1-x)[-\ln(1-x)]^{n-1}$

Considerando que a temperatura varia linearmente com o tempo (Heines, 1995), isto é, tomando: $T(t) = T_0 + \beta t$, onde β é a taxa de aquecimento, a Equação (2.10) pode ser reescrita como:

$$\frac{dx}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \cdot f(x) \quad \text{Equação (2.11)}$$

Integrando a equação acima, temos:

$$g(x) = \int \frac{dx}{f(x)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) dT \quad \text{Equação (2.12)}$$

A integral do lado direito da Equação (2.12), em geral, não tem solução analítica. Ozawa (1965) mostrou que se diferentes taxas de aquecimento são utilizadas, uma solução aproximada da Equação (2.12) é dada por:

$$\log_{10} g(x) = -2,315 + \log_{10} \left(\frac{AE_c}{R}\right) - \log_{10} \beta - 0,4567 \left(\frac{E_c}{RT_x}\right) \quad \text{Equação (2.13)}$$

onde T_x é a temperatura para um dado valor de x . Definitivamente, com a Equação (13) é possível calcular o valor da energia de ativação, bastando realizar medidas de DSC em um amplo intervalo de temperatura, com diferentes taxas de aquecimento e fazer um gráfico do $\log_{10} (\beta)$ versus $1/T_x$, onde β é a taxa de aquecimento e T_x é a temperatura do pico de cristalização.

CAPÍTULO 3

3. Evolução cronológica: principais resultados reportados na literatura sobre as ligas tipo Nanoperm FeMCuB (M = elemento refratário)

3.1 Estrutura e Microestrutura

Desde a descoberta da primeira liga amorfa metálica por Klement, Willes e Durew em 1959, um grande número de cientistas vem desenvolvendo processos/métodos de produção e estudando as propriedades físicas dos materiais amorfos em geral.

Como mencionado nos prolegômenos, em 1989, uma classe de materiais magnéticos moles (magnetomoles), com composição geral $\text{Fe}_{84-x}\text{Zr}_{9+x}\text{B}_{6+y}\text{Cu}_{1-y}$, foi desenvolvida e chamada de ligas Nanoperm. Especificamente, Suzuki e cols. (1991) publicaram os primeiros resultados sobre as ligas, produzidas via *melt-spinning*, ternárias FeMB e quaternárias FeMBCu, onde o elemento M é chamado de elemento refratário (M = V, Mo, Zr, Ti, Nb, etc). Os autores caracterizaram suas amostras através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM = *transmission electron microscopy*) e observaram que a adição de aproximadamente 1% de Cu promove um decréscimo no tamanho dos grãos cristalinos e um aumento da homogeneidade microestrutural das amostras, causando um aumento na permeabilidade magnética efetiva da liga FeMB.

Outro resultado importante por eles observado foi que um pequeno aumento da concentração de boro (B) nessas ligas aumenta a possibilidade de formação da fase amorfa no sistema FeMB, mas reduz a temperatura de ordem magnética (T_C). Por outro lado, para as ligas FeZrBCu com uma concentração de 7 a 9% de zircônio, como elemento refratário, os autores observaram os melhores resultados no que diz respeito aos valores da permeabilidade magnética efetiva, temperatura de ordem magnética, etc.

Também observaram que os refratários de Zr, Ti e Hf favorecem a formação da fase amorfa seguidos por Nb e Ta, enquanto que os elementos menos indicados como refratários seriam Mo, W, V e Cr.

Através da técnica de análise térmica diferencial (DTA), foi verificado que as ligas tipo Nanoperm são cristalizadas em dois estágios, correspondendo primeiramente a mudanças estruturais da fase amorfa para a fase nanocristalina de α -Fe(Zr). Em seguida em temperaturas mais altas, as transformações ocorrem com formação de fases cristalinas mais estáveis entre FeZr e FeB (2º estágio).

No ano de 1996, Zhang e cols. publicaram, os resultados sobre a liga tipo Nanoperm $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_8\text{B}_{11}\text{Cu}_1$ usando a mecanossíntese. As amostras moídas foram submetidas a tratamentos térmicos em uma ampla faixa de temperatura (entre 673 até 1173 K) e com a caracterização por difração de raios-X da amostra recém-moída e das tratadas termicamente, foi detectado somente a presença da fase α -Fe e/ou da fase tipo ZrB_2 . Os resultados da espectroscopia Mössbauer revelaram que, mesmo na amostra recém-moída, uma boa fração da fase cristalina do α -Fe estava presente, evidenciando o problema de segregação de Fe já ressaltado na literatura em ligas multicomponentes produzidas por mecanossíntese [Rodriguez e cols., 2006]. Além disso, nas amostras tratadas termicamente a fração de α -Fe(Zr) aumentava com o aumento do tempo e temperatura de tratamento. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) também sugeriram a presença da fase α -Fe(Zr).

Ainda em 1996, Ślawka–Waniewska e Zuberek estudaram as ligas $\text{Fe}_x\text{Zr}_7\text{B}_{93-x}$ e $\text{Fe}_x\text{Zr}_7\text{B}_{91-x}\text{Cu}_2$ preparadas por *melt-spinning* e verificaram que a temperatura de Curie (T_C) e a magnetização de saturação (M_s) decrescem com o aumento da concentração de Fe na liga. Nessas ligas, foram também observadas mudanças nos sinais das interações de troca entre os átomos de Fe provocadas pela distribuição das suas distâncias, ou seja, competição entre as interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas dentro do material amorfo, que levam a um estado frustrado de spin.

Os estudos do comportamento do campo coercitivo (H_C) e do tamanho do grão cristalino na liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$ preparada por *melt-spinning* e tratada termicamente foram realizados por Dahlgeren e cols. (1996). As amostras recém-preparadas foram tratadas ou por meio do tratamento em um forno resistivo (convencional) ou por efeito Joule de pulsos de correntes. De acordo com os

resultados obtidos com o tratamento convencional, as melhores propriedades magnetomoles foram obtidas para a amostra tratada termicamente a 873 K por 1 hora, as quais, por sua vez, são semelhantes aos resultados encontrados na mesma liga tratada com pulsos de corrente de 3,3 Amperes por 60 segundos.

No segundo estágio de cristalização das ligas $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{Cu}_1\text{B}_6$, obtido com tratamento térmico convencional, foi observado um significativo aumento nos valores de H_C (um fator de 894), sugerindo a formação de compostos intermetálicos tipo Fe_2Zr e Fe_3Zr , conforme reportado pelos autores.

A evolução microestrutural da cristalização primária (1º estágio) nas ligas FeZrB e FeZrBCu , preparadas por *melt-spinning*, foi estudada por Zhang e cols. (1996). A cristalização primária da liga FeZrB ocorre através dos mecanismos de nucleação e crescimento de grãos da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$. Além disso, durante os processos de nucleação e crescimento de grãos foi observada uma migração dos átomos de Zr para a região de interface/superfície dos grãos, indicando que o crescimento do grão da fase nanocristalina é controlado pela difusão dos átomos de Zr. Nas ligas FeZrBCu foi observada a formação de aglomerados de átomos de Cu antes da reação de cristalização e com os átomos de Cu também aleatoriamente substituindo os de Fe na matriz.

Um dos trabalhos pioneiros realizados para descrever esquematicamente alguns detalhes da microestrutura das ligas Fe-M-B ($M = \text{Zr, Hf, Nb}$), preparadas por *melt-spinning*, foi desenvolvido por Makino e cols. (1997). De acordo com seus resultados experimentais, as microestruturas das ligas são compostas em sua maior parte de nanogrãos de $\alpha\text{-Fe}$ e uma pequena camada amorfa residual intergranular, conforme esquematizado na Figura 3.1. Os nanogrãos de $\alpha\text{-Fe}$ contêm pequenas quantidades dos elementos refratários M e B, produzindo portanto uma baixa magnetoestricção no material nanocristalino. A fase amorfa intergranular, rica em M e B, tem temperatura de Curie maior do que a do ambiente, contribuindo para o acoplamento de troca magnético entre os grãos. Conseqüentemente, melhorando as propriedades magnetomoles do material nanocristalino.

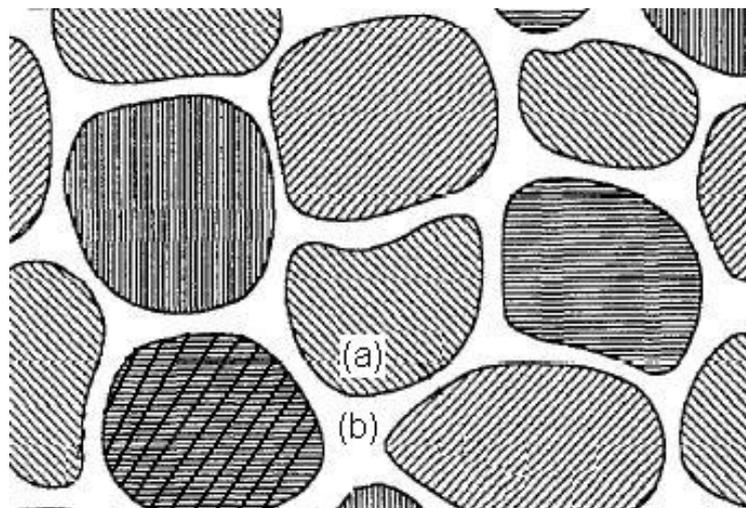


Figura 3.1- Diagrama esquemático da nanoestrutura das ligas Fe-M-B. (a) Nanogrãos de α -Fe e (b) fase amorfa intergranular rica em M e B (Makino e cols., 1997).

Foi observado também que a adição de pequenas quantidades de Cu ou Pd provoca uma redução do tamanho de grão da fase α -Fe durante o processo de cristalização. Portanto, devido a esta redução no tamanho dos grãos, os valores de H_C e μ_e são melhorados, porém os valores de B_s decrescem com o aumento da concentração de Cu. Makino e cols. (1997) verificaram, também, que através da otimização do processo de cristalização, da composição química e adição de pequenas quantidades de Cu, existe um decréscimo na magnetoestricção do material nanocristalino e no tamanho de grão da fase α -Fe, enquanto, que a temperatura que Curie da matriz amorfa residual aumenta.

A aplicação de diferentes materiais para entender o processo de cristalização de ligas tipo Nanoperm foi também investigada por Varga e cols. (1997). Neste trabalho, os autores produziram as ligas $Fe_{86}Zr_7B_6T_1$ ($T = Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Sb, Ga$ e Y) por *melt-spinning* e verificaram que o Cu é o elemento efetivamente “nucleador” no processo de cristalização (1^o. estágio). Entretanto, a adição destes elementos causa um decréscimo na temperatura de cristalização da liga tipo Nanoperm. Foi observado, via espectroscopia Mössbauer, que a adição dos diferentes elementos T não exerce influência significativa na estrutura cristalina e na composição das fases formadas no primeiro estágio do processo de cristalização.

Kopcewicz e cols. (1997) também realizaram um estudo da microestrutura das ligas $\text{Fe}_{93-x-y}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$, preparadas por *melt-spinning*. Os resultados de DSC mostraram que todas as ligas são cristalizadas em dois estágios, conforme já reportado anteriormente. Os resultados das amostras tratadas revelaram formação da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, que tem sua fração aumentada com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Os autores ainda sugerem que no segundo estágio de cristalização, a matriz amorfa residual propicia a formação de microcristais de $\alpha\text{-Fe}$ e $\text{Fe}(\text{ZrB})$, como produto final. Adicionalmente, os autores observaram que com o acréscimo da concentração de Cu e mantendo a concentração de B fixa ocorre um decréscimo no tamanho de grão da fase nanocristalina e os átomos de Cu são localizados preferencialmente nos contornos de grãos da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$.

Do ponto de vista da microestrutura (via Mössbauer), os autores observaram que os espectros Mössbauer das amostras tratadas eram compostos de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos (fase amorfa) e um sexteto com $B_{\text{HF}} = 33 \text{ T}$ (fase $\alpha\text{-Fe}$). Além disso, em altas temperaturas de tratamento térmico é observado um alargamento nas linhas de absorção. A origem deste alargamento foi estudada, usando a técnica de espectroscopia Mössbauer com rádio frequência aplicada, e permitiu a diferenciação entre a fase nanocristalina $\alpha\text{-Fe}$ magneticamente mole e a fase microcristalina $\alpha\text{-Fe}$ magneticamente mais dura, ou seja, diferenciação dos átomos de Fe localizados em uma região de fronteira entre os grãos da fase $\alpha\text{-Fe}$ e aqueles da matriz amorfa.

Garcia–Tello e cols. (1998) examinaram a relação entre a anisotropia magnética efetiva com a composição química das ligas $\text{Fe}_{93-x}\text{Zr}_7\text{B}_x\text{Cu}_y$ ($x = 6 - 8$ e $y = 0 - 2$) preparadas por *melt-spinning* e tratada termicamente por 1 hora em temperaturas de 753 K a 923 K. De acordo com os resultados obtidos a melhora nas propriedades magnetomoles ocorre devido a dois fatores: (1) baixos valores da anisotropia efetiva associado com o início da nanocristalização e (2) decréscimo da magnetoestricção.

Em 1999, Miglerini e cols. investigaram o comportamento estrutural, hiperfino e magnético das ligas amorfas $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ti}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$, preparadas pela técnica de *melt-spinning* e as mesmas ligas tratadas termicamente em temperaturas relativa ao primeiro estágio de cristalização, que ocorre entre 723 K e 773 K. Em geral, todas as ligas geram a fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ incrustada na matriz

amorfa residual, conforme resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e raios-X. Medidas de TEM revelaram diferenças estruturais entre as regiões *bulk* (propriedades de volume) e regiões próxima a superfície das fitas. A influência da composição da amostra foi claramente observada através da análise dos resultados de espectroscopia Mössbauer onde, por exemplo, foi verificado que liga amorfa $\text{Fe}_{80}\text{Mo}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ é paramagnética, à temperatura ambiente (dubleto assimétrico), enquanto que para as ligas amorfas $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ti}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ têm espectros formados por sextetos (ordem magnética). Os ajustes dos espectros das amostras $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ti}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ mostram curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos assimétricas ou com dois picos definidos, indicando variabilidade na ordem de curto alcance (aparecimento de diferentes regiões magnéticas na fase amorfa).

Para as amostras tratadas termicamente, os espectros de todas as amostras [$\text{Fe}_{80}\text{Mo}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$, $\text{Fe}_{80}\text{Nb}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$ e $\text{Fe}_{80}\text{Ti}_7\text{B}_{12}\text{Cu}_1$] foram ajustados com um sexteto magnético atribuído a fase cristalina (CR) da amostra e uma distribuição de campos hiperfinos que pôde ser dividida em duas regiões. A primeira região, com $\langle B_{HF} \rangle \cong 30$ T, foi atribuída aos átomos de Fe localizados entre a fase cristalina e a região amorfa residual do processo de cristalização. Esta região foi chamada de região interfacial (IF). A segunda região, com $\langle B_{HF} \rangle \cong 10$ T, foi associada com a fase amorfa residual (AM).

Um importante fato observado foi que a fração relativa de cada “fase” (CR, IF, AM) é dependente da temperatura de tratamento térmico. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a fração relativa à fase amorfa diminui favorecendo as outras duas fases (CR e IF). Porém, foi observado um maior crescimento da fração relativa da fase cristalina em todas as amostras. Uma importante conclusão deste trabalho foi que tanto o elemento refratário quanto a temperatura de tratamento térmico exercem influência direta no estado magnético da amostra amorfa e na “quantidade” de fase cristalina observada após o tratamento térmico.

No ano de 2000, o processo de moagem foi utilizado por Friedrich e cols. para investigar os estágios iniciais da transição do estado amorfo para cristalino e a influência do processo de deformação nas propriedades magnetomoles da liga $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ amorfa produzida por *melt-spinning*.

O procedimento foi primeiramente tratar termicamente (673 K) a fita amorfa durante 1 hora. Em seguida, a amostra tratada foi moída por diferentes intervalos de tempo, em um moinho vibratório de bolas tipo SPEX. O resultado de difração de raios-X sugere que a amostra moída por meia hora possui um padrão de difração característico de uma fase amorfa metálica (halo alargado, com difração em torno de 45°).

Todavia, para as amostras tratadas a 673 K e moída no intervalo de tempo entre 1 hora e 11 horas foi observada uma mistura da fase amorfa e de uma solução sólida cristalina ccc. Para uma amostra moída por 15 horas, o padrão de difração é simplesmente de uma solução sólida ccc com tamanho de grão de aproximadamente 6 nm. O espectro Mössbauer da amostra recém-preparada por *melt-spinning* foi ajustado com uma distribuição de campos hiperfinos com valores mais prováveis iguais a 6 T e 10 T, indicando uma variedade do arranjo atômico no estado amorfo (duas configurações para os átomos de Fe). Para as amostras tratadas a 673 K e moídas por até 1 hora, nenhuma diferença substancial foi também observada no espectro Mössbauer, se comparado com a amostra recém-preparada por *melt-spinning*.

Por outro lado, para a amostra moída por 5 horas foi observada a presença de uma fase cristalina com um campo de aproximadamente 32 T, associado aos átomos de ferro que se encontram na fronteira entre as fases cristalina e a amorfa residual ou, então, devido ao fato de a solução sólida não ser homogênea. Para a amostra com 15 horas de moagem, o espectro Mössbauer foi ajustado com três componentes: um sexteto cristalino com $B_{HF} = 33$ T, associado à fase α -Fe cristalina, outro sexteto cristalino com $B_{HF} = 30$ T, associado à região de contorno de grão e uma distribuição de campos hiperfinos com valor mais provável em torno de 17 T.

Para tempos iniciais (< 1 hora), os valores de magnetização foram semelhantes aos da liga no estado amorfo, corroborando com os resultados de Mössbauer e de difração de raios-X. Com o aumento do tempo de moagem, o valor da magnetização de saturação aumentou, pois ocorre um aumento da fração da fase α -Fe. Usando o modelo de Johnson-Mehl-Avrami foi determinado o valor do expoente de Avrami de 1,5. Este valor de n sugere que a taxa de nucleação é praticamente zero.

A presença da região de fronteira entre a fase nanocristalina (α -Fe) e a matriz amorfa foi, sistematicamente, investigada por Greneche e Ślowska-Waniewska (2000), para diferentes tipos de materiais (Finemet, Nanoperm e Hytperm) produzidos por *melt-spinning*. Os autores propuseram que os espectros Mössbauer das ligas nanocristalinas desses materiais devem ser ajustados com três diferentes componentes: uma atribuída à fase nanocristalina (α -Fe), outra associada à fase amorfa residual na amostra tratada no 1º estágio e uma terceira componente, que corresponde à região de fronteira entre as duas fases citadas anteriormente. A Figura 3.2 é um espectro Mössbauer da liga $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{Si}_4\text{B}_2$, tratada termicamente a 773 K por 1 hora [Greneche e cols., 2000]. O espectro Mössbauer experimental (pontos) foi decomposto (Figura 3.2) nas componentes α -Fe, matriz amorfa e outra distribuição de campos hiperfinos (HFD*). É importante ressaltar que o valor do deslocamento isomérico da componente de campos magnéticos hiperfinos (HFD*) é muito semelhante ao α -Fe, desdobramento quadrupolar nulo e o valor do campo magnético hiperfino médio ($\langle B_{\text{HF}} \rangle$) é de 3 T até 5 T inferior ao valor referente da fase α -Fe (33 T).

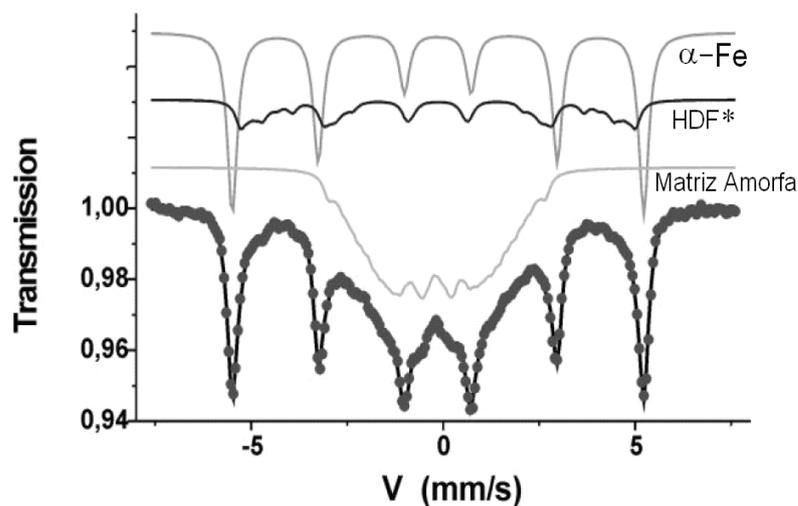


Figura 3.2 - Espectro Mössbauer da liga $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{Si}_4\text{B}_2$ tratada termicamente a 773 K por 1 hora [Greneche et al., 2000].

Dois explicações possíveis para esta componente (HFD*) foram dadas. A primeira é que a redução do $\langle B_{\text{HF}} \rangle$ foi devida à inclusão de 5% de B na fase α -Fe. Entretanto, resultados de TEM revelaram que a presença de átomos de Zr, B ou Si nos grãos cristalinos da fase ccc é praticamente insignificante.

A segunda explicação para o aparecimento da componente HFD* é a formação de uma região de fronteira/ interface entre os grãos cristalinos e a matriz amorfa. A presença dessa fase foi também comprovada por espectroscopia Mössbauer com radiofrequência [Kopcewicz e cols., 1997] e microscopia de transmissão de alta resolução [Greneche e cols., 2000]. Além disso, foi possível determinar que esta fase de fronteira tem a função de uma barreira de potencial para controlar o crescimento do tamanho dos grãos da fase α -Fe, ou seja, auxilia na formação das nanopartículas com a inibição do crescimento da fase cristalina ccc.

O modelo proposto por Greneche e Ślowska-Waniewska é esquematizado na Figura 3.3, onde é possível distinguir “diferentes” tipos de átomos de Fe. Os átomos de Fe (c) são localizados nos núcleos dos grãos nanocristalinos e são responsáveis pela presença do sexteto magnético, nas medidas Mössbauer, com campo de aproximadamente 33 T. Os átomos de Fe (am) estão localizados na matriz amorfa e são associados aos sextetos magnéticos alargados (distribuição com valores de campo menores do que 28T), enquanto que os átomos Fe (int c) podem ser estruturalmente descritos como grãos cristalinos, porém magneticamente influenciados por uma camada rica em Zr (matriz amorfa) e os átomos Fe (int a) estão localizados na fase amorfa mas estão em contato com os grãos cristalinos.

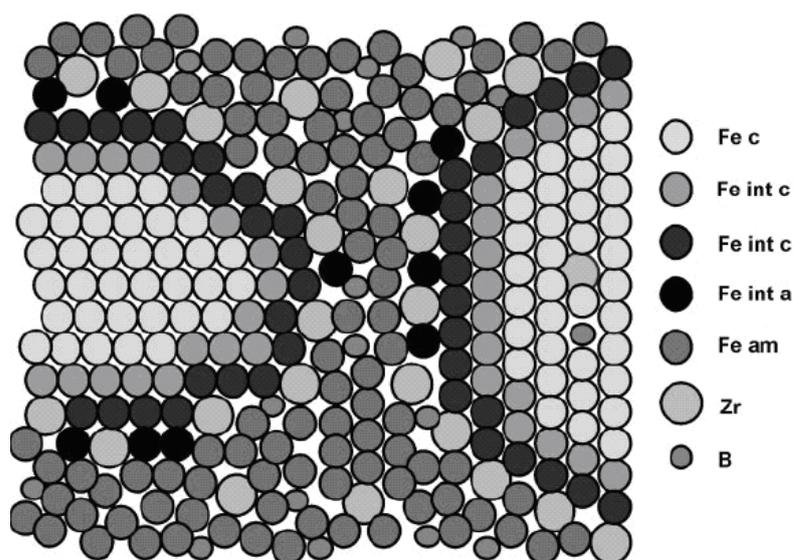


Figura 3.3 - Representação 2D da localização dos átomos dentro da liga nanocristalina (Greneche e cols., 2000).

Assim, a região de fronteira (contorno de grão) é caracterizada por: (i) uma estrutura atômica e topologicamente desordenada, (ii) comportamento magnético tipo vidro de spin e (iii) composição química diferente das fases nanocristalinas e amorfa. Esta região é também responsável pelo acoplamento magnético entre os nanogrãos da fase α -Fe através da matriz amorfa residual. É, portanto, possível concluir que este modelo, em comparação com o proposto por Makino e cols. (1997), representa uma grande evolução no entendimento de como é a microestrutura das ligas nanocristalinas produzidas a partir de fases amorfas ou ligas nanocristalinas, onde uma matriz amorfa residual dispersa nanogrãos cristalinos.

Ainda em 2000, foi realizado um estudo estrutural e magnético, usando a proposta de Greneche e Ślawska-Waniewska, das ligas $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ e $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ [Ciurzyńska e cols., 2000] preparadas por *melt-spinnig* e tratadas a 723 K por 30 minutos e a 773 K por 1 hora. Os resultados de DRX e de Mössbauer mostraram que as amostras $\text{Fe}_{87}\text{Zr}_7\text{B}_6$ sem tratamento térmico e tratada a 723 K por 30 min estão no estado amorfo. Entretanto, para estas mesmas condições, a amostra $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ apresenta indícios do início da cristalização da fase α -Fe(Zr), sugerindo que a adição de 1% de Cu favorece o processo de cristalização (ocorre em temperaturas menores).

Esta mesma sistemática foi também utilizada por Miglierini e cols. (2001) em ligas nanocristalinas $\text{Fe}_{80}\text{M}_7\text{Cu}_1\text{B}_{12}$ (M = Mo, Nb, Ti) obtidas através do tratamento térmico do precursor amorfo. Particularmente, Miglierini e cols. (2001) estudaram as fitas tratadas utilizando a espectroscopia Mössbauer nos modos de transmissão (convencional) e de emissão (CEMS – *conversion electron Mössbauer spectroscopy*) para ressaltar as diferenças entre a estrutura de superfície (CEMS) e o *bulk* (transmissão) das fitas tratadas. Para medidas Mössbauer no modo de transmissão, os espectros das amostras sem tratamento e tratadas por 1 hora a 653 K apresentam somente dubletos alargados. Todavia, para as amostras tratadas por 1 hora a 683 K é observada a presença da fase cristalina no modo de transmissão.

Utilizando a técnica de CEMS (análise da superfície da fita em profundidades de até 100 nm) foi observada a presença da fase nanocristalina para a amostra tratada a 653 K, indicando que a cristalização ocorre inicialmente na superfície da fita. Contudo deve ser observado que os espectros de transmissão e emissão para as amostras tratadas a 683 K apresentam parâmetros hiperfinos muito similares.

As transformações das fases amorfas para as cristalinas das ligas $\text{Fe}_{84,5}\text{Zr}_{6,8-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ ($x = 0$ e 1), produzidas pela técnica de *melt-spinnig*, foram investigadas por Olszewski e cols. (2002). Medidas de DSC mostram cristalização nos mesmos dois estágios anteriormente observados em ligas sem substituição parcial do elemento refratário, ou seja, o primeiro estágio ou cristalização primária corresponde a precipitação da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ e o segundo estágio corresponde a cristalização da matriz amorfa restante. Os espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8}\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ sem tratamento e da tratada a 688 K por 15 minutos são espectros característicos de sistemas amorfos. Entretanto, para a amostra com 1% de Nb substituindo Zr e tratada a 688 K por 30 minutos foi observado o início do processo de cristalização, com a formação da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$.

É importante ressaltar que este processo foi iniciado em temperaturas abaixo daquela de cristalização primária (1º estágio) da liga sem Nb, sugerindo que o Nb favorece a cristalização em temperaturas menores. Para as amostras tratadas a 784 K, os espectros Mössbauer apresentam claramente as três componentes propostas por Greneche e Ślawska-Waniewska. Além disso, com o auxílio da TEM foi observado que a espessura da região de fronteira é de aproximadamente 1,8 nm, além de a matriz amorfa ser mais homogênea na fase nanocristalina do que na fase amorfa. Este fato sugere que a fase nanocristalina é diretamente afetada pela matriz amorfa. Foi observado também que a adição de 1% de Nb conduz a um melhor refinamento nos grãos de $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ do que na amostra sem Nb.

McHenry e cols.(2003) investigaram a cinética de cristalização das ligas Nanoperm e mostraram que o primeiro estágio da cristalização, ocorre a 783 K com a formação da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$. Entretanto, para o segundo estágio de cristalização foi observado que as fases formadas são Fe_2Zr e $\text{Fe}_{23}\text{Zr}_6$ e que a adição de Cu reduz à temperatura de cristalização.

Olszewski e cols. (2004) mostraram através dos resultados de espectroscopia Mössbauer que, para as ligas $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8-x}\text{M}_x\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ ($x = 0$ ou 1 ; $M = \text{Nd, Nb}$ ou Mo) tratadas termicamente, a região de fronteira (caracterizada por uma desordem estrutural e química) ocupa aproximadamente 1/3 do volume da amostra nanocristalina e isto pode ser um fator importante na transmissão da interação de troca magnética entre os grãos e a matriz amorfa.

3.2 Cinética de cristalização

Concomitantemente aos estudos da microestrutura das ligas tipo Nanoperm foram também realizados estudos sobre a cinética de cristalização. Nesta seção, será feito um breve relato de alguns resultados reportados na literatura, também em ordem cronológica de publicação.

Em 2003, McHenry e cols. utilizaram o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) para o cálculo do expoente “n”, que fornece informações sobre o mecanismo de nucleação e crescimento de uma determinada fase e o modelo de Kissinger para o cálculo do valor da energia de ativação. Para a liga $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$, os valores encontrados para as energias de ativação dos 1º e 2º estágios de cristalizações foram de 270 kJ/mol e 328 kJ/mol, respectivamente, e o valor do expoente de Avrami encontrado foi de 1,5. Foi concluído que este valor de n representa um processo de nucleação imediato e que o crescimento é do tipo parabólico tridimensional.

O estudo para estabelecer o efeito da adição de Nb, Nd e Mo no processo de nanocristalização e nas propriedades magnéticas das ligas $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8-x}\text{M}_x\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ ($x = 0$ ou 1 ; $M = \text{Nd}, \text{Nb}$ ou Mo) foi realizado por Olszewski e cols. (2004). Utilizando o método de Kissinger, a energia de ativação da cristalização primária da liga $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8}\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ foi determinada como sendo igual a 279 kJ/mol, semelhantemente ao valor encontrado por McHenry e cols. (2003) para a liga $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$.

Os autores ainda observaram que o valor da energia do 1º. estágio de cristalização decresce com a substituição de 1% dos átomos de Zr por átomos de Nb, Nd ou Mo, além de terem observado que a diferença entre as temperaturas dos dois picos de cristalização nas curvas de DSC, que determinam a estabilidade térmica dos materiais nanocristalinos, é maior para a liga $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8}\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ (117 K para uma taxa de aquecimento de 10 K/min).

O efeito da taxa de aquecimento na microestrutura e na estabilidade térmica de ligas nanocristalinas foi estudado por Blázquez e cols. (2005), utilizando as técnicas de DSC, DRX e EM. Nesse trabalho, os autores mostraram que as ligas $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Nb}_6\text{B}_{16-y}\text{Cu}_y$ ($x=18, 36, 60$; $y = 0, 1$) nanocristalinas têm suas estabilidades térmicas da microestrutura decrescentes quando a taxa de aquecimento aplicada ao precursor amorfo aumenta.

Particularmente, para altas taxas de aquecimento, o tamanho médio dos grãos cristalinos foi inversamente proporcional à taxa de aquecimento. Além disso, resultados Mössbauer mostraram uma alta concentração de Nb na região de fronteira, quando são utilizadas altas taxas de aquecimento.

A origem da estabilidade da microestrutura das fases amorfa e α -Fe nos materiais nanocristalinos foi estudada por Shih *e cols.* (2006). Fitas amorfas foram tratadas isotermicamente a 898 K por diferentes intervalos de tempo e mudanças microestruturais foram descritas através de duas etapas. Na primeira etapa, o material amorfo é “decomposto” em: α – Fe + amorfo₂ (que é diferente do amorfo precursor).

Na segunda etapa da cristalização a fase amorfo₂ é transformado em Fe₂₃Zr₆.

O expoente cinético encontrado para o crescimento dos grãos foi 1,6. Este valor de n é semelhante ao resultado obtido por McHenry e cols (2003) e tem os mesmos mecanismos de nucleação e crescimento dos grãos da fase de Fe.

Em resumo, praticamente todos os trabalhos citados neste capítulo tiveram suas ligas tipo Nanoperm produzidas pela técnica de *melt-spinning*. O processo de cristalização da fase amorfa recém-preparada ocorre em dois estágios: o primeiro dando origem a fase α -Fe(Zr) e o segundo a fases estáveis entre FeZr, FeB, ZrB, etc. O modelo microestrutural sugerido por Greneche e Ślawska-Waniewska consegue discriminar atômica e estruturalmente as contribuições do grão nanocristalino, dos átomos de sua superfície e da matriz amorfa, onde estão dispersos os nanogrãos de α -Fe(Zr) produzidos no primeiro estágio de cristalização da fase amorfa. O elemento refratário mais usado, que produz as melhores propriedades magnéticas (M_s , H_c , μ_e) e “controla” o processo cinético, é o Zircônio (Zr). A energia de ativação de ligas tipo Nanoperm a base de Zr está por volta de 280 KJ/mol com o expoente cinético de Avrami em torno de 1,5. Entretanto, em nenhum dos trabalhos publicados na literatura foi encontrada uma rota alternativa para a produção das ligas Nanoperm, onde a fase amorfa pudesse ser produzida como fração majoritária ou uma rota com coexistência das fases amorfa e nanogrãos de α -Fe(Zr).

Além disso, é necessário um estudo da cinética de cristalização dos 1º e 2º estágios de cristalização das ligas produzidas por outras rotas de modo a compará-las com os valores obtidos das ligas Nanoperm produzidas por *melt-spinning*. Portanto, em geral, este trabalho tem como objetivos: (i) produzir as ligas tipo Nanoperm (no estado amorfo e no nanocristalino) através da mecanossíntese

(moagem em altas energias); (ii) estudar sua microestrutura no estado amorfo e/ou no nanocristalino e (iii) entender a cinética de formação da fase nanocristalina a partir de fases amorfas ativadas mecanicamente.

CAPÍTULO 4

4.1 Princípios de Moagem

4.1.1 Reação de estado sólido

Uma reação de estado sólido é aquela que ocorre, como o próprio nome diz, com os componentes no estado sólido, sem que qualquer um dos componentes sofra mudança de estado durante o processo. Na reação de estado sólido existem processos de difusão atômica rápida, onde, de um modo geral, um átomo menor é difundido na matriz formada de átomos maiores ou através dos defeitos da rede cristalina da matriz. Existem basicamente dois processos comumente empregados quando se deseja reação de estado sólido para produção de ligas:

(i) Interdifusão atômica em multicamadas. Uma multicamada é um sistema de empilhamento alternado de camadas finas elementares e o processo de interdifusão atômica ocorre, em princípio, nas interfaces após a multicamada ou ser bombardeada por íons inertes (Ar^+ , Kr^+ , etc) ou simplesmente dando calor ao sistema que, por sua vez, propicia a formação subsequente de ligas amorfas ou cristalinas desordenadas.

A formação da liga nesse sistema ou ocorre em todo o material, com a destruição da superestrutura ou ocorre nas interfaces, mantendo a característica de multicamada. Além disso, formação da liga na interface pode também, por exemplo, ocorrer durante a preparação da multicamada, bastando que o substrato seja mantido a uma temperatura suficiente alta para que haja a interdifusão dos elementos nas interfaces durante o processo de deposição.

(ii) Moagem em altas energias/mecanossíntese: é o método experimental usado nesta tese. Esse método está baseado na indução constante de atrito/choques mecânico entre a ferramenta de moagem (bolas ou cilindro maciço), paredes do recipiente de moagem (vial) e a mistura de pós-elementares de materiais da liga (ou diretamente do composto ordenado), que se deseja produzir no estado nanocristalino ou no amorfo.

De um modo geral, na moagem de fases cristalinas o que ocorre é um aumento da energia livre do sistema (fases cristalinas) pela indução de defeitos pontuais (vacâncias, anti-sítios, etc), deslocamento de planos, redução de tamanho de grãos, aumento da fração de contorno de grãos. Assim, diferentes fases sendo moídas conjuntamente terão individualmente suas energias livres aumentadas, conseqüentemente a mistura dos pós-moídos terão suas energias livres reduzidas se uma nova fase for formada através da interdifusão. Esse fenômeno de interdifusão ocorre geralmente nas regiões de contornos dos grãos das fases que foram submetidas à moagem sem passar pelo estado líquido das fases.

Logo, dependendo do tempo de relaxação da rede (processo de difusão e aprisionamento atômico) a nova fase preparada por mecanossíntese poderá ser encontrada no estado amorfo (tempo curtos da ordem de pico ou nanosegundos) ou no estado nanocristalino (tempos maiores).

4.1.2 Moagem em altas energias (MAE)

Dessa forma, quando o método de moagem (mecanossíntese) é empregado, materiais homogêneos metaestáveis nanocristalinos ou amorfos são obtidos com grande freqüência [Passamani e cols. (1995), Passamani e cols. (2000), Larica e cols. (1998), Biondo e cols. (1997), Xia e cols. (1996)].

Após a fase formada pelo processo de interdifusão durante a mecanossíntese, o aumento no tempo de moagem dos pós-moídos pode gerar segregação dos seus constituintes, sugerindo que a moagem dos pós é um processo cíclico [Larica e cols. (1998), Biondo e cols. (1997)]. De fato, a moagem, usada para produção de ligas, é um processo bastante complexo, pois envolve a otimização de um grande número de variáveis de controle para a obtenção do produto no estado amorfo ou cristalino desejado. As principais variáveis de controle são apresentadas no esquema da Figura 4.1.

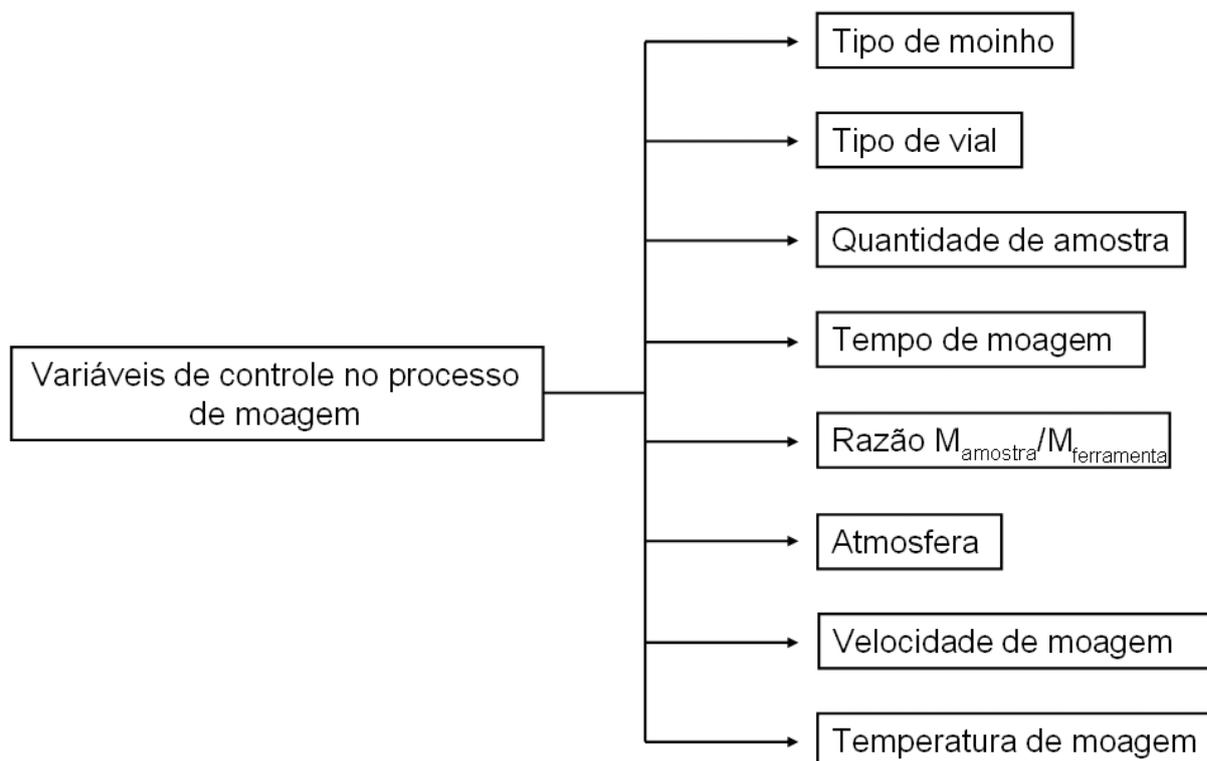


Figura 4.1- Esquema das principais variáveis de controle envolvidas no processo de moagem (mecanossíntese).

4.1.2.1 Tipo de moinho

O tipo de moinho utilizado está diretamente relacionado com a quantidade de amostra a ser produzida, com a velocidade de operação e com a facilidade de controle da temperatura de moagem. De um modo geral, os moinhos são do tipo mesa vibrante (usado neste trabalho), atritor e planetário [Long e Grandjean, 1995].

4.1.2.2 Tipo de vial e ferramentas de moagem

O recipiente de moagem (vial) é, em geral, um copo cilíndrico com uma tampa contendo um *o-ring*, para selagem do material em atmosfera inerte. A parte inferior do copo pode ter ou o formato abaulado ou reto (plano), que influencia diretamente no produto final, conforme reportado por Rodriguez e cols. (2006).

As ferramentas de moagem mais usadas são as esferas de bolas ou em alguns casos, como o desse trabalho, um cilindro maciço de aço de alta dureza. Portanto, além da forma interna do vial e o tipo de ferramenta, os materiais do vial e das ferramentas também são variáveis relevantes no processo, pois todo o processo se dá com o impacto entre a ferramenta, as paredes do vial e o material que se deseja produzir a liga.

Logo, são necessários materiais de alta dureza para o vial e ferramenta de moagem de modo a reduzir, ao máximo, perdas de suas massas durante a moagem (reduzir a contaminação da amostra como um todo). Neste trabalho, foi usado um moinho de mesa vibrante, com um vial de aço temperado, com dureza de 65 Rockwell C e a ferramenta de moagem do mesmo material sendo um cilindro maciço. Esse vial pode ser usado para preparação de até 50 g de amostra.

4.1.2.3 Quantidade de amostra

Uma vez que o processo de moagem entre as partículas dos pós ocorre devido às forças de impacto com as paredes do vial e com a ferramenta (cilindro), é necessário ter espaço suficiente para que tanto os pós quanto o cilindro movam-se livremente no interior do vial (uniformidade na distribuição da transferência de energia da ferramenta para os pós).

Se a quantidade de pó for pequena demais, existe uma maior probabilidade de contato entre as paredes do vial e da ferramenta, conseqüentemente maior probabilidade de contaminação da amostra, além da redução na taxa de reação dos pós. Por outro lado, se a quantidade de pó é muito grande, não há espaço suficiente para o movimento da ferramenta de moagem e dos pós e não existe uniformização na distribuição dos pós da amostra dentro do vial, conseqüentemente haverá uma maior dificuldade de transferência de energia para os pós, dificultando a produção da fase desejada [Suryanarayana, 2001]. Esse trabalho foi desenvolvido usando conhecimento experimental de outras dissertações desenvolvidas neste laboratório e a massa da amostra ficou por volta de 5-7 gramas (Monteiro, 1997).

4.1.2.4 Tempo de moagem

O tempo de moagem é um dos parâmetros mais importantes no processo de moagem. Normalmente, o tempo é escolhido para a obtenção de um determinado estado de fraturas e solda a frio das partículas. O tempo necessário para a realização de um processo depende do tipo de moinho, da velocidade de moagem, da razão $M_{\text{amostra}}/M_{\text{ferramenta}}$ e da temperatura de moagem. Portanto, a escolha do tempo de moagem deve ser feita levando em consideração outros parâmetros citados.

Entretanto, tempos de moagem muito longos aumentam o risco de contaminação da amostra [Suryanarayana, 2001] e de segregação dos pós elementares [Passamani e cols. (2000), Larica e cols. (1998), Biondo e cols. (1997)]. Nesta tese, o tempo de moagem foi determinado, para cada etapa, para a primeira amostra (série I definida no Capítulo 5), observando as frações de cada componente usada para ajustar os espectros Mössbauer, ou seja, quando as frações permaneciam inalteradas, o processo de moagem era interrompido.

4.1.2.5 Atmosfera de moagem

O maior efeito da atmosfera de moagem nas amostras metálicas é a contaminação/oxidação da amostra. Conseqüentemente, os pós devem ser moídos sob vácuo ou em atmosfera de um gás inerte tais como: argônio ou hélio. De fato, o processo de moagem em atmosfera de gás não inerte pode até ser usado para processo de nitretação, por exemplo, quando a moagem é realizada em atmosfera de gás de nitrogênio [Passamani e cols. (2000)]. Entretanto, a atmosfera de argônio ultra-puro (cinco noves) é mais comumente utilizada para a prevenção de oxidação e contaminação da amostra por outros gases indesejáveis [Suryanarayana, 2001].

4.1.2.6 Velocidade de moagem

No caso do moinho de bolas, com velocidade de rotação variável, a energia transferida para a amostra durante o processo de moagem pode ser ajustada. Entretanto, a velocidade de rotação depende principalmente do tipo de moinho.

Todavia, se a velocidade foi aumentada demasiadamente, à ferramenta de moagem (cilindro ou bolas) pode “colar” na parede do vial e isto irá reduzir, drasticamente, a quantidade de impactos entre a ferramenta e o pó a ser moído, reduzindo, portanto, a energia transferida. Outra limitação para a velocidade é que com o aumento da velocidade ocorre um aumento da temperatura e isto pode causar uma aceleração nos processos de transformação das fases formadas durante o processo de moagem [Suryanarayana, 2001]. O moinho usado neste trabalho funciona com frequência baixa (~30 Hz) e a transferência de energia é bastante satisfatória para o acompanhamento da formação das fases, ou seja, é possível, em longos tempos (~dezena de horas) de moagem observar as transformações de fases que ocorrem na amostra durante o processo de ativação mecânica da liga.

4.1.2.7 Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é um fator decisivo no processo de formação das fases. Como a formação das ligas por mecanossíntese se dá através da redução da energia livre do material moído (processos de interdifusão), quanto maior a temperatura mais rapidamente o sistema busca o estado estável, que, em geral, não é nem um estado amorfo ou nem um estado nanocristalino puro, em caso de ligas multicomponentes.

De fato, serão fases cristalinas segregadas ou misturas de fases cristalinas ordenadas dentro da amostra [Suryanarayana, 2001]. Em nosso processo de moagem, a temperatura do recipiente era controlada por dois mecanismos, ou seja, através da refrigeração do moinho durante a moagem usando um ventilador e interrompendo sistematicamente, por algumas horas, a moagem em tempos de moagem da ordem de dezenas de horas.

Considerando todas estas variáveis, a moagem (mecanossíntese) foi utilizada, com o conjunto desses parâmetros fixo, para a produção de fases amorfas e/ou nanocristalinas de ligas do tipo Nanoperm, através de dois diferentes procedimentos experimentais, que serão descritos no capítulo seguinte.

CAPÍTULO 5

5.1 Aspectos Experimentais

5.1.1 Introdução

As ligas amorfas e/ou nanocristalinas do tipo Nanoperm apresentadas neste trabalho foram preparadas através da técnica de mecanossíntese, diferentemente daquelas reportadas na literatura, onde o método usual foi o *melt-spinning*. Com o intuito de reduzir eventuais contaminações da amostra, todos os procedimentos, a abertura dos frascos dos pós-elementares, sua manipulação, sua “pesagem”, a retirada de pequenas quantidades das amostras moídas para análise e a selagem em um vial de aço de alta dureza (65 Rockwell C) foram realizadas em atmosfera de gás argônio de alta pureza (5N), no interior de uma caixa de luvas (Figura 5.1). O controle da atmosfera de moagem é fundamental para reduzir processos de oxidação ou/e deterioração da fase desejada, pois, como já demonstrado na literatura, algumas estruturas cristalinas são fortemente desestabilizadas, por exemplo, pela presença de N₂ [Passamani e cols.1999]. A caixa de luvas é ligada a uma linha de abastecimento de argônio comercial (4N) ou argônio ultra-puro (5N) para seu interior. Além dessa linha de gás, a caixa de luvas está também acoplada a um sistema de bombeamento através de uma bomba mecânica que atinge vácuo de 10^{-1} mTorr.

Um cilindro maciço, feito do mesmo material do vial (recipiente de moagem) e ocupando 63 % do volume interno total do vial, foi usado como ferramenta de moagem. O vial é, então, acoplado a um moinho comercial de mesa vibratória marca Renard (Figura 5.2) e o processo de moagem, propriamente dito, é iniciado. Para manter a temperatura do vial sempre abaixo de 313 K foram tomadas duas precauções. Um ventilador direcionado para o vial era mantido ligado (em máxima rotação) durante todo o processo de moagem e interrupções sistemáticas eram feitas a cada 30 horas de moagem.



Figura 5.1 - Caixa de luvas utilizada para pesagem, manipulação dos pós-elementares e das amostras moídas, bem como selegem do vial (recipiente de moagem) em atmosfera controlada.

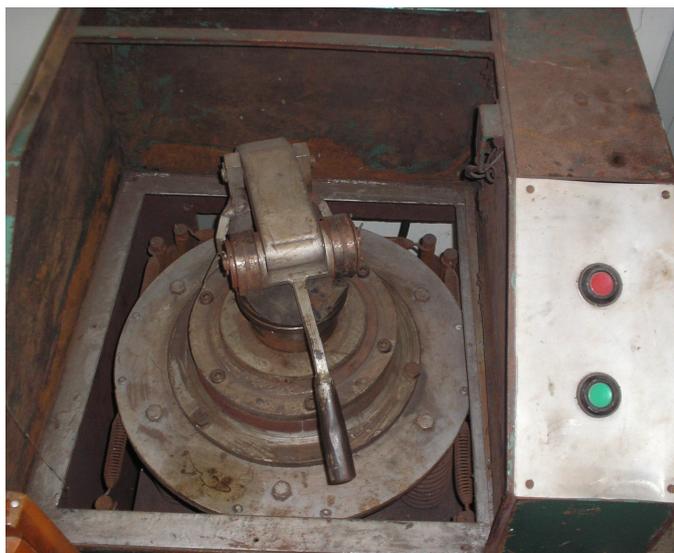


Figura 5.2 – Foto da parte superior do moinho de mesa vibratória utilizado no processo de moagem das amostras.

Outro procedimento adotado para inibir possíveis contaminações, a partir das ferramentas de moagem, foi fazer uma pré-moagem da liga desejada (m ~ 0,5 gramas). A pré-moagem é compreendida quando uma pequena quantidade de amostra, na composição desejada, é moída inicialmente para produzir um recobrimento das paredes interna do vial e as superfícies da ferramenta de moagem.

No final do procedimento de pré-moagem, o excesso de material foi retirado do vial e uma nova quantidade de pós-elementares, na mesma composição da pré-moagem, foi colocada no interior do vial, mantendo a razão massa do cilindro sólido (ferramenta de moagem) e massa da amostra em torno de 40:1.

A massa total das ligas Nanoperm desse trabalho foi de aproximadamente sete gramas. Para obtenção de uma fase amorfa única ou uma mistura entre fases amorfa e nanocristalinas, dois diferentes procedimentos de moagem foram utilizados.

Será, então definido como série I e série II para relacionar a moagem em etapas com a combinação seqüencial entre os pós-elementares (mistura seqüencial) e a combinação de todos os pós-elementares, respectivamente.

De fato, a série I (mistura seqüencial) foi preparada em três etapas. Inicialmente, o precursor $Fe_{1-x}M_x$ ($M = Zr, Nb, V$) foi preparado através da moagem dos pós de Fe e M até 100 horas. Num segundo momento, após as 100 horas de moagem do precursor $Fe_{1-x}M_x$, foi adicionado Cu e a moagem foi estendida mais 75 horas. Finalmente, foi acrescentado B no segundo precursor $FeMCu$ moído por 75 horas e a moagem foi realizada até 150 ou 180 horas, totalizando aproximadamente entre 325 e 355 horas de moagem para todo o processo. Em princípios, estes tempos de moagem foram estabelecidos após não observar mudanças significativas nas frações relativas das componentes usadas para ajustar os espectros Mössbauer.

A série II (mistura total) foi preparada em uma única etapa, onde os pós-elementares, na composição desejada, foram moídos até 300 horas, com interrupções a cada 30 horas, para evitar superaquecimento do vial (recipiente de moagem). Na tabela 5.1 estão sumarizadas todas as ligas produzidas e seus respectivos tempos (total) de moagem.

Tabela 5.1 – Tempo total de moagem para obter as ligas produzidas neste trabalho.

	Amostra	Tempo total de moagem (h)
Série I	$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$	355
	$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$	310
	$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$	445
	$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$	325
Série II	$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$	300
	$\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$	220
	$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$	200

5.1.2 Cálculo estequiométrico das massas

Após a decisão da massa total da amostra (~7g) e da concentração x desejada, foi utilizada a seguinte sistemática na preparação das ligas tipo Nanoperm:

1. O valor da massa de um mol do sistema desejado foi calculado através da expressão:

$$M_{\text{mol}} = M_1 \cdot X_1 + M_2 \cdot X_2 + \dots + M_n \cdot X_n, \text{ e } X_1 + X_2 + \dots + X_n (=1)$$

onde: M_{mol} é a massa de um mol do sistema desejado; M_1, M_2, \dots, M_n são as respectivas massas atômicas dos elementos 1, 2, 3, ..., n e X_1, X_2, \dots, X_n são as respectivas concentrações atômicas dos elementos 1, 2, ..., n.

2. Com a relação abaixo foi calculado a massa do n-ésimo elemento;

$$m_n = \frac{m_{\text{Amostra}}}{M_{\text{mol}}} \cdot M_n \cdot X_n \quad \text{Equação (5.1)}$$

Após a definição das massas dos elementos, dentro da caixa de luvas sob atmosfera de argônio ultra-puro e com uso de uma balança analítica digital (4 dígitos) foram medidas as massas de cada um dos pós-elementares, que possuíam granulometria no intervalo entre 100 e 325 mesh.

Esses pós foram, então, inseridos no vial e selados sob a mesma atmosfera inerte, tendo no interior do vial um cilindro de aço maciço, conforme já mencionado.

Logo após a selagem da tampa do vial, através de parafusos, dentro da caixa de luvas, foi dado início ao processo de moagem. Este procedimento foi adotado para as ligas das séries I e II.

5.1.3 Tratamentos térmicos

As temperaturas e tempos de tratamento foram escolhidos com base nos resultados de calorimetria exploratória diferencial (apresentados no capítulo 6). Os tratamentos térmicos foram executados em um forno do tipo mufla (Figura 5.3), controlado por um microprocessador modelo Q-318M24 (Quimins).

Todos os tratamentos térmicos foram realizados de acordo com os seguintes procedimentos:

- Uma pequena quantidade (~30mg) da amostra em pó foi colocada dentro de um pequeno “envelope” de tântalo, que foi utilizado como *getter* (Figura 5.4).
- A amostra revestida pela folha de Ta era então colocada no interior de um tubo de quartzo (Figura 5.5) que, por sua vez, era feito vácuo no seu interior usando um sistema de bombeamento de ultra-alto vácuo (bomba turbo molecular).
- O forno era estabilizado na temperatura desejada e a amostra inserida no seu centro onde a região de temperatura era mais uniformemente distribuída e mais

próxima do termopar. O forno foi mantido na mesma temperatura até terminar o tratamento de cada conjunto de amostras.

Este procedimento assegurou que todas as amostras fossem tratadas nas mesmas condições. Todas as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente.

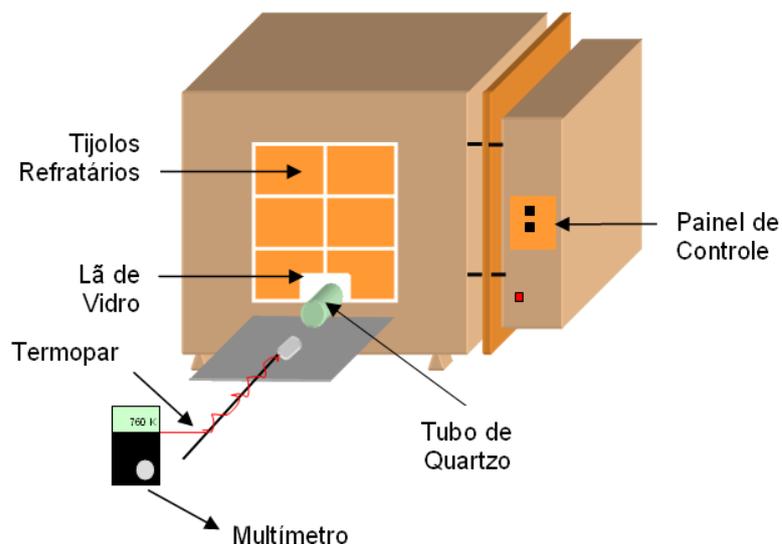


Figura 5.3 – Esquema do forno tipo mufla utilizado nos tratamentos isotérmicos.



Figura 5.4 - Amostra no envelope de Tântalo para tratamento em forno tipo Mufla.



Figura 5.5 - Amostra no interior do tubo de quartzo utilizado nos tratamentos térmicos.

5.2 Técnicas de análise

Foram utilizadas três técnicas principais para a caracterização das amostras produzidas neste trabalho. São elas: Espectroscopia Mössbauer (EM), Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) e Difração de Raios-X (DRX). Em casos particulares também foram utilizadas medidas magnéticas como ferramentas auxiliares. Nas próximas seções uma breve discussão das principais técnicas utilizada nesta tese será apresentada.

5.2.1 – Calorimetria exploratória diferencial

Na calorimetria exploratória diferencial (CED) são registradas, em função da temperatura, as mudanças de energia que ocorrem quando uma determinada substância muda o seu estado físico ou químico. Para tal, dois métodos de operação podem ser utilizados: compensação de potência e fluxo de calor. Portanto, as mudanças de energias ocorridas nas amostras podem ser medidas através da observação de dois tipos de picos na curvas de calorimetria:

Picos exotérmicos: indicam uma liberação de energia por parte da amostra, podendo estar relacionado a processos de precipitação, mudanças estruturais, transições magnéticas, segregações, etc.

Picos endotérmicos: indicam uma absorção de energia por parte da amostra, como, por exemplo, a que ocorre em um processo de fusão ou outra mudança de estado (transição do tipo de primeira ordem).

Portanto, com medidas de CED é possível obter os seguintes parâmetros cinéticos das transições amorfo-cristalinos: (i) o expoente de Avrami; (ii) a energia de ativação e (iii) a temperatura de cristalização de uma determinada fase do material. Particularmente, neste trabalho, o método de medida utilizado foi o de fluxo de calor. Este método permite medidas uniformes de temperaturas até 1500 °C, com baixo ruído.

As amostras de aproximadamente 20 mg foram colocadas no porta-amostra de Al e o mesmo cadinho vazio de Al foi usado como a substância de referência. Ambos (cadinho vazio e cadinho+amostra) são colocados dentro do forno do

equipamento da marca Shimadzu e seus medidores de temperaturas indicam T_A (amostra) e T_R (substância de referência), respectivamente. Um fluxo de calor é emitido sobre o sistema e, então é medida diferença entre o calor que passa do aquecedor para a amostra e o calor que passa para a substância de referência, através da diferença entre as temperaturas T_A e T_R . Deste modo, é obtido indiretamente o calor absorvido ou liberado pela amostra em função da temperatura, quando a amostra em análise está sujeita a uma variação de calor fornecida pelo sistema. Essa quantidade de calor pode ser emitida pelo aquecedor conforme deseja o operador, ou seja, em taxas de aquecimentos previamente definidas. Neste trabalho foram usadas as seguintes taxas de aquecimento 5; 10; 20; 30; 40 e 50 K/min.

5.2.2 – Difração de raios-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda λ da ordem de alguns angstroms (Å). Conseqüentemente, essa radiação possibilita determinar o arranjo atômico, o tipo de ordenamento cristalino, etc. Neste trabalho, foi usado o método de Debye-Scherrer, onde os raios-X “monocromáticos” (K_{α} -Cu) têm um ângulo de incidência θ fixo sobre a amostra e o detector varre angularmente durante a medida (2θ). Assim, quando o detector está em uma posição angular (2θ) que satisfaz a condição de Bragg de interferência construtiva, $n\lambda = 2d\sin\theta$, é medido um aumento na intensidade da radiação difratada que chega ao detector posicionado em (2θ), enquanto o feixe faz um ângulo θ com a região da amostra a ser analisada. Esse aumento relativo da intensidade da radiação, em comparação com a intensidade em posições angulares, onde ocorrem interferências destrutivas, pode ser observado em um difratograma através de um pico, em posição angular definida, relativo à linha de base da medida [Ascroft & Mermim, 1976].

Para este estudo, foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca Rigaku modelo 4053-A3, que opera com uma lâmpada de Cu (potência máxima de 2 kW, mas operando em 1,5 kW). É usada somente a radiação $Cu - K\bar{\alpha}$ emitida por essa lâmpada, cujo comprimento de onda médio (λ) ($k_{\alpha 1}$; $k_{\alpha 2}$) é 1,5418 Å . Todas as medidas foram efetuadas em uma faixa angular de varredura entre 20° e 80°.

Para materiais cristalinos moídos, é comum observar concomitantemente um alargamento e uma redução da amplitude dos picos de Bragg de uma fase quando o tempo de moagem aumenta. Portanto, desde que a área abaixo do pico de Bragg se mantenha constante, os efeitos mencionados sugerem que existe uma redução no tamanho de grão do cristal, conseqüentemente uma perda na ordem cristalina de longo alcance do material moído. A fórmula de Scherrer [Guinier (1974)], apresentada na Equação (5.2), mostra uma relação entre o tamanho do grão (L) e a largura de linha a meia altura ($\Delta'(2\theta)$).

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta'(2\theta)\cos\theta_0} \quad \text{Equação (5.2)}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\sim 1,5418 \text{ \AA}$) e θ_0 é o ângulo de incidência, dado em radianos. De fato, a Equação (5.2) que fornece o tamanho de grão (L), é obtida levando-se em conta o produto entre o número de planos paralelos (N) e a distância interplanar (d) referentes a uma dada direção de difração, ou seja, um pico de Bragg dos difratogramas de raios-X do material estudado [Guinier (1974)]. É conhecido também, que o processo de moagem induz defeitos na rede cristalina e que, por sua vez, gera também os efeitos de alargamento e redução de intensidade dos picos de Bragg.

Assim, neste trabalho, a contribuição de defeitos não foi levada em conta, mas os valores estimados pela Equação (5.2) são em média muito bons e a contribuição de defeito produz somente um alargamento máximo de 20% nos picos de Bragg, ou seja, 80% do alargamento dos picos em materiais moídos são devidos à redução do tamanho de grãos do material [Teixeira, 2005].

5.2.3 – Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer (EM) está baseada no efeito descoberto por Rudolf. L. Mössbauer [Greenwood, 1971]. Este, por sua vez, é um fenômeno de emissão (fonte) e absorção (absorvedor) ressonante de radiações eletromagnéticas com energias entre 10 e 100 keV. Este efeito é observado através da medida do número de fótons de raio- γ que são ressonantemente emitidos e absorvidos sem

perdas de energias para as redes cristalinas da fonte e do absorvedor, mais precisamente sem excitação/aniquiação de fônons nas redes. Embora o efeito Mössbauer seja observado em 100 transições nucleares de alguns 40 elementos, é de interesse nesse trabalho, somente na emissão de 14,4 keV do ^{57}Fe , que envolve a transição entre os estados nucleares $I = 3/2$ (1^o excitado) $\rightarrow I = 1/2$ (fundamental).

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica de alta resolução e sua precisão é estimada a partir da razão entre a largura de linha do estado excitado (responsável pela emissão da radiação) e a energia de transição E_0 . O isótopo ^{57}Fe , tem seu primeiro estado excitado com energia $E_0 = 14,4$ keV e com largura de linha $\Gamma_0 = 4,19 \times 10^{-9}$ eV ($\tau = 99,3$ ns), o que permite uma precisão de 1 parte em aproximadamente 10^{12} numa medida de energia $\left(\approx \frac{4 \cdot 10^{-9}}{10 \cdot 10^4} \right) \approx (1 \cdot 10^{-12})$.

Essa técnica de espectroscopia possibilita obter informações a respeito das interações hiperfinas. Essas interações ocorrem entre as distribuições de carga e de spin nuclear e as distribuições de carga e spin eletrônico dos átomos Mössbauer, neste caso, os ^{57}Fe contidos na amostra que se deseja estudar (espectroscopia convencional). Portanto, a EM fornece informações locais como transferência de carga (deslocamento isomérico δ), gradiente de campo elétrico (desdobramento quadrupolar, $QUA \propto V_{zz}$) e campo magnético hiperfino (B_{HF}), em torno do sítio dos átomos Mössbauer (^{57}Fe) de uma amostra em análise [Greenwood, 1971].

5.2.3.1- Deslocamento Isomérico (DI ou δ)

O deslocamento isomérico resulta do fato de o núcleo atômico possuir volume finito e os elétrons s e $p_{1/2}$ apresentarem probabilidade não-nula de estarem próximos à região nuclear. A penetração das funções de onda atômicas dos elétrons no volume nuclear leva a um acréscimo de $DI_{E_{ex}}$ na energia do estado excitado e $DI_{E_{ef}}$ na energia do estado fundamental dos núcleos da fonte e do absorvedor (amostra). Deste modo, a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado da fonte, sem considerar a interação eletrostática, que tinha um valor igual à E_0^F passa a ser igual a $E_0^{F'}$, o mesmo ocorre com o absorvedor.

Logo, se a fonte e o absorvedor apresentarem condições químicas (configurações eletrônicas) com funções de onda diferentes, então as energias $E_o^{F'}$ e $E_o^{A'}$ serão diferentes, conforme esquematizado na Figura 5.6.

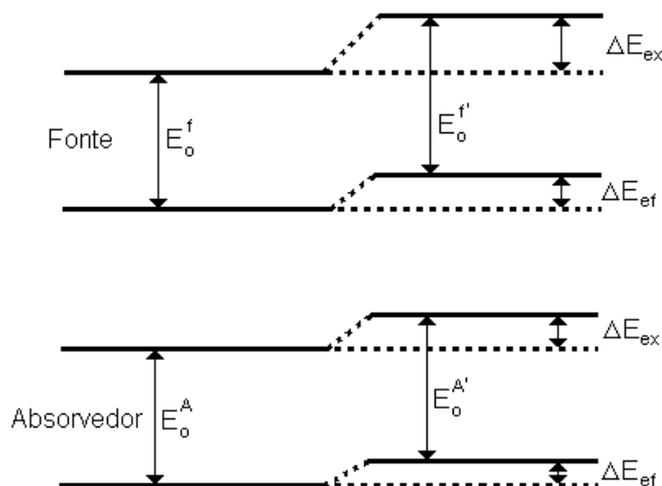


Figura 5.6 - Diagrama dos níveis nucleares da fonte e do absorvedor com diferentes disposições eletrônicas ao redor de seus núcleos.

Para que ocorra ressonância, devido à mudança dos níveis de energia da fonte e do absorvedor (diferentes condições químicas), é necessário compensar a energia dos raios- γ emitidos através de um movimento Doppler (velocidade relativa da fonte com relação ao absorvedor). Assim, num espectro que contabiliza intensidade relativa da radiação que chega ao detector em função da energia da radiação (velocidade) é possível observar uma ressonância através da observação de um único pico de absorção (modo de transmissão) ou de emissão (espalhamento) em uma velocidade muito bem definida, caso o núcleo de ^{57}Fe na amostra é mantido em um ambiente sem gradiente de campos elétricos e sem campos magnéticos. Este valor deslocado do zero de velocidade no espectro Mössbauer (centro de gravidade do espectro) é conhecido como deslocamento isomérico (DI ou δ) (Figura 5.7). Portanto, medidas do DI permitem obter informações sobre a vizinhança química dos átomos de Fe, ou seja, utilizando uma mesma fonte ou padrão é possível obter informações de diferentes fases contendo Fe formadas em nossas ligas.

Em geral, os valores de deslocamentos isoméricos são reportados em relação ao valor padrão de α -Fe obtido à temperatura ambiente.

Como a fonte usada nesse trabalho é $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$ o valor do DI do α -Fe é 0,114 mm/s. Os valores de DI das amostras desse trabalho serão dados relativos ao α -Fe, mas os espectros serão mostrados em relação a fonte ($^{57}\text{Co}:\text{Rh}$).

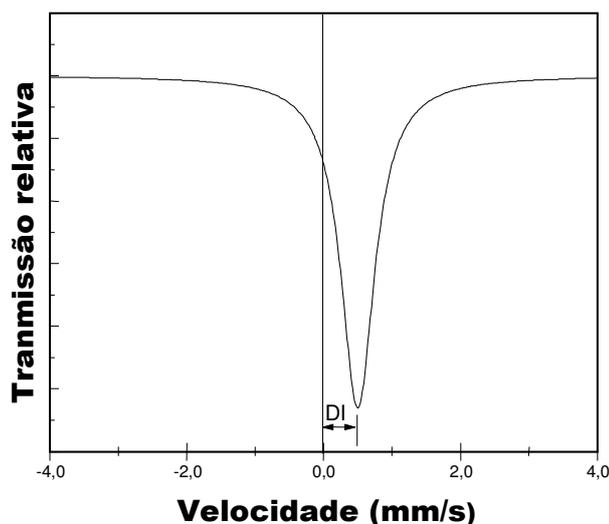


Figura 5.7 - Espectro de absorção de uma configuração cúbica em torno do átomo ^{57}Fe no absorvedor ($B_{hf} = 0$ e $\nabla E = 0$). A posição do deslocamento isomérico (DI) é dada em mm/s do absorvedor em relação à fonte.

5.2.3.2 Desdobramento Quadrupolar (DQ)

Qualquer núcleo com número quântico de spin superior a $\frac{1}{2}$ apresenta uma distribuição de carga não esférica, que se expandida em série de multipólos contém um termo quadrupolar (Jackson, 1975). A interação quadrupolar elétrica nuclear é o acoplamento entre o momento quadrupolar do núcleo (Q) com o gradiente de campo elétrico (GCE) criado na região nuclear, tanto pelas distribuições assimétricas de cargas eletrônicas, quanto pelas cargas iônicas localizadas em sítios da rede. Em um ambiente com gradiente de campo elétrico ($V_{zz} \propto Q_{aa}$), os átomos de Fe têm seus níveis nucleares excitados com degenerescência parcialmente quebrada, pois a energia desta interação é proporcional a m_i^2 , onde m_i é o número quântico da

projeção do momento de spin nuclear na direção de quantização [Greenwood, 1971].

Assim, em um espectro Mössbauer obtido no modo de transmissão, ao invés de uma única linha de absorção (singlete), o espectro é composto de duas linhas de absorção separadas entre si. Esta separação está ligada à intensidade do gradiente de campo elétrico em torno dos átomos de Fe na amostra e é denominada de interação quadrupolar elétrica (QUA)[Figura 5.8].

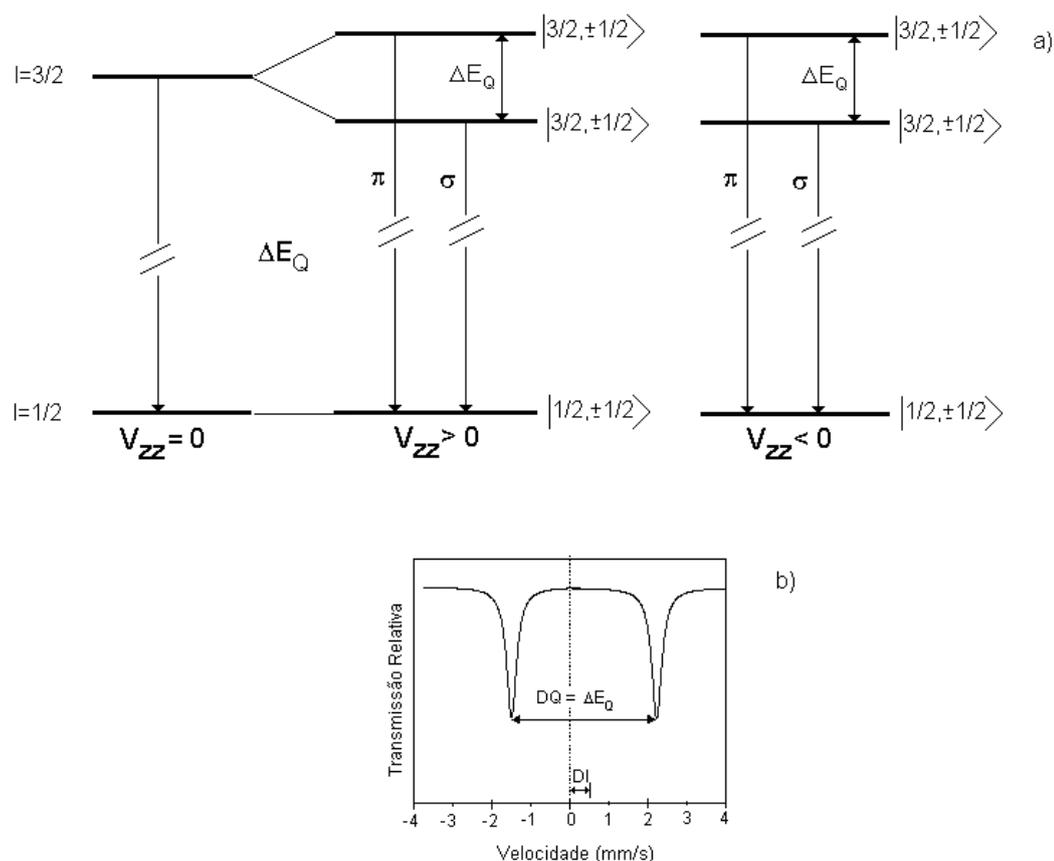


Figura 5.8 - (a) Efeito de desdobramento dos níveis nucleares do ^{57}Fe considerando apenas a interação quadrupolar e $Q > 0$; (b) Espectro Mössbauer resultante, para uma amostra policristalina em uma região onde os átomos de ^{57}Fe possuem somente interação quadrupolar não nula. Nesta figura também é mostrada a contribuição do DI (centro de do espectro gravidade com relação ao zero de velocidade).

5.2.3.3 Interação Dipolar Magnética

A interação dipolar magnética ou simplesmente interação Zeeman nuclear, surge da interação do momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) com o campo magnético efetivo (\vec{B}_{ef}) presente no núcleo. Esta interação Zeeman é dada por [Goldanskli, 1968]:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ef} = -g_L \mu_n \vec{I} \cdot \vec{B}_{ef} \quad \text{Equação (5.3)}$$

onde μ_n é o magnéton de Bohr nuclear e g é o fator g magnético nuclear dos estados excitado e fundamental. Assim, os autovalores de energia magnética são dados por:

$$E_M = -\frac{\mu B_{ef} m_I}{I} = g \mu_n B_{ef} m_I \quad \text{Equação (5.4)}$$

com $m_I = I, I - 1, \dots, -I$ e m_I é o número quântico magnético da projeção do spin nuclear. Portanto, o campo \vec{B}_{ef} desdobra um nível nuclear com $I > 0$ em $2I + 1$ subestados não degenerados igualmente espaçados. As transições são observadas entre dois níveis distintos, cada qual com suas estruturas hiperfinas. Logo, as transições são sempre entre um subnível do estado nuclear excitado e um subnível do estado nuclear fundamental. Ao se tratar do ^{57}Fe , o nível $I = 3/2$ é desdobrado em quatro subníveis igualmente espaçados entre si, e o nível $I = 1/2$ em dois subníveis.

As transições possíveis serão somente seis, uma vez que a regra de seleção arbitra que $\Delta m = 0, \pm 1$ para transições dipolares. Na Figura 5.9 é representado o desdobramento Zeeman magnético para os estados nucleares $3/2$ e $1/2$, quando os núcleos Mössbauer da amostra estiverem sujeitos somente a interação magnética. Na Figura 5.10 é apresentado o espectro Mössbauer da fase $\alpha\text{-Fe}$, que é composto de seis linhas de absorção (sexteto).

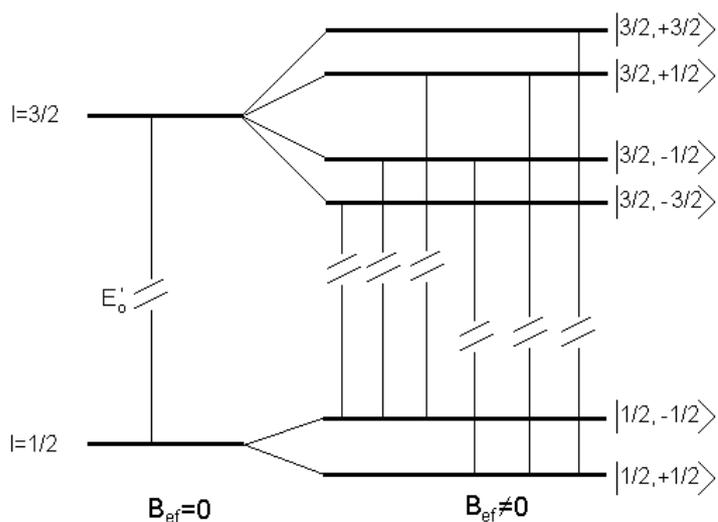


Figura 5.9 - Deslocamentos dos níveis nucleares devido o campo hiperfino no núcleo (efeito Zeeman nuclear).

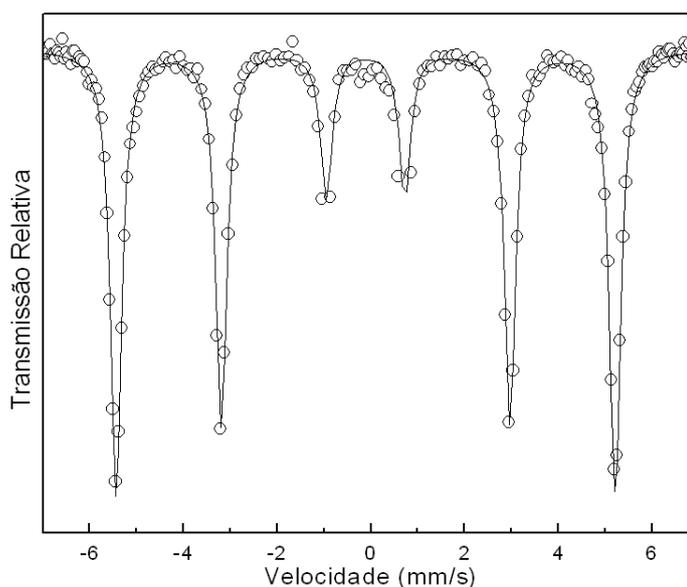


Figura 5.10 -Espectro Mössbauer de uma amostra de α -Fe, obtido para uma fonte de Co:Rh.

5.2.3.4 Ajuste dos espectros Mössbauer

Os ajustes dos espectros Mössbauer foram feitos com o programa Normos, desenvolvido pelo grupo de Brand (1992). Esse programa possui duas versões, que possuem aplicações diferentes. A versão **SITE** é usada quando existem sítios

definidos, sem nenhuma correlação entre seus parâmetros hiperfinos; ou ainda, quando tem-se as interações hiperfinas elétrica e magnética nos sítios dos isótopos Mössbauer da mesma ordem de magnitude. Portanto, a versão **SITE** é empregada para configurações/ fases de materiais contendo isótopos Mössbauer de ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu com GCE nulos (singletos), com GCE não nulos (dubletos), com B_{hf} não nulos (sextetos) ou onde as interações elétricas e magnéticas tendo as mesmas ordens de magnitudes, gerando até octetos. A versão **DIST** é empregada quando existe uma ou mais distribuições de sítios com alguma correlação entre seus parâmetros hiperfinos. Nessa versão, é possível ajustar espectros Mössbauer com distribuições de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e com distribuições de CGE, combinadas com sítios cristalinos definidos. Ou seja, a versão **DIST** é usada quando existe uma desordem química e/ou topológica nas redondezas do átomo de Fe; por exemplo em uma fase amorfa. Nesse trabalho, foi usada basicamente a versão **DIST**, onde os espectros foram ajustados com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e um sexteto. Os ajustes com a distribuição de campos magnéticos hiperfinos foram feitos usando 39 subespectros, com largura de linha (Γ) $\sim 0,3$ mm/s, $B_{\text{HF}} \sim 0$ T e o passo entre cada subespectro da ordem de 1 T, gerando uma curva de distribuição de campos entre zero e 40 T.

CAPÍTULO 6

6.1 A liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$

6.1.1 Série I

6.1.1.1 *Difração de raios – X*

É sabido que a difração convencional de raios-X de fases amorfas possui baixa intensidade relativa da radiação no detector (halo/pico de difração alargado). Conseqüentemente, a determinação quantitativa das fases existentes em materiais produzidos por mecanossíntese, usando os difratogramas de raios-X convencionais, é bastante dificultada. Como explicitado nos capítulos anteriores, nesses materiais coexistem fases amorfas e cristalinas. As fases cristalinas desses materiais nanocristalinos têm duas contribuições principais: uma do seu arranjo atômico coerente (contribuição da parte ordenada cristalinamente) e uma outra contribuição da parte não coerente (amorfa) dos grãos. Portanto, para materiais nanocristalinos do tipo Nanoperm a separação, via difração de raios-X convencional, das frações das fases amorfas da matriz e do contorno de grão é praticamente impossível. Logo, a difração de raios-X será utilizada, neste trabalho, para identificar a formação das fases amorfas e determinação dos tamanhos de grãos cristalinos dos nanopartículas dispersos na matriz amorfa.

Na Figura 6.1 é apresentado o difratograma de raios-X da amostra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ moída por 30 horas. São visíveis, pelo menos, três picos de difração (posição angulares discriminadas na figura) que, por sua vez, estão associados a uma fase cúbica de corpo centrado rica em Fe (ccc-Fe ou α -Fe).

A presença desses três picos de difração ainda sugere uma ordem cristalina de longo alcance nessa liga após 30 horas de moagem. Além disso, existe o efeito de alargamento dos picos de Bragg para a amostra moída se comparado com os picos de Bragg da fase do α -Fe antes da moagem, cujo tamanho, estimado pela fórmula de Scherrer (Capítulo 5) é de aproximadamente 250 nm [Monteiro, 1998].

Esse alargamento dos picos de Bragg sugere que os grãos cristalinos estão sendo reduzidos para a escala nanométrica (~ 30 nm), após o processo de moagem.

Nenhum deslocamento angular apreciável foi detectado nos picos de Bragg da fase ccc-Fe. Entretanto, é possível observar assimetrias na base dos picos, próximo à linha de base do difratograma, sugerindo a coexistência de fases nesse material. Essa coexistência de fases poderá ser melhor identificada e quantificada com os resultados de espectroscopia Mössbauer. Características semelhantes são observadas no difratograma de raios-X da amostra $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ moída por 75 horas (não mostrado).

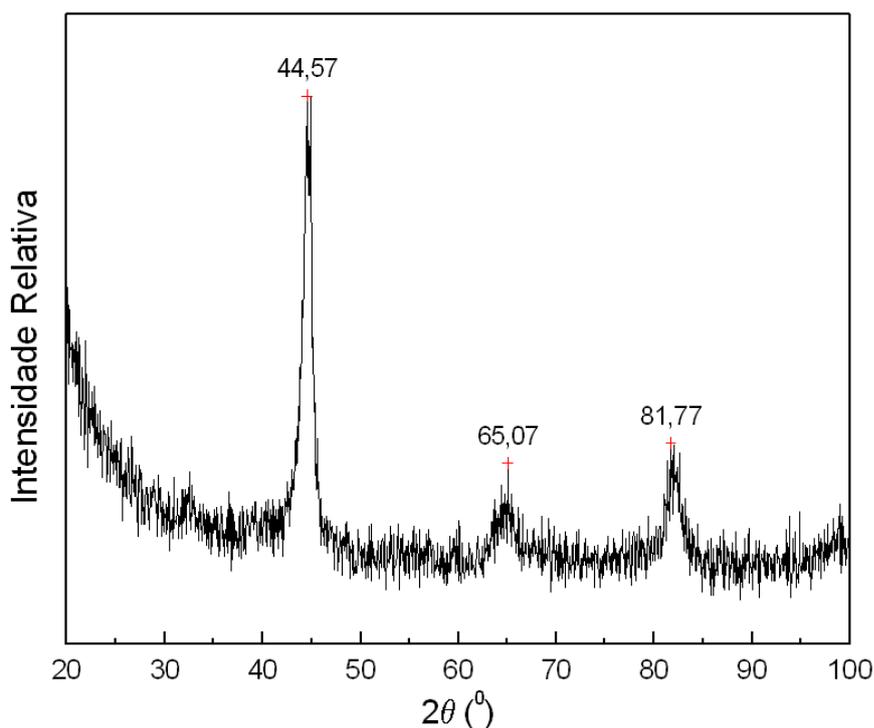


Figura 6.1 - Difratograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ moída por 30 horas.

Por outro lado, o padrão de raios-X da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (Figura 6.2) moída por 180 horas possui claramente um único pico de difração bastante alargado ($2\theta \sim 45^\circ$), sugerindo que a ordem de longo alcance da fase ccc tenha sido destruída pelo processo de moagem. Do lado direito da Figura 6.2 (*inset*) é apresentada uma ampliação deste pico de difração da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas.

Essa ampliação ressalta a necessidade de mais de uma lorentziana/gaussiana para ajustar o pico de difração em $2\theta \sim 45^\circ$. Portanto, esse pico de difração foi ajustado com duas gaussianas, conforme pode ser visto na Figura 6.2 *inset*.

Este tipo de ajuste do difratograma, com gaussianas, sugere que ordens cristalinas de longo alcance estão ausentes na $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ por 180 horas. Conseqüentemente, o pó moído por 180 horas é composto de, pelo menos, duas fases com diferentes graus de desordens atômica e topológica, ou seja, uma amorfa (pico alargado próximo à linha de base do difratograma) e a outra fase devido aos nanocristais (linha estreita). A fase dos nanocristais possui arranjo atômico semelhante ao de uma estrutura tipo ccc, mas com tamanho de grão da ordem de 8 nm (estimados a partir da fórmula de Scherrer). É importante ressaltar que este valor de tamanho de grão (~8 nm) está dentro do valor encontrado em nanoestruturas produzidos por mecanossíntese. Como já dito nesta seção, não é possível uma distinção entre as fases amorfas da matriz e dos contornos de grãos via essas medidas de difração de raios-X.

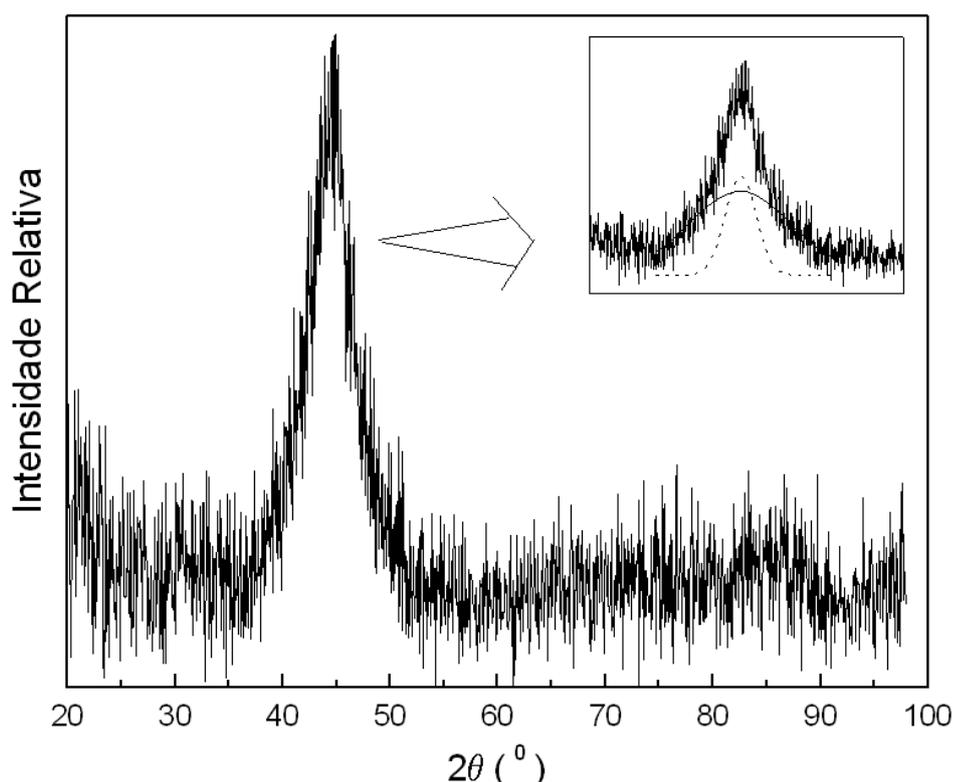


Figura 6.2 - Difratograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas.

6.1.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

Curvas de DSC feitas com uma taxa de 20 K/min são mostradas na Figura 6.3 para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas. A curva referente à primeira varredura (1ª varr.) possui três picos exotérmicos irreversíveis se comparados com a curva da segunda varredura (2ª varr.). O primeiro pico, por volta de 500 K, pode ser atribuído a um efeito de relaxação estrutural (T_R), comumente encontrado em ligas metaestáveis [Tagarro e cols.,2002].

O segundo pico, por volta de 700 K, é atribuído ao primeiro estágio de cristalização (T_{X1}) da fase amorfa (transição amorfo-cristalina) da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas.

Cabe, neste momento, frisar que a posição em temperatura do pico de cristalização primária é fortemente dependente da concentração de B na liga tipo Nanoperm [kopcewicz e cols., 1997]. Todavia, é relevante também dizer que o valor da temperatura encontrado para a cristalização primária da liga tipo Nanoperm desse trabalho é inferior ao valor reportado para as ligas Nanoperm produzidas por *melt-spinning* [Kopcewicz e cols. 1997].

O terceiro pico na curva de DSC, situado por volta de 875 K, é relacionado com o segundo estágio de cristalização (T_{X2}), onde ocorre a cristalização completa da amostra moída com a formação de diferentes ligas do tipo FeZr, ZrB e FeB. Os três processos acima descritos serão investigados mais adiante usando a espectroscopia Mössbauer de amostras obtidas com diferentes taxas de aquecimento e esquentadas até temperaturas relacionadas a cada pico.

A segunda varredura apresenta somente picos endotérmicos entre 375 K e 430 K, que são associados à característica hidrocópica de ligas de Fe-B produzidas por moagem [Tagarro e cols.,2002].

Para o entendimento das diferenças encontradas nas temperaturas de cristalização entre os métodos de preparação *melt-spinning* e mecanossíntese, foram calculados os valores de energia de ativação para cada estágio/processo observado na amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e posteriormente, comparados com os valores reportados na literatura, para ligas produzidas por *melt-spinning*.

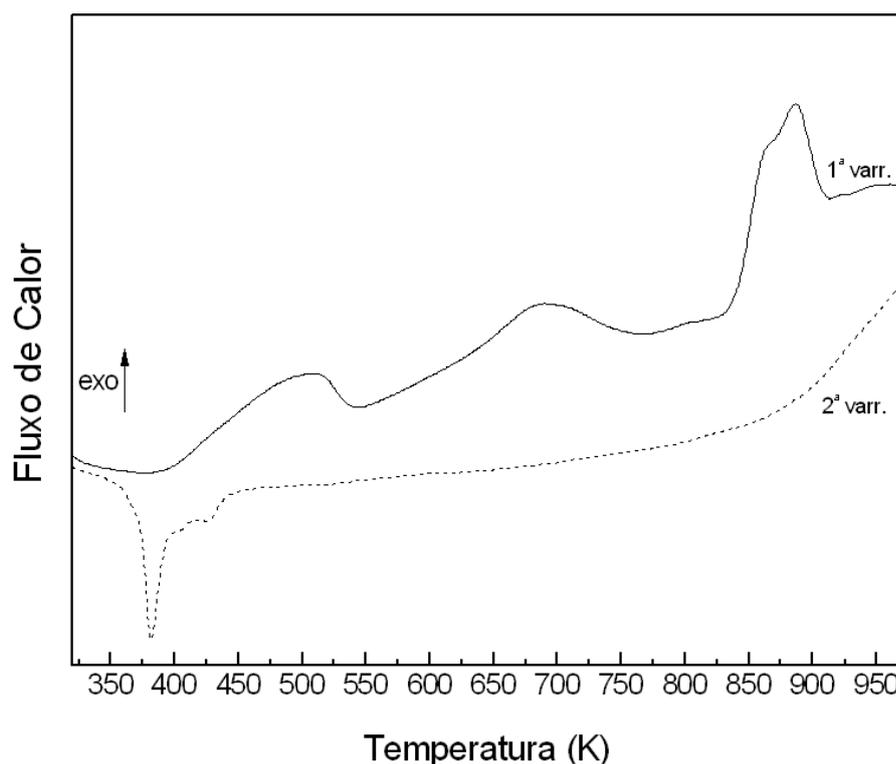


Figura 6.3 - Curvas de DSC obtidas com uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas. A curva sólida representa a 1ª varredura e a curva pontilhada representa a 2ª varredura.

A determinação da energia de ativação foi feita usando o modelo de Ozawa discutido no Capítulo 2 [Ozawa, 1965] e que tem a seguinte forma reduzida:

$$\text{Log}_{10}\beta \cong -0,4567 \frac{E_c}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Equação (6.1)}$$

Lembrando, nessa expressão, β é a taxa de aquecimento, E_c é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura do pico de cristalização. Para o cálculo das energias de ativação de cada estágio, foram, portanto traçados gráficos do logaritmo da taxa de aquecimento ($\log_{10} \beta$) em função do inverso da temperatura correspondente ao máximo do pico de cristalização ($1/T$).

Os gráficos estão apresentados nas Figuras 6.4, 6.5 e 6.6, respectivamente, para o processo de relaxação estrutural, 1º e 2º estágios de cristalização do material ativado mecanicamente após 180 horas.

Os valores encontrados para esses três processos foram os seguintes: 96 KJ/mol para a relaxação estrutural, 162 KJ/ mol para o 1º estágio de cristalização [α -Fe(Zr)] e 267 KJ/mol para o 2º estágio de cristalização [ligas Fe-Zr, Zr-B, etc]. Utilizando o método de Kissinger [Kissinger, 1957] foram também obtidos valores bastante similares aos encontrados usando o método de Osawa para essa liga.

Estes valores calculados para as energias de ativação dos processos descritos para o material moído são inferiores aqueles valores reportados na literatura para ligas tipo Nanoperm preparadas por *melt-spinning*, com composição química semelhante. Uma explicação aceitável para esta redução nos valores das energias de ativação dos processos na amostra moída está no fato de que o método de mecanossíntese produz/induz um número de defeitos substancialmente grande, o que reduz barreiras de potenciais dos processos estudados. Conseqüentemente favoreça a cristalização em temperaturas menores nos materiais moídos se comparados com aquelas produzidos por *melt-spinning*.

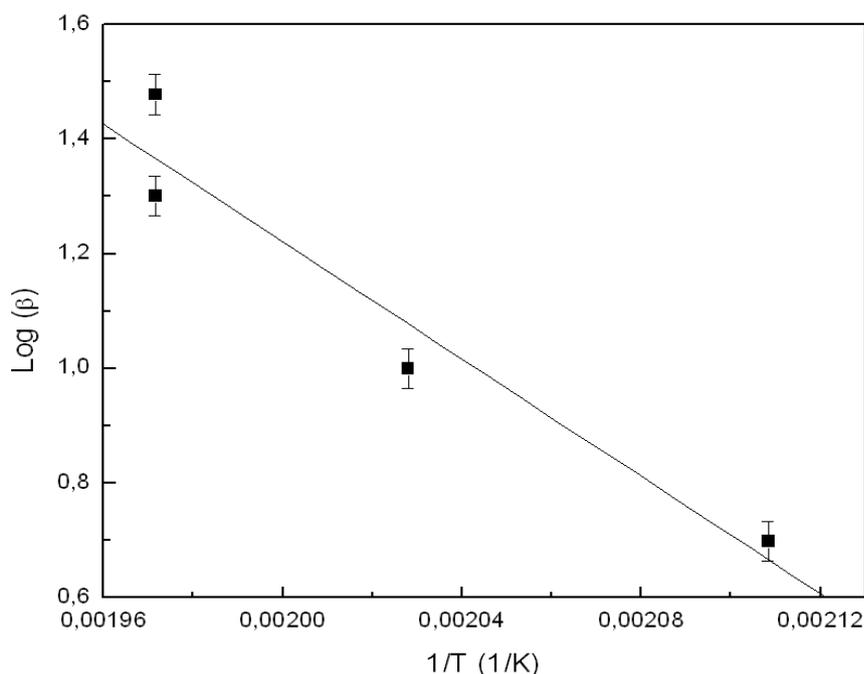


Figura 6.4 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do processo de relaxação estrutural da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.

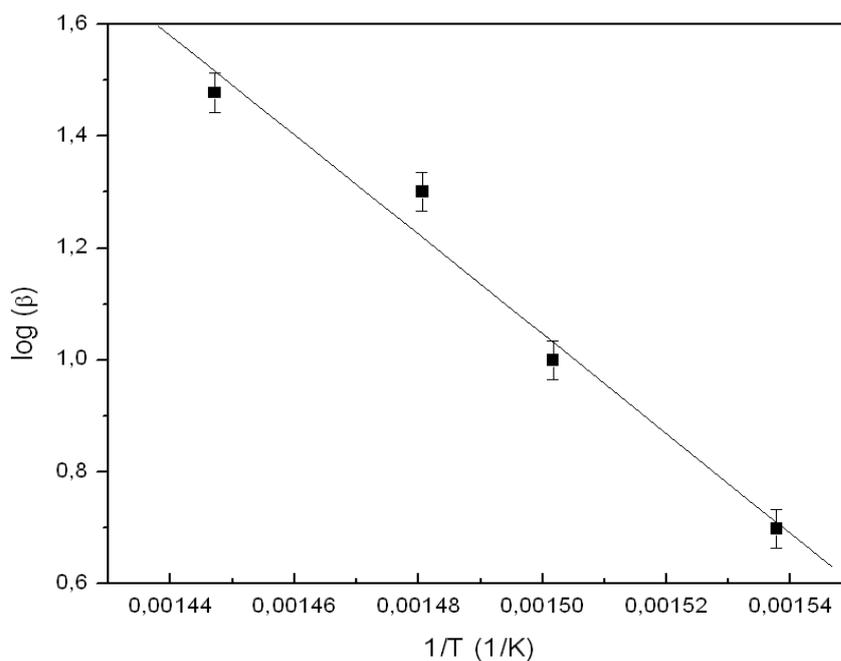


Figura 6.5 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação da cristalização primária da fase amorfa [transição amorfo-cristalino que da origem aos nanogrãos de α -Fe(Zr)] da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.

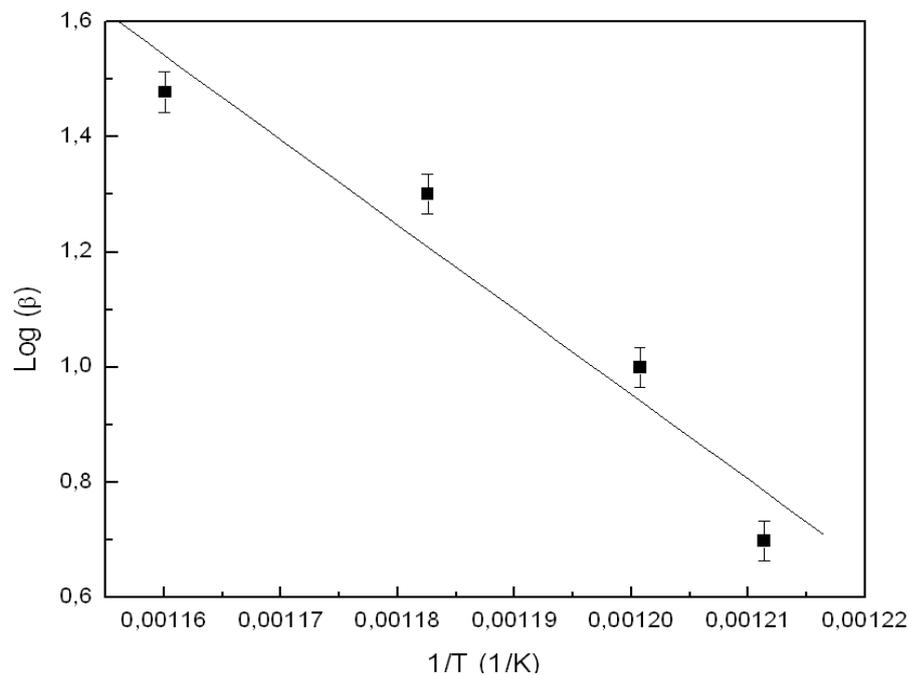


Figura 6.6 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do 2º estágio de cristalização [cristalização completa da amostra moída com a formação diferentes ligas FeZr, ZrB, etc] da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas.

6.1.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer dos precursores $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ e $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ moídos por 75 horas e 100 horas, respectivamente, são mostrados na Figura 6.7 e os parâmetros hiperfinos estão sumarizados nas Tabelas 6.1 e 6.2. Estes tempos foram selecionados após não serem observadas mudanças na forma dos espectros e nem nas frações relativas das componentes usadas para os ajustes dos espectros Mössbauer.

Os espectros Mössbauer [Figura 6.7 (a) e (b)] dessas ligas são constituídos de seis linhas de absorção ressonantes, uma indicação que são ligas magneticamente ordenadas à temperatura do ambiente.

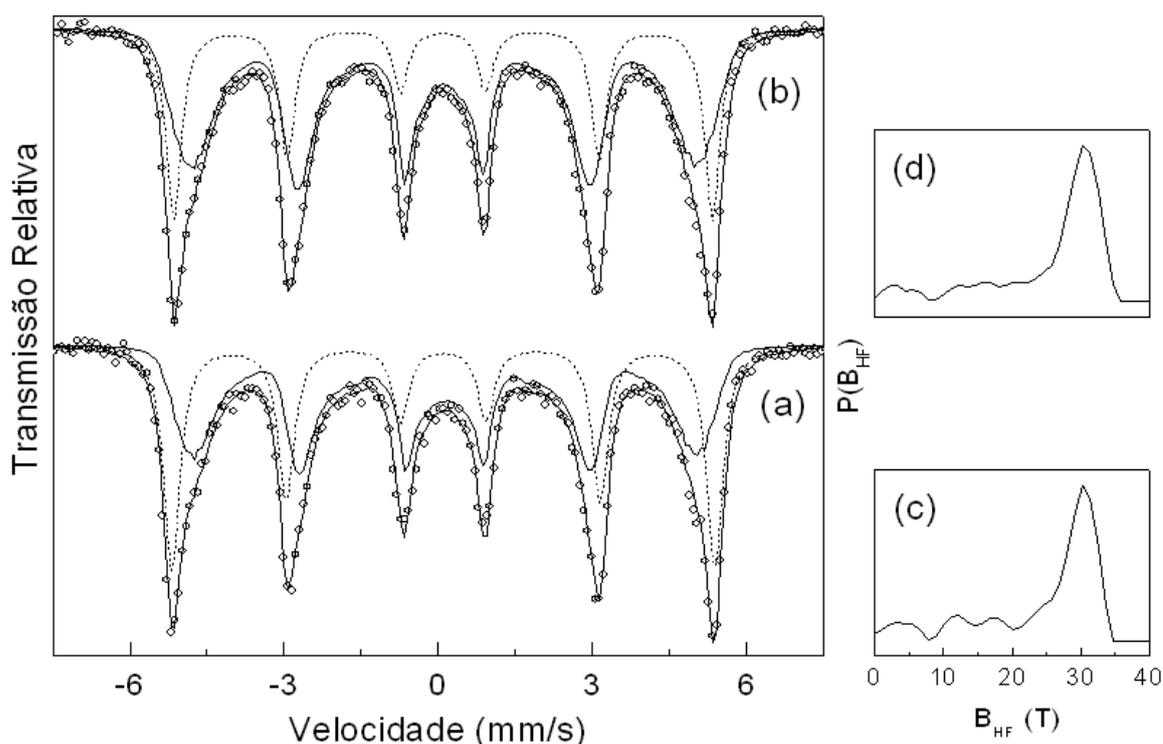


Figura 6.7 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das ligas $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ e $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$, moídas por (a) 75 horas e (b) 100 horas e suas curvas de probabilidade de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (c-d).

Todavia, os ajustes desses espectros só podem ser realizados com duas componentes magnéticas: uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, que leva em conta possíveis desordens químicas e topológicas dos átomos de Fe e um sexteto, que reflete a presença de fases cristalinas ordenadas nas ligas.

Na realidade, o modelo de ajuste foi também baseado na seguinte premissa: um material monoatômico nanocristalino (tipo α -Fe) produzido por mecanossíntese é, em geral, formado por duas contribuições: uma do caroço (núcleo) do grão cristalino e a outra contribuição devido às regiões de contornos de grão, que são relativamente ampliadas (maior fração) quando se trata de materiais nanoscópicos. As regiões de contornos de grão são desordenadas topologicamente, e conseqüentemente devem ser vistas, no espectro Mössbauer, através de linhas de absorção alargadas (distribuição de campos).

Por outro lado, a fração cristalina do material mantém as propriedades de volume da respectiva fase ordenada e, portanto, deve ter linhas estreitas num espectro Mössbauer (sexteto).

Tabela 6.1 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Amostra	Tempo de moagem (h)	B_{Hf} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
$Fe_{90}Zr_{10}$	75	33	0,01	0,37	40
$(Fe_{90}Zr_{10})Cu_1$	100	33	0,02	0,35	32

Tabela 6.2- Valores dos principais picos da distribuição de campos magnéticos hiperfinos. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Amostra	Tempo de moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
$Fe_{90}Zr_{10}$	75	5	0,22
		12	0,21
		18	0,20
		31	0,20
$(Fe_{90}Zr_{10})Cu_1$	100	3	0,17
		12	0,19
		17	0,19
		30	0,20

De fato, os parâmetros hiperfinos dos sextetos, usados nos ajustes dos espectros das ligas, são similares àqueles correspondentes ao da fase α -Fe (Tabela 6.1). Por outro lado, as curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (Figura 6.7 (c) e (d)) se estendem entre 0 e 35 T.

Particularmente, é possível destacar que a curva de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (DCMH) da liga $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ moída por 75 horas [Figura 6.7 (c)] possui picos definidos em torno de campos magnéticos de 5, 12, 18 e 31 T, enquanto que a curva de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (DCMH) para a liga $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ moída por 100 horas apresenta uma região de campos mais uniformemente distribuída (probabilidade de ocorrência do campo praticamente constante) entre zero e 25 T e um pico em 30 T. Logo, é possível inferir que o Cu tem uma função fundamental no processo de mecanossíntese das ligas tipo Nanoperm, que é a homogeneização/dispersão dos átomos de Zr nas regiões desordenadas (contornos de grãos). Portanto, as curvas de DCMH dessas ligas moídas podem ainda ser divididas em duas regiões: $B_{\text{HF}} < 25 \text{ T}$ e $25 \text{ T} < B_{\text{HF}} < 35 \text{ T}$, refletindo as diferentes vizinhanças em que estão os átomos de Fe nas regiões de contornos de grãos. Em resumo, o sexteto é relacionado à contribuição devido aos átomos de Fe no interior de grãos nanocristalinos (região I, da Figura 6.8); enquanto que as curvas de DCMH são divididas nas contribuições provenientes dos átomos das superfícies dos grãos ccc-Fe (região III, associada aos campos de $25 \text{ T} < B_{\text{HF}} < 35 \text{ T}$) e finalmente a região, com $B_{\text{HF}} < 25 \text{ T}$, associada aos átomos de Fe em uma matriz química e topologicamente desordenada de Fe-Zr-Cu, para a liga $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ moída por 100 horas.

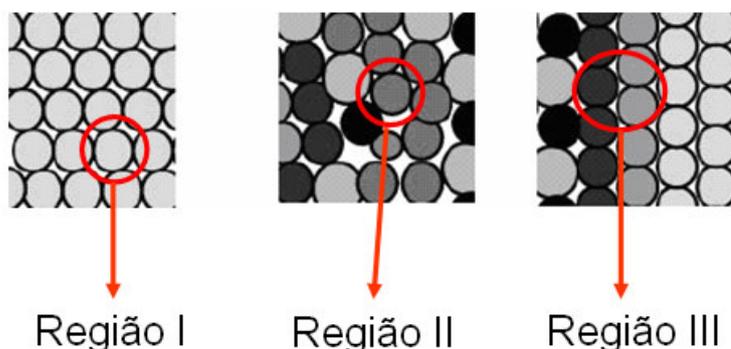


Figura 6.8 – Representação 2D das diferentes regiões (posições dos átomos de Fe) em ligas tipo Nanoperm FeZrCu. A região I é devida à parte ordenada do grão da fase ccc-Fe (sexteto), a região II é devida à parte desordenada química e topologicamente (amorfa) proveniente da reação entre os átomos de Fe, Zr e Cu e finalmente a região III é devida aos átomos de Fe preferencialmente com átomos de Cu nas superfícies dos grãos da fase ccc.

A influência do elemento boro no processo de amorfização pode ser vista nos espectros Mössbauer, tomados à temperatura ambiente, e apresentados na Figura 6.9. Todos os espectros da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$, obtidos de amostras moídas em diferentes tempos, apresentam também seis linhas de absorção alargadas, que também são associadas há desordens químicas e topológicas, causadas pela mecanossíntese, nos “sítios” dos átomos de Fe. De um modo geral, os espectros foram analisados com uma única distribuição de campos magnéticos hiperfinos (DCMH) e os parâmetros hiperfinos estão sumarizados na Tabela 6.3.

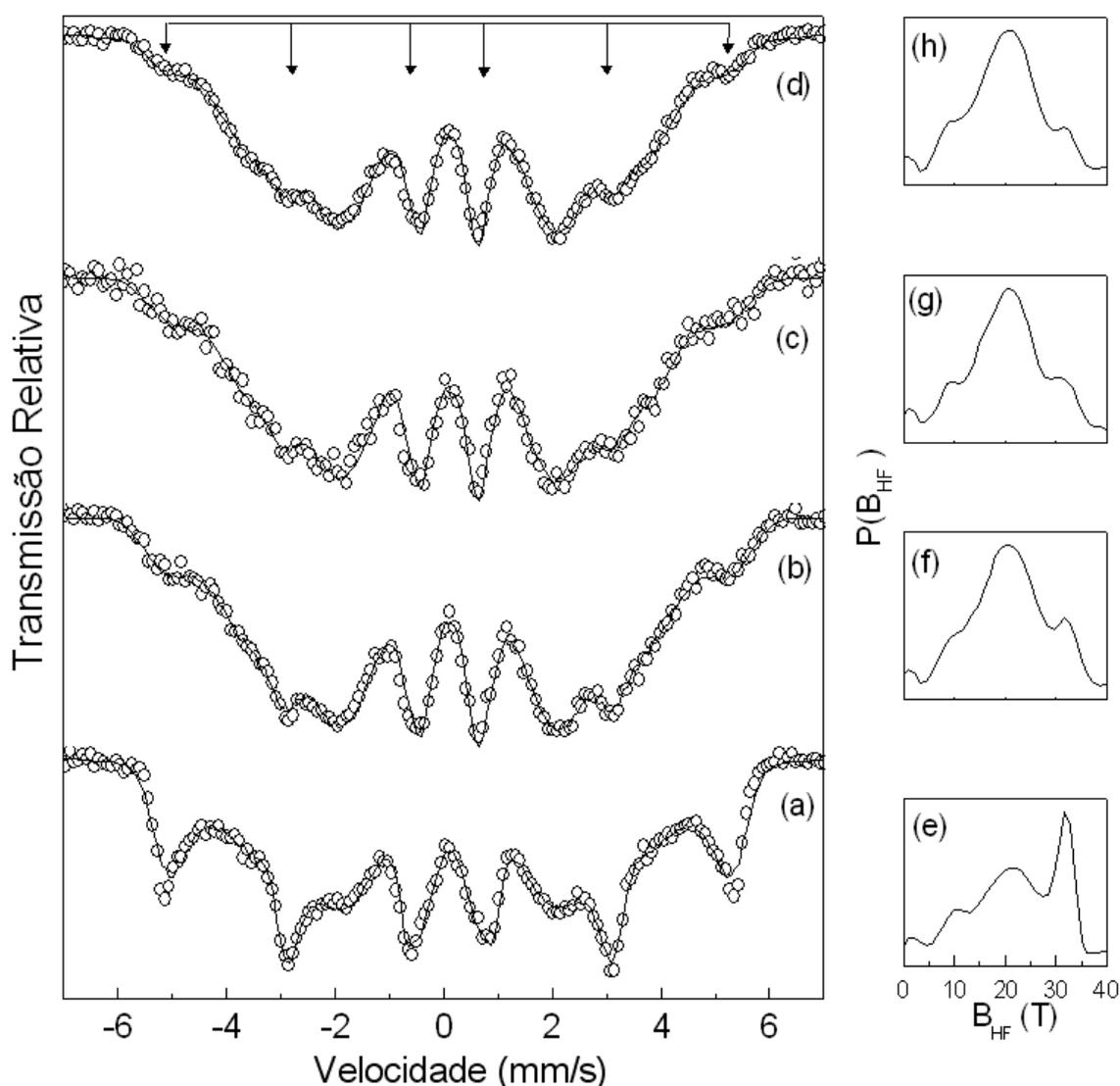


Figura 6.9 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (série I) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 113 horas, (c) 150 horas e (d) 180 horas e suas respectivas distribuições de probabilidade de campos magnéticos hiperfinos (e-h). As setas indicam a posição no espectro das seis linhas relacionadas ao material precursor FeZrCu.

Tabela 6.3 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de Moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
50	2	0,19
	11	0,20
	20	0,21
	31	0,21
113	2	0,21
	10	0,21
	20	0,20
	31	0,19
150	2	0,22
	10	0,22
	20	0,20
	31	0,19
180	2	0,21
	10	0,20
	20	0,19
	31	0,17

Nenhuma fase α -Fe (33 T) pura é claramente observada nos espectros. Através da análise das curvas de DCMH é verificado que para a liga moída por 50 horas [Figura 6.9 (e)] existem duas componentes. Uma com valores de campo magnético hiperfino mais provável (B_{HF}^{pico}) ~ 31 T, associada basicamente as regiões II do precursor FeZrCu moído por 100 horas. A segunda componente tem uma DCMH bastante alargada, e centrada em 20 T (B_{HF}^{pico} ~ 20T). Este valor de B_{HF}^{pico} é semelhante ao encontrado em ligas amorfas tipo Nanoperm produzidas por *melt-spinning*, sugerindo que a fase amorfa da liga tipo Nanoperm FeZrBCu está presente após 50 horas de moagem.

Para tempos de moagem maiores ou iguais a 110 horas [Figura 6.9 (f – h)], é observado, dos ajustes dos espectros, que a fração relativa à fase com $B_{HF}^{pico} = 20$ T aumenta em detrimento da fase com $B_{HF}^{pico} = 31$ T, ou seja, a adição do boro e o aumento do tempo de moagem favorecem o processo de amorfização da amostra.

O espectro da amostra moída por 180 horas é completamente dominado pela componente com $B_{HF} \sim 20$ T (92%), mas a contribuição devido as regiões II e III do precursor ainda estão presentes, porém sua fração relativamente total é de 8%.

Cabe mencionar que nas curvas de DCMH da amostra moída por 180 horas é possível ainda observar a presença de uma contribuição/componente na região de baixos campos ($B_{HF} \sim 10$ T), que também foi observada nas amostras amorfas tipo Nanoperm em forma de fitas (produzidas por *melt-spinning*) e foi atribuída a presença de interações antiferromagnéticas dentro da amostra. Dessa forma, devido ao caráter amorfo induzido pelo elemento B, existem competições de interações Ferro (~ 20 T) e antiferromagnéticas (~ 10 T) neste material moído por 180 horas, podendo levá-lo a um estado de frustração magnética. Essa característica, de fato, pode ser esperada em materiais amorfos magnéticos [Moorjani e Coey,1984].

Todavia, é importante ressaltar que as regiões ferromagnéticas (~ 20 T) dominam o material (corresponde a maior fração dos 92 % da fase amorfa). No geral, a componente com $B_{HF}^{pico} \sim 20$ T representa uma fase rica em Fe desordenada química e estruturalmente. Tal fase é estruturada a partir da substituição seqüencial dos átomos de Fe por Zr, Cu e B e possui propriedades magnéticas e hiperfinas semelhantes àquelas encontradas nas respectivas ligas amorfas preparadas por *melt-spinning*.

Na Figura 6.10 é apresentado o comportamento das frações relativas das componentes ($B_{HF} \sim 20$ T e $B_{HF} \sim 31$ T) em função do tempo de moagem para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$. É possível observar desta figura que a mecanossíntese produz praticamente a uma “saturação” na formação das frações para tempos iguais ou superiores a 110 horas. Além disso, a amostra moída por 180 horas tem uma fração de 92 % da fase amorfa, enquanto que 8 % ($B_{HF} \sim 31$ T) ainda se deve ao precursor nanocristalino FeZrCu, conforme já discutido anteriormente.

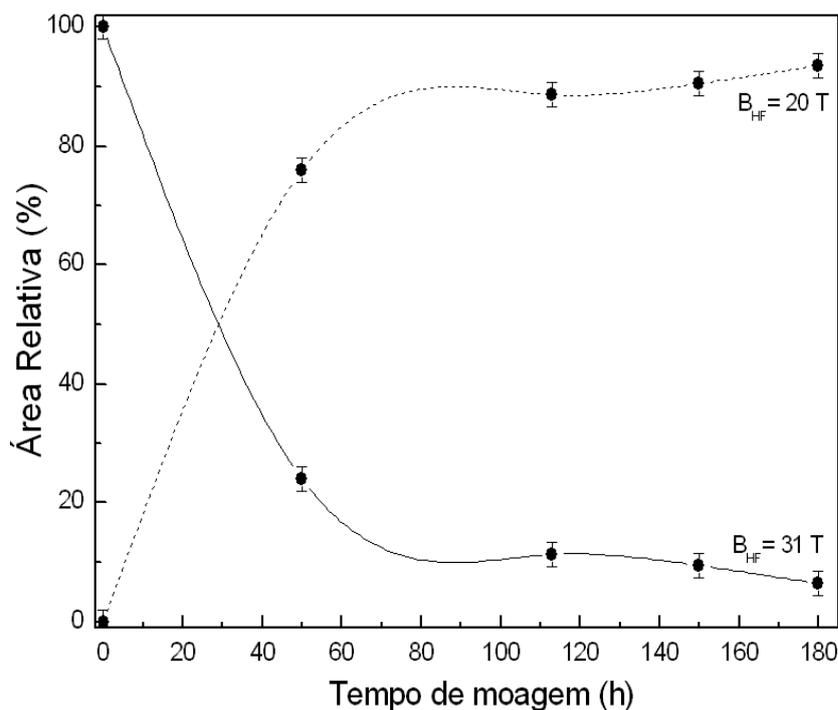


Figura 6.10 - Gráfico da evolução das frações relativas das componentes 20 T (fase amorfa $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$) e 31 T (precursor) em função do tempo de moagem da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$.

6.1.1.4 Magnetização

A partir da curva da magnetização em função da temperatura (Figura 6.11) para a liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas, é possível observar a existência de uma região de transição magnética que começa em 460 K e se estende praticamente até 600 K, onde o valor da magnetização (M) vai de um máximo a um valor muito pequeno. Este comportamento da magnetização com a temperatura sugere que a temperatura de transição magnética (T_C), determinada a partir do gráfico de $1/M$ versus T , é de 492 K.

Cabe mencionar que este valor de T_C é superior aos valores encontrados na literatura para ligas tipo Nanoperm produzidas por *melt-spinnig* em composições semelhantes [Olszewski e cols., 2002]. A curva de $M \times T$ atinge seu valor mínimo para temperaturas próximas de 600 K, porém este valor não é nulo, corroborando com os resultados de Mössbauer, que sugerem a presença de duas fases ferromagnéticas, no pó moído por 180 horas.

Resultados semelhantes (duas fases magnéticas) foram observados para a liga FeNbB preparada por *melt-spinning* [Škorvánek e Kovác, 2004].

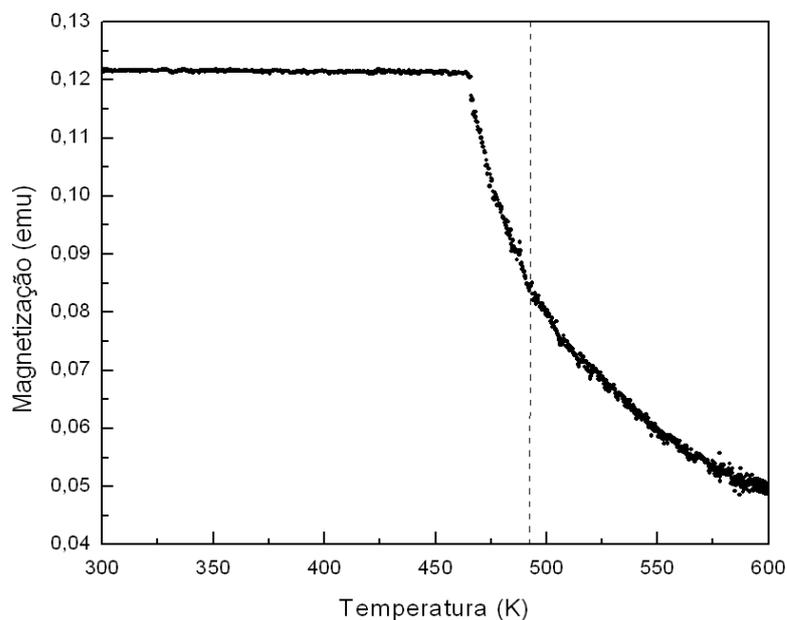


Figura 6.11 - Curva da magnetização DC em função da temperatura para a liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas, obtida na balança de Faraday, com um campo de prova de 50 Oe.

As curvas de magnetização versus campo magnético ($M \times H$) das amostras de $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas sem tratamento térmico e aquecida até após o pico do 1º estágio de cristalização, a uma taxa de 20 K/min, são mostradas nas Figuras 6.12 e 6.13, respectivamente. Através da análise das curvas, é possível dizer que os valores da magnetização de saturação (M_s) dependem da temperatura de medida, conforme esperado para um material magnético convencional. Os campos necessários para atingir a saturação da amostra são da ordem de 12000 Oe (1,2 T) para a amostra recém-moída por 180 horas (Figura 6.12) e não é observada saturação para a mesma amostra tratada a 540 K a uma taxa de 20 K/min (Figura 6.13).

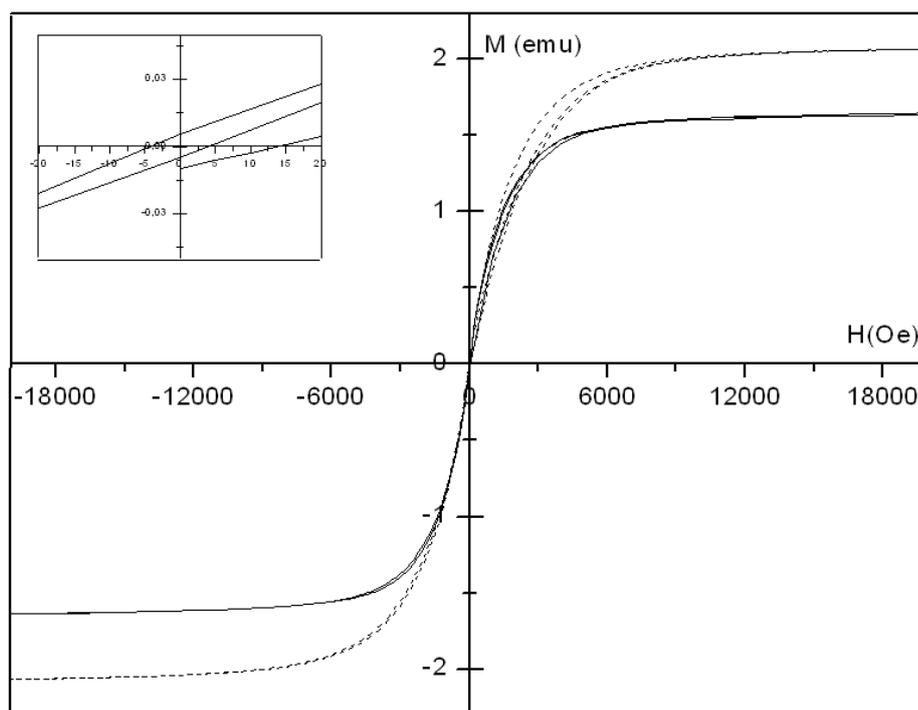


Figura 6.12 - Curvas $M \times H$ da liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ recém-moída por 180 horas obtidas a 10 K (curva tracejada) e 300 K (curva contínua).

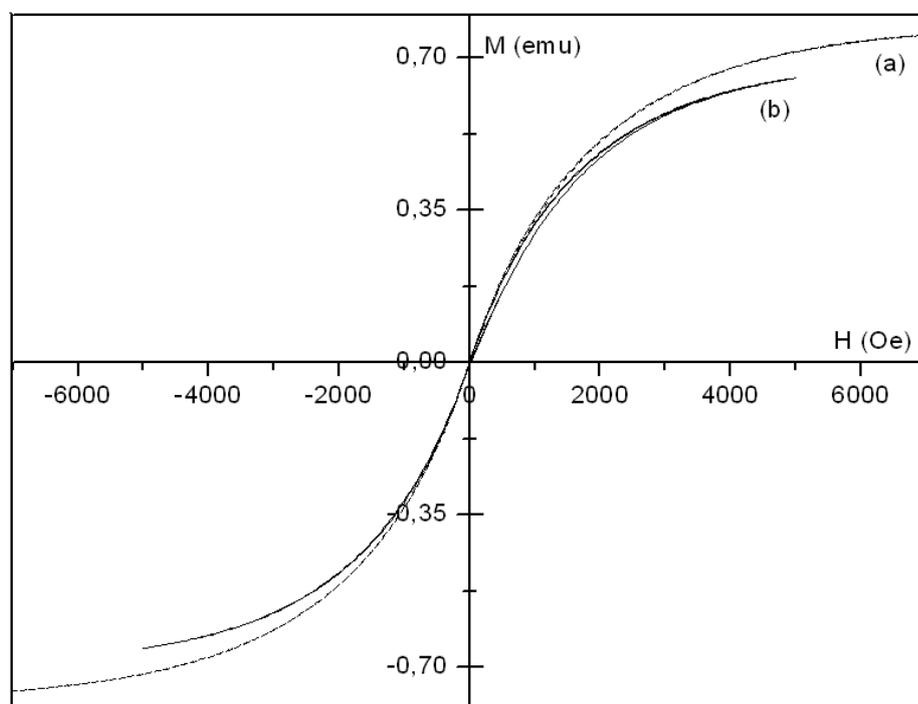


Figura 6.13 - Curvas $M \times H$, obtidas a 10 K (a) e a 300 K (b), da liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas e aquecida até 540 K (em torno da temperatura para relaxação estrutural) a uma taxa de 20 K/min.

Como mostrado anteriormente, os resultados de magnetização também sugerem a presença de mais de uma fase magnética na liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas, pois para um ferromagneto mole é esperado um aumento abrupto da magnetização com baixos campos, fato que não ocorreu com os dados acima. Além disso, há também à assimetria no laço de histeresis, se comparados os 1º. e 3º. quadrantes das curvas de $M \times H$ (um lado mais aberto do que o outro). Esse comportamento da magnetização pode ser explicado pela coexistência de fases magnéticas tipo ferro (~ 20 T) e antiferromagnéticas (~ 10 T) dentro da fase amorfa da liga moída, mas governada pela componente ferromagnética.

Por outro lado, a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e sem tratamento térmico tem um valor de campo coercitivo (H_C) de 5 Oe em 10 K, enquanto que a mesma amostra aquecida até 540 K (temperatura em torno do pico de relaxação estrutural), com uma taxa de 20 K/min, é aproximadamente nulo. Além disso, a inclinação inicial das curvas $M \times H$ para a amostra aquecida também se modificam se comparada com as curvas da amostra sem aquecimento, indicando que houve uma modificação nas frações relativas das fases existentes na amostra.

Em resumo, com os dados de difração de raios-X, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia Mössbauer e magnetometria é possível concluir que o pó mecanicamente sintetizado por 180 horas de $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ tem 92 % de sua fração no estado amorfo, com propriedades hiperfinos e magnéticas similares àquelas dos amorfos produzidos por *melt-spinning*. Portanto, com a técnica de mecanossíntese é possível produzir fase amorfa de sistemas multicomponentes e com propriedades magnéticas tão boas quanto aquelas encontradas em ligas preparadas por *melt-spinning*, tais como alto campo de saturação, alta temperatura de Curie e baixo campo coercitivo.

6.1.1.5 Tratamento térmico

Com a finalidade de estudar a cinética de cristalização da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, que é observada no primeiro estágio de cristalização da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (moída por 180 horas), foram realizados tratamentos isotérmicos a 623 K por diferentes intervalos de tempo.

Essa temperatura de tratamento está abaixo da temperatura do 1° estágio de cristalização (~ 700 K). A evolução temporal da fração cristalizada foi feita com a utilização da técnica de espectroscopia Mössbauer (Figura 6.14), os parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer estão sumarizados na Tabela 6.4.

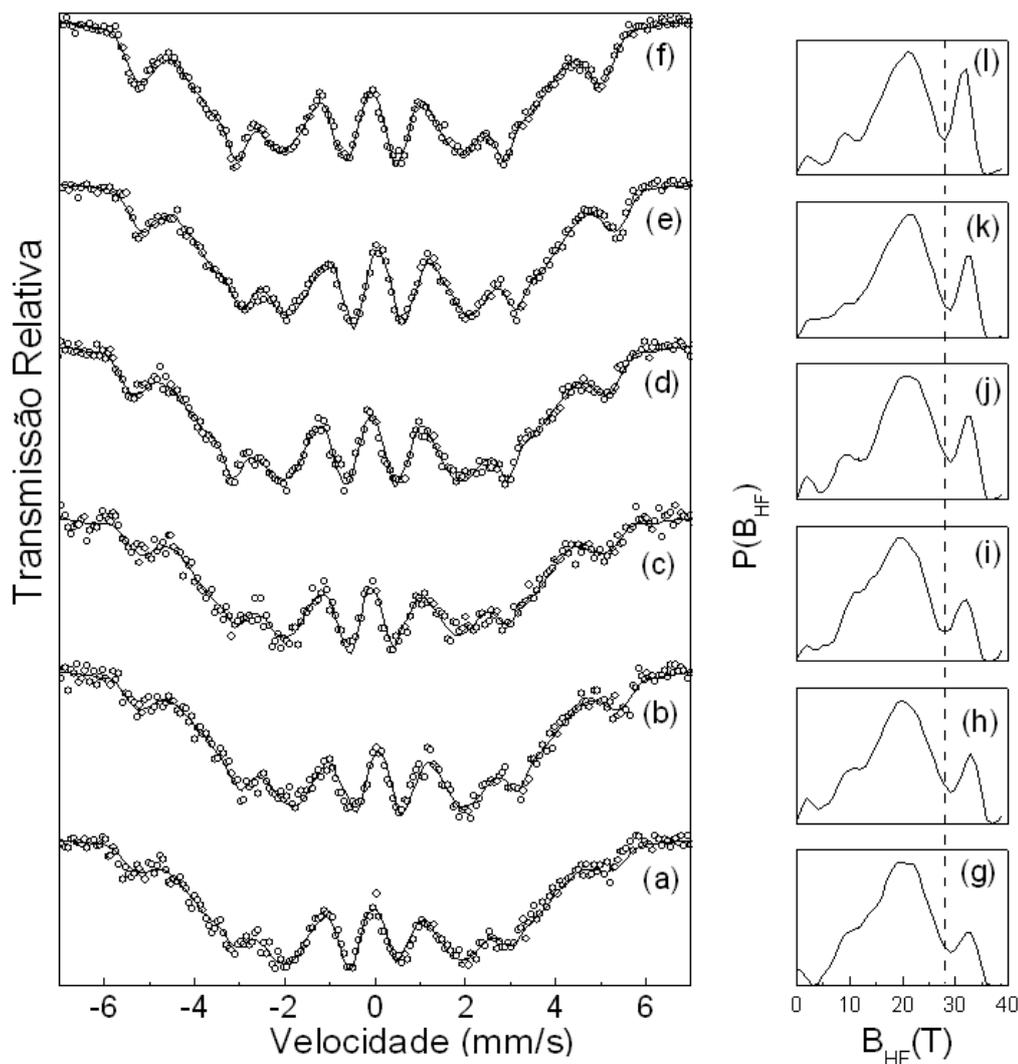


Figura 6.14 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas e tratada isotermicamente a 623 K, por diferentes intervalos de tempo (a) 10 minutos, (b) 20 minutos, (c) 1 hora, (d) 4 horas, (e) 9 horas e (f) 20 horas e suas respectivas distribuições de campo magnético hiperfino (g-l). A linha tracejada na vertical delimita as regiões II e III discutidas no texto.

Tabela 6.4 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada isotermicamente a 623 K. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de tratamento	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
10 minutos	10	0,04
	20	0,07
	33	0,10
20 minutos	2	0,10
	10	0,10
	20	0,10
	33	0,09
1 hora	2	0,09
	10	0,10
	20	0,04
	33	0,09
4 horas	2	0,03
	10	0,04
	21	0,03
	33	0,03
9 horas	2	0,06
	10	0,06
	21	0,04
	33	0,03
20 horas	2	0,07
	10	0,06
	21	0,04
	33	0,03

Neste trabalho, a cristalização da fase α -Fe(Zr) será analisada através do modelo cinético de Johnson–Mehl–Avrami, apresentado no Capítulo 2, supondo que durante o processo de cristalização existe uma relação linear entre fração relativa referente a esta fase nos espectros Mössbauer e fração de volume transformado (x).

Na Figura 6.15 é apresentado a área relativa da fase cristalizada [α -Fe(Zr)] em função do tempo de tratamento obtida dos ajustes dos espectros Mössbauer da Figura 6.14 da liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas e tratada a 623 K por diferentes tempos. É importante dizer que após 9 horas de tratamento térmico a 623 K há uma saturação da fração da fase cristalizada (~22%).

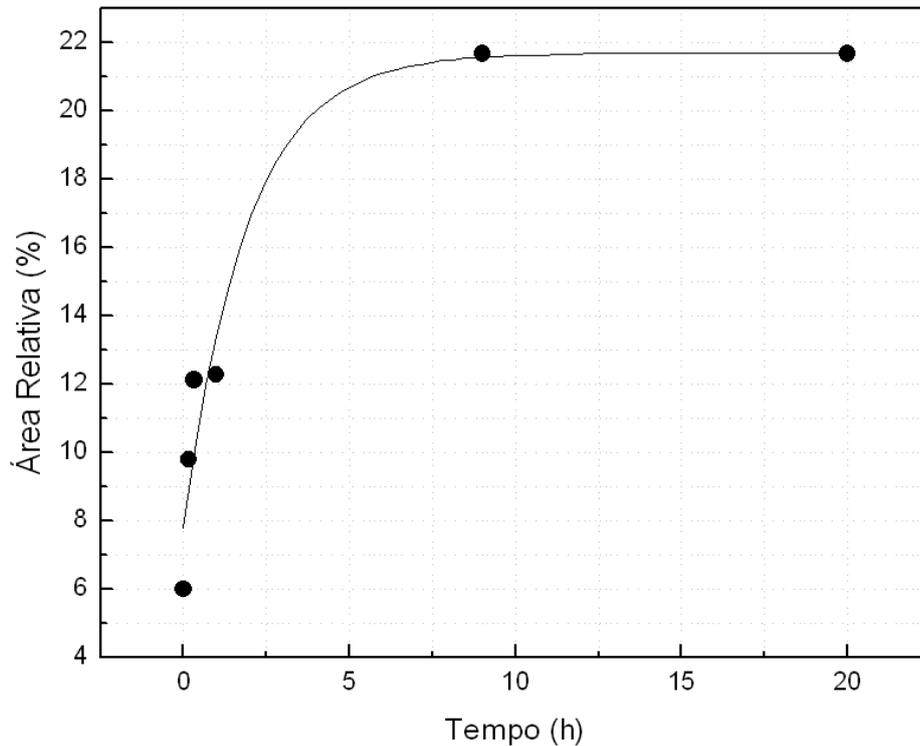


Figura 6.15 – Gráfico da área da fase α -Fe(Zr) em função do tempo de tratamento térmico para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas (temperatura de tratamento 623 K, que é inferior aquela do pico da cristalização ~700 K).

A fração de volume transformado (x) pode ser definida como (de Biasi e cols.,1999; Nunes e cols.,2002):

$$x = \frac{P - P_0}{P_1 - P_0} \quad \text{Equação (6.2)}$$

onde, P_0 e P_1 são os volumes relativos no início e no final do processo de cristalização, respectivamente.

Neste trabalho, as transformações são isotérmicas, portanto a fração transformada (x) pode ser descrita pela equação de Johnson – Mehl – Avrami (Capítulo 2):

$$\ln [-\ln (1 - x)] = \ln K + n \ln t \quad \text{Equação (6.3)}$$

Esta é uma equação de uma reta, onde na ordenada é tomado o $\ln(t)$ e na abscissa $\ln[-\ln(1-x)]$. Portanto, o valor do coeficiente angular da reta é o valor de n , que é o expoente de Avrami (Capítulo 2). O gráfico do $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln(t)$ para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada a 623 K é o mostrado na Figura 6.16.

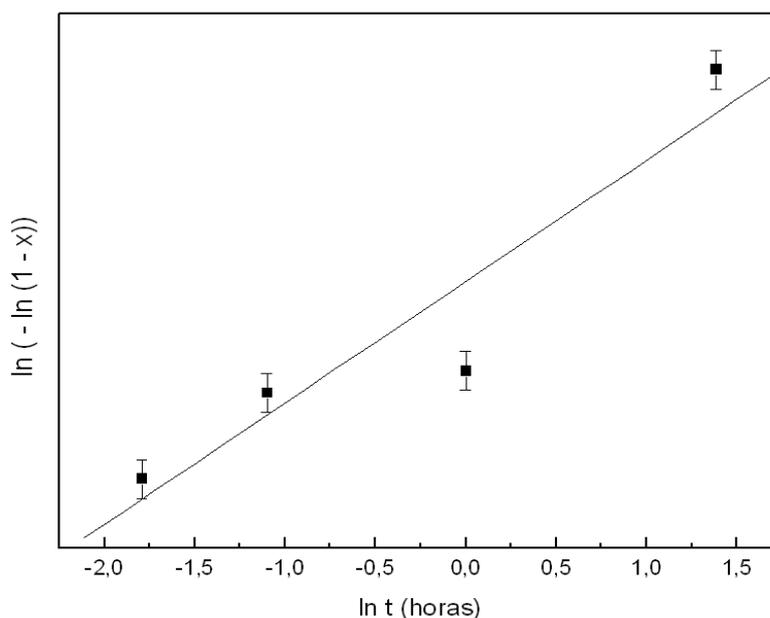


Figura 6.16 – Gráfico de Avrami para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada isotermicamente a 623 K em diferentes intervalos de tempo.

O expoente de Avrami (n) encontrado nesse trabalho, para a temperatura de tratamento térmico de 623 K, foi de 0,9. Tal valor sugere que o mecanismo de crescimento envolvido é controlado pela difusão e por uma taxa de nucleação praticamente nula. De fato, o que pode estar ocorrendo é o crescimento de grãos previamente definido naqueles 8% de área da amostra recém-moída.

Entretanto, o valor $n = 0,9$ para a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ sintetizada mecanicamente difere dos valores encontrados por McHenry *et al.* (2003) e Shih *et al.* (2006). Esses autores encontraram valores de $n \sim 1,6$ para a cristalização primária da liga $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ preparada por *melt-spinning*.

Tais diferenças nos valores de n entre as ligas produzidas por mecanossíntese e *melt-spinning* podem ser atribuídas aos seguintes fatores:

- (i) influência do método de preparação na cinética de cristalização das fases;
- (ii) ordens atômicas locais diferentes nas amostras dos dois métodos;
- (iii) utilização de diferentes metodologias para obtenção do valor de n ;
- (iv) o expoente determinado pode não estar relacionado ao processo de cristalização da mesma fase;
- (iv) as composições diferentes das ligas.

O espectro Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada termicamente a 723 K por 1 hora é mostrado na Figura 6.17. Esse espectro foi ajustado com um sexteto (região I), devido à cristalização da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ e uma distribuição de campos hiperfinos. A DCMH da amostra tratada por ser novamente dividida em duas regiões: (i) região III ($B_{\text{HF}} \geq 28$ T) devido aos átomos de Fe na região de contorno de grão; (ii) região II ($0 \text{ T} \leq B_{\text{HF}} \leq 28$ T) associada à fase amorfa residual da primeira cristalização.

Todavia, a região II indica que existe um pico em 4 T (assimetria nas duas linhas internas do sexteto), que é explicado por regiões mais ricas em Zr.

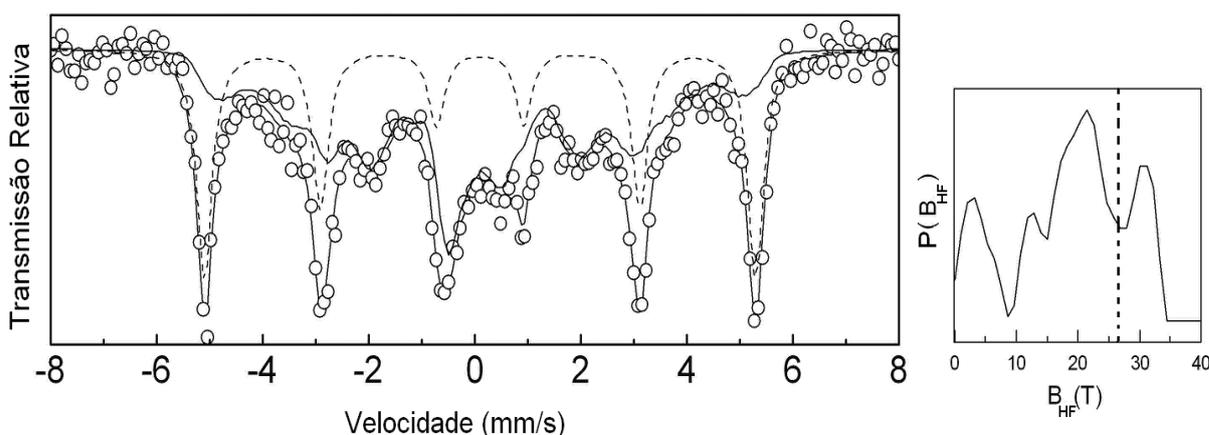


Figura 6.17 – Espectro Mössbauer (*in situ*) ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e tratada termicamente a 723 K por 1 hora. O subspectro com linha tracejada é da fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$, enquanto que com linha cheia é devido à fase amorfa.

O espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 h e tratada termicamente a 800 K é mostrado na Figura 6.18 e os parâmetros hiperfinos dos ajustes estão sumarizados nas Tabelas 6.5 e 6.6. Assim como na amostra tratada a 723 K, todos os espectros foram ajustados com um sexteto devido à cristalização da fase α -Fe e uma distribuição de campos hiperfinos. A DCMH foi, também, dividida em duas regiões: (i) região III ($B_{HF} \geq 28$ T) devido aos átomos na região de contorno de grão; (ii) região II ($0 T \leq B_{HF} \leq 28$ T) associada à fase amorfa residual da primeira cristalização. Para a amostra tratada por 2 min a fração relativa a fase α -Fe é de 20 %, este valor atinge 25 % para tempos superiores (8 e 16 minutos). A fração relativa a região II é de 11% para as amostras tratada por 2 e 8 minutos, para a amostra tratada por 16 minutos esta fração atinge 15 %. Através da análise da DCMH podemos perceber que o tempo de tratamento térmico exerce influência no produto final formado.

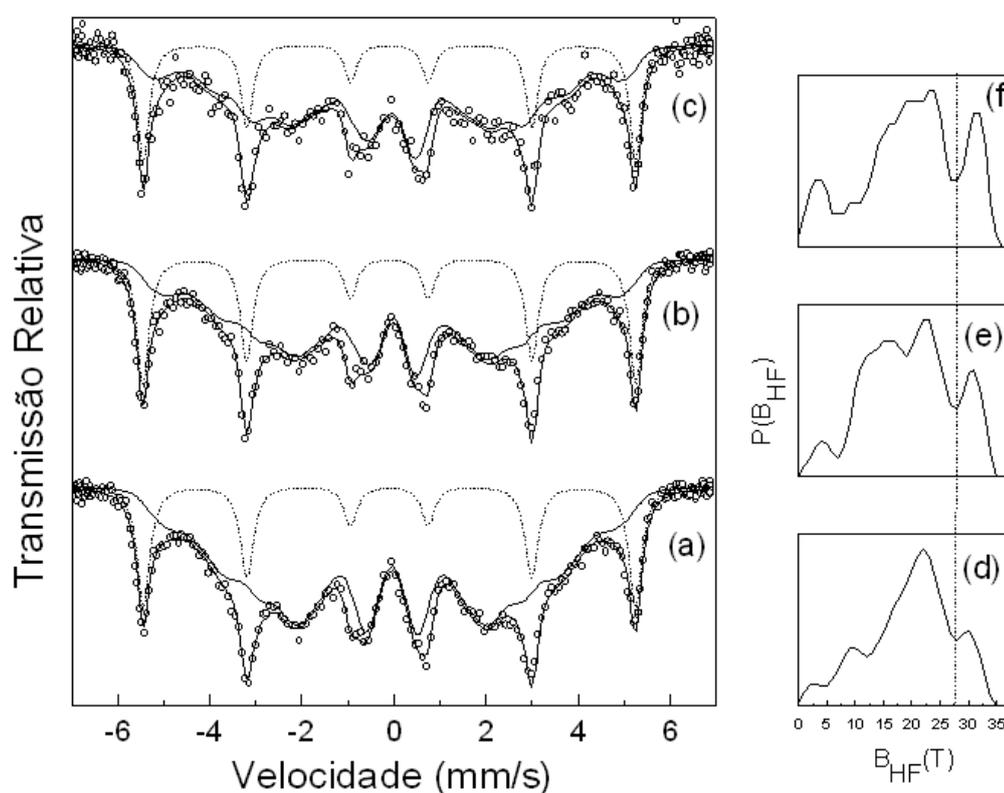


Figura 6.18 - Espectro Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas e tratada isotermicamente a 800 K por (a) 2 minutos, (b) 8 minutos e (c) 16 minutos e suas respectivas distribuições de campos hiperfinos (d-f). A linha tracejada vertical delimita as regiões II e III.

Tabela 6.5 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajustes do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada isotermicamente a 800 K. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de tratamento (min)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
2	33	0,0	0,33	20
8	33	0,0	0,32	25
16	33	0,0	0,30	25

Tabela 6.6 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada isotermicamente a 800 K. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de tratamento (min)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
2	3	0,07
	9	0,08
	22	0,07
	31	0,06
8	4	0,10
	16	0,09
	20	0,07
	31	0,05
16	3	0,09
	15	0,07
	19	0,05
	23	0,08
	31	0,0

O espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$, moída por 180 horas e tratada termicamente a 923 K por 2 horas, é mostrado na Figura 6.19. Esse espectro foi ajustado com um sexteto (região I) devido à cristalização da fase α -Fe(Zr) e sua fração relativa é igual a 25 %, e uma distribuição de campos hiperfinos. A DCMH pode ser claramente dividida em três regiões: (i) região III com um valor mais provável de $B_{HF} \sim 31$ T pode ser associada ao início da cristalização de fases

FeZr e tem sua fração relativa igual a 19 %; (ii) região II com valores mais prováveis de $B_{HF} \sim 3 \text{ T}$ e 23 T é associado a fase amorfa residual. Esta região pode ser subdividida em região II (a) que são regiões ricas em Fe e região II (b) que são regiões pobre em Fe. O tempo de tratamento térmico utilizado foi insuficiente para a total cristalização da amostra.

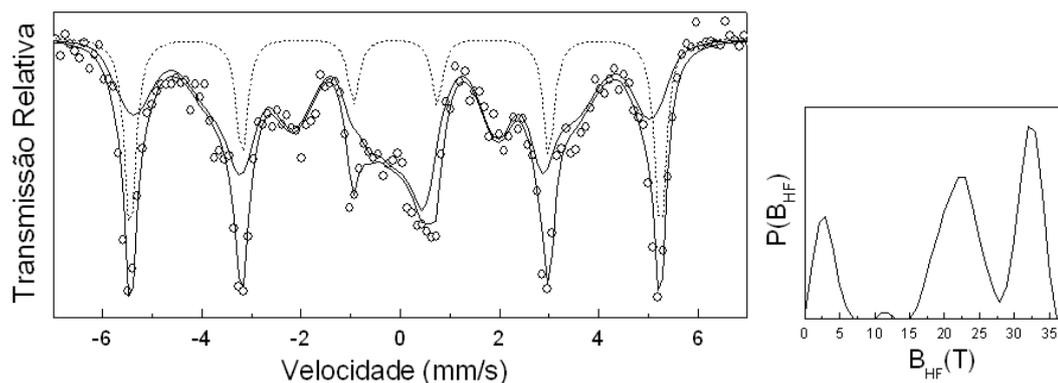


Figura 6.19 - Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas e tratada termicamente a 923 K por 2 horas. O subespectro com linha tracejada é da fase α -Fe(Zr), enquanto que com linha cheia é devido à fase amorfa

Num segundo momento foi estudado a influência da taxa de aquecimento nos dois processos de cristalizações (1º e 2º estágios). Para isso, partes diferentes (pequenas porções) da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 180 horas foram submetidas a medidas de DSC, com diferentes taxas de aquecimento.

Quando as curvas de DSC indicavam o final do pico relacionado ao processo de cristalização desejado (1º ou 2º estágios) a medida era interrompida; e a amostra submetida a medidas de espectroscopia Mössbauer.

Os resultados obtidos deste processo de medida com a espectroscopia Mössbauer são mostrados na Figura 6.20 e os parâmetros hiperfinos são sumarizados nas Tabelas 6.7 e 6.8. Pequenas diferenças podem ser observadas nos espectros da Figura 6.20. Então, os ajustes desses espectros foram feitos utilizando duas componentes magnéticas: uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos para levar em conta possíveis desordens química e topológica em torno dos átomos sonda de Fe e o sexteto, que reflete a presença de fases cristalinas ordenadas, conforme já discutido acima.

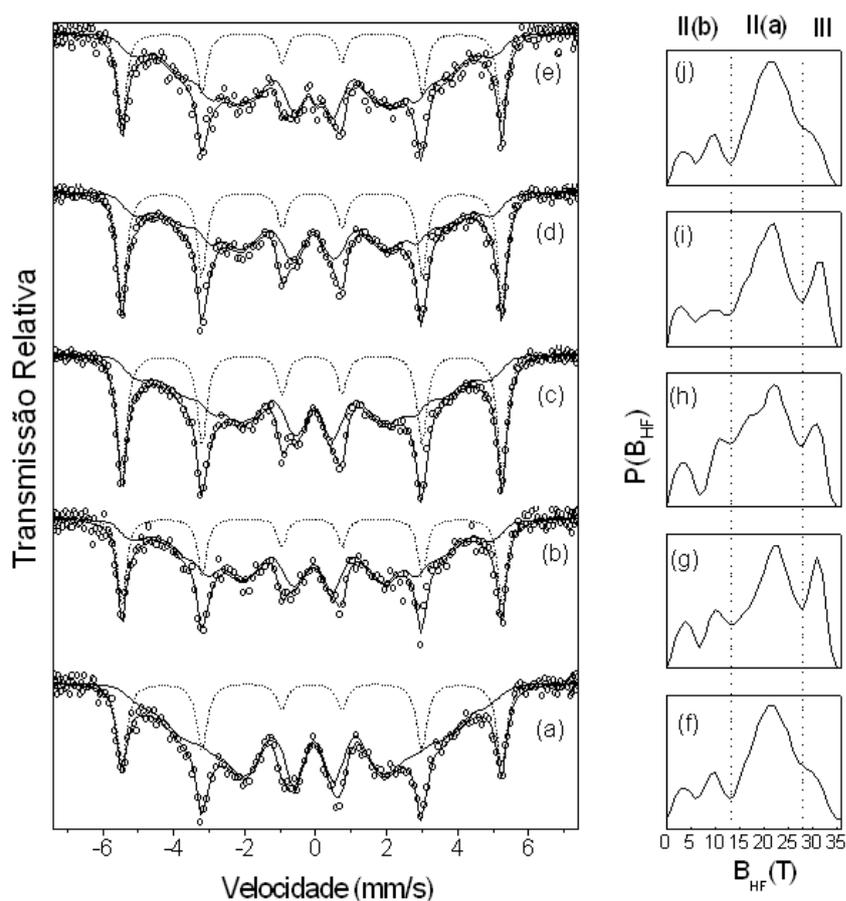


Figura 6.20 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o primeiro estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento (a) 10, (b) 20, (c) 30, (d) 40, e (e) 50 K/min e suas respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (f-j). As linhas tracejadas verticais nas curvas de DCMH diferem três regiões microestruturais diferentes [II(a), II(b) e II]. O subspectro de linha tracejada é devido à fase α -Fe(Zr), e o da linha cheia é das fases amorfas (regiões II e III).

Tabela 6.7 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajuste do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o primeiro estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Taxa de aquecimento (K/min)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)
10	33	0,0	0,35
20	33	0,0	0,30
30	33	0,0	0,32
40	33	0,0	0,31
50	33	0,0	0,30

Tabela 6.8 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o primeiro estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Taxa de aquecimento (K/min)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
10	4	0,04
	9	0,05
	22	0,07
	29	0,08
20	3	0,09
	10	0,08
	22	0,05
	31	0,02
30	3	0,10
	10	0,09
	22	0,08
	31	0,06
40	4	0,05
	10	0,05
	22	0,05
	31	0,06
50	4	0,09
	10	0,09
	22	0,08
	31	0,06

Por outro lado, as curvas de DCMH são agora divididas em três regiões: (i) a região III associada aos átomos de Fe na superfície dos grãos ccc e (ii) a região II agora é separada em duas outras regiões [II(a) e II(b)] para levar em conta regiões amorfas ricas em Zr e B e aquelas ricas em Fe provenientes da matriz amorfa residual. Essas três regiões nas curvas de DCMH são definidas pelas linhas tracejadas vertical mostradas na Figura 6.20. Mesmo as curvas de DCMH tendo diferentes formatos, será analisada somente o comportamento das áreas relativas

das frações associadas as regiões I, III, II(a) e II(b); conforme Figura 6.21. É fácil observar que a fração da fase amorfa residual da matriz rica em Zr e B região [II(b)] praticamente independe da taxa de aquecimento no processo do 1º estágio de cristalização. Para a taxa de 10 K/min a fração da fase associada aos átomos de Fe na superfície dos grãos (região III) é de aproximadamente 20 %, com o aumento da taxa de aquecimento para 20 K/min esta fração sofre um pequeno decréscimo que permanece praticamente inalterado para taxas maiores. Assim, as maiores mudanças na transição amorfo-cristalino se dá entre a região amorfa rica em Fé (região IIa) e a fase cristalizada (região I).

Para a amostra aquecida a 20 K/min, a fração relativa à fase α -Fe(Zr) representa 27 % da amostra. Com o aumento da taxa de aquecimento ocorre um aumento praticamente linear da fração volumétrica dessa fase até a taxa de 40 K/min, onde a fração é de 33 %. Portanto, é fácil perceber que a taxa de aquecimento utilizada exerce influência principalmente, na região amorfa rica em Fe e na parte nanocristalina da amostra.

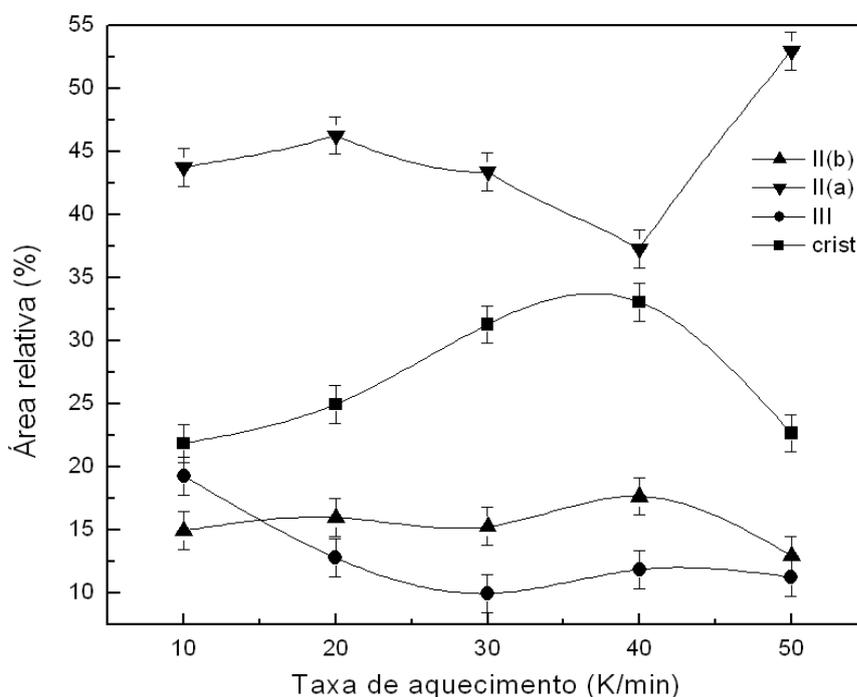


Figura 6.21 - Gráfico da evolução das frações relativas em função da taxa de aquecimento para as regiões II(a), II(b), III e cristalina (α -FeZr).

O estudo da influência da taxa de aquecimento no 2º estágio da cristalização também foi realizado usando o procedimento anteriormente descrito, exceto pelo fato de que as amostras foram aquecidas até o final do pico referente ao segundo estágio. Na Figura 6.22 são apresentados os espectros Mössbauer do processo, com diferentes taxas (20 e 40 K/min) da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas.

Esses espectros Mössbauer também foram ajustados com uma DCMH e um sexteto, como no caso dos espectros obtidos no 1º estágio a diferentes taxas. Assim, também o sexteto é devido a fase $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$ e a distribuição de campos associada: (a) a fase amorfa da matriz residual rica em Zr e B [II(b)], (b) a fase amorfa da matriz residual rica em Fe [II(a)] e a região III devido aos átomos da superfície dos grãos de $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr})$. Entretanto a fração relativa de cada fase (regiões I, II e III) é praticamente a mesma para as duas taxas utilizadas, indicando que para este estágio a taxa de aquecimento não é um fator que exerce grande influência no resultado final.

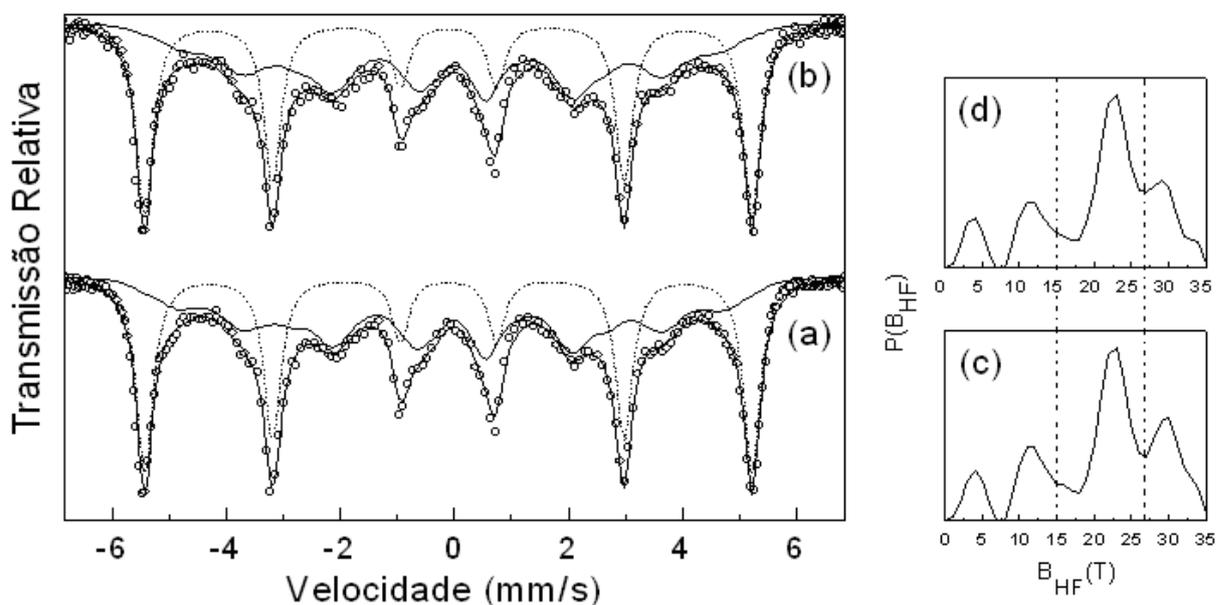


Figura 6.22 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 horas e aquecida termicamente até o segundo estágio de cristalização com uma taxa de (a) 20 K/min e (b) 40 K/min e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c,d).

Tabela 6.9 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajuste do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o segundo estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Taxa de aquecimento (K/min)	B_{Hf} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)
20	33	0,0	0,35
40	33	0,0	0,35

Tabela 6.10 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ tratada termicamente até o segundo estágio de cristalização sob diferentes taxas de aquecimento. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Taxa de aquecimento (K/min)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
20	4	0,18
	11	0,15
	23	0,08
	30	0,04
40	4	0,20
	11	0,15
	23	0,06
	29	0,09

6.1.2 Série II

6.1.2.1 Difração de raios – X

O padrão de difração de raios-X da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas é apresentado na Figura 6.23.

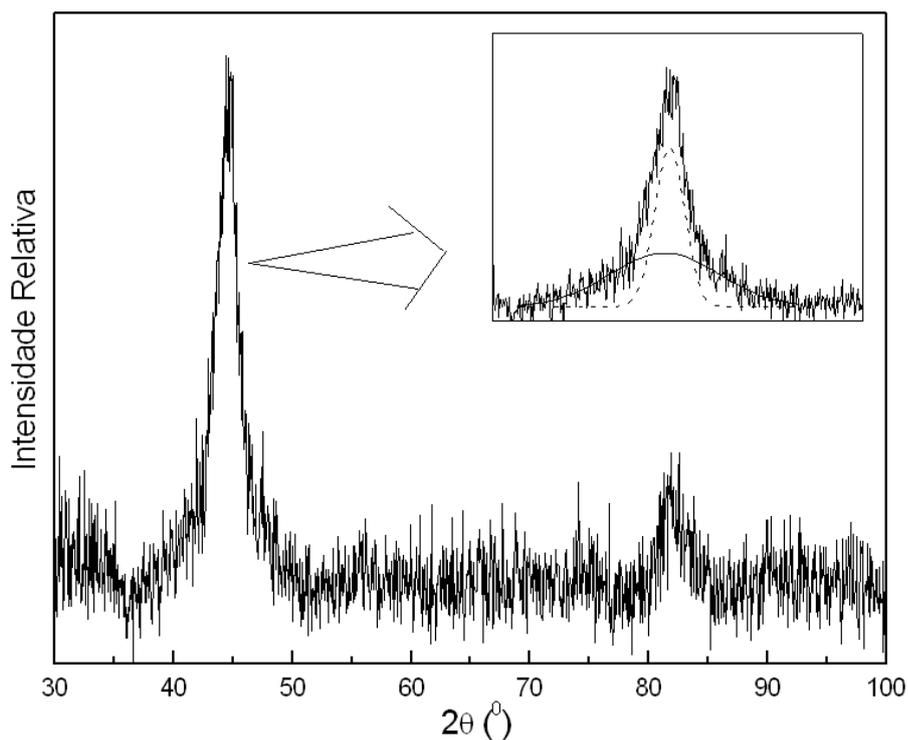


Figura 6.23 - Difratoograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas. Na figura (quadro inserido) é ressaltado o ajuste do pico de Bragg ($2\theta \sim 45^\circ$) com duas gaussianas: uma linha tracejada devido à fase α -Fe e a contínua da fase amorfa da matriz.

Esse difratograma consiste basicamente de dois picos de Bragg bastante alargados em torno de $2\theta \sim 45^\circ$ e 82° , que são característicos de uma fase cúbica de corpo centrado rica em Fe no estado nanocristalino. O pico de Bragg principal ($2\theta \sim 45^\circ$) é ampliado para melhor visualização (vide quadro interno da Figura 6.23). Assim como para a amostra da série I, esse pico foi ajustado usando duas curvas gaussianas.

Esse modelo de ajuste novamente vem sugerir que a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas tem, pelo menos, duas fases com diferentes graus de desordens estruturais. Por outro lado, a existência do pico de Bragg para $2\theta \sim 82^\circ$ indica que as diferentes rotas de preparação das ligas $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ tipo Nanoperm, via mecanossíntese, conduzem a materiais com diferentes graus de desordens estruturais; com a amostra da série I apresentando um maior grau de desordem química e topológica, ou seja, menor ordem cristalina de longo alcance. Utilizando os valores do ajuste da curva gaussiana mais estreita e a equação de Scherrer (Capítulo 5) foi possível estimar o tamanho do grão em torno de 7 nm para a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas. Novamente, é constatado que a fase ccc-Fe está no estado nanocristalino e a segunda componente, usada para ajustar o pico de difração em $2\theta \sim 45^\circ$, é atribuída a uma fração amorfa da amostra moída por 300 horas.

6.1.2.2 Calorimetria diferencial exploratória

Na Figura 6.24 são mostradas as curvas de DSC (1ª e 2ª varreduras) feitas a uma taxa de 20 K/min. Dois picos exotérmicos e irreversíveis são observados por volta de 485 e 736 K na primeira varredura. Na segunda varredura, em 750 K, aparentemente existe um pico bastante alargado e que pode estar associado com um segunda recristalização da amostra. O pico com temperatura (T_R) de 485 K da 1ª varredura é atribuído ao efeito de relaxação estrutural, comumente observado em ligas metaestáveis e também observado para a liga da série I, ou seja, esse pico é principalmente atribuído ao processo de “acomodação” atômica, com eliminação de defeitos, anti-sítios atômicos, etc., durante aquecimento da amostra. O pico (T_{X1}) localizado em 736 K pode ser interpretado com um processo de cristalização da fase amorfa presente na amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas.

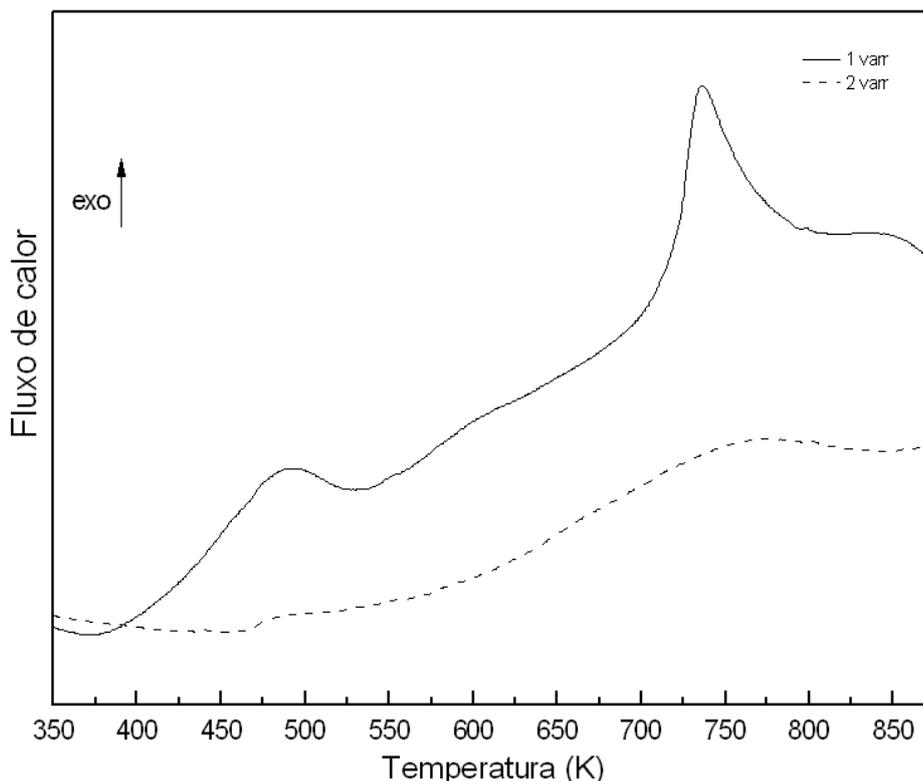


Figura 6.24 - Curvas de DSC realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas. A curva sólida representa a 1ª varredura e a curva pontilhada representa a 2ª varredura.

Como discutido anteriormente, as ligas Nanoperm produzidas por *melt-spinning* e a liga amorfa da série I deste trabalho apresentam dois estágios de cristalização. Como dito, o primeiro estágio é associado ao processo de formação da estrutura nanocristalina do tipo α -Fe(Zr), enquanto que o segundo estágio (T_{X2}) é atribuído ao processo de cristalização da matriz amorfa restante após o primeiro estágio.

Os valores de T_{X1} e T_{X2} , em ligas tipo Nanoperm produzidas por *melt-spinning* são dependentes da concentração de boro. Todavia, para as ligas tipo Nanoperm reportadas na literatura com composição química similar ao das séries I e II, os valores de T_{X1} e T_{X2} estão por volta de 800 e 990 K, respectivamente. Portanto, o pico localizado em 736 K para a liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas ocorre em uma temperatura inferior à temperatura da cristalização primária reportada na literatura para ligas tipo Nanoperm produzidas por *melt-spinning*. Adicionalmente, o resultado de difração de raios-X sugere que a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas (série II) é composta de, no mínimo, uma fase nanocristalina e uma fase amorfa residual da matriz.

Conseqüentemente, considerando que a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas está no estado nanocristalino (referente ao primeiro estágio de cristalização), o pico localizado em 736 K pode ser atribuído ao processo de cristalização da matriz amorfa residual, ou seja, referente ao 2º estágio de cristalização encontrado nas ligas tipo Nanoperm preparadas por *melt-spinning* ou aquele observado na série I. Esta suposição será verificada com os resultados Mössbauer de amostras tratadas nesta temperatura e que serão apresentados na seção seguinte.

Para calcular o valor da energia de ativação para esta liga foi, novamente, utilizado o modelo de Ozawa (Figuras 6.25 e 6.26), onde foram utilizados os valores das taxas de aquecimento e as temperaturas dos dois picos associados à relaxação estrutural e ao processo de cristalização da liga. Os valores encontrados foram os seguintes: 31 kJ/mol para o processo de relaxação estrutural e 140 kJ/mol para o processo de cristalização. Novamente, estes valores são inferiores aos reportados na literatura para as ligas Nanoperm produzidas por *melt-spinning* e também inferiores aos da liga preparada na série I. Dessa forma, é possível inferir que os valores de T_x baixos nas séries I e II relativamente aqueles correspondentes valores reportados para ligas Nanoperm, com concentração similar, é devido a um maior número de defeitos originados na preparação via mecanossíntese que, por sua vez, reduz barreiras de energia potencial, favorecendo a difusão atômica em temperaturas menores. Além disso, considerando $T_x \sim 736$ K e a $E_a \sim 140$ kJ/mol (série II) e $T_{x2} \sim 875$ K e a $E_a \sim 267$ kJ/mol (série I) é ainda factível dizer que ou a moagem da mistura total dos pós-elementares produz um número de defeitos superior ao que é induzido quando a moagem é aplicada a mistura seqüencial dos pós-elementares, ou que essa diferença se deve a concentrações diferentes de B nos materiais nanocristalinos das séries I e II.

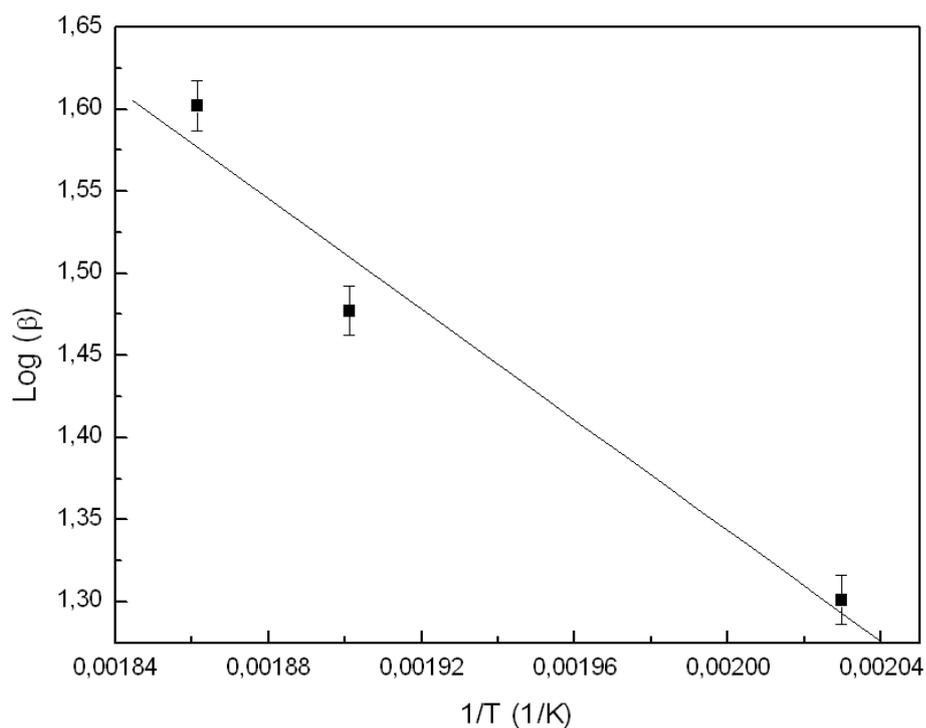


Figura 6.25 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do processo de relaxação estrutural para a liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas.

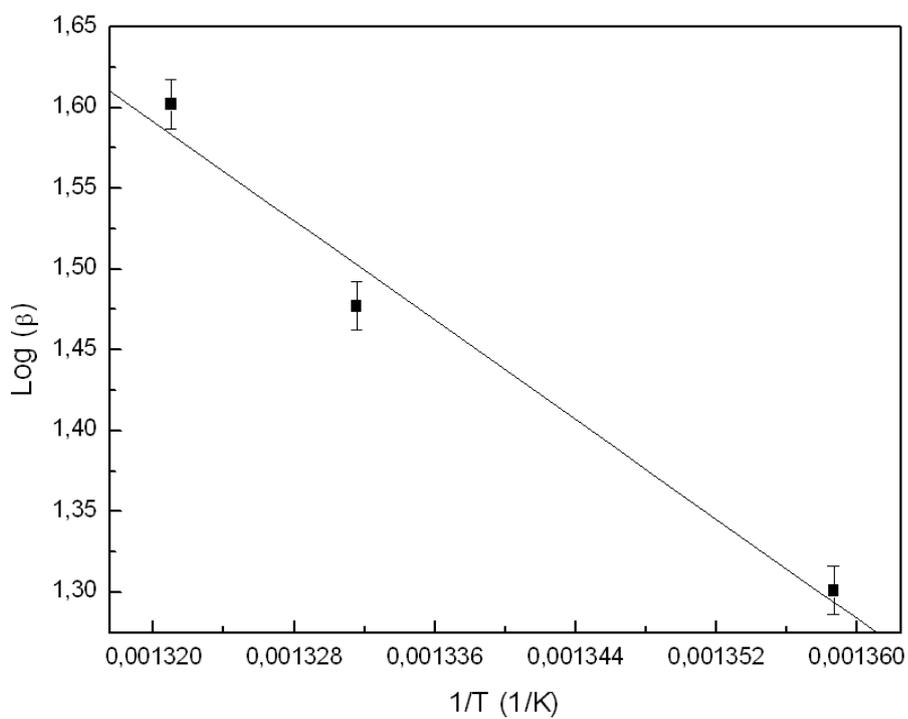


Figura 6.26 - Gráfico de Ozawa para o cálculo da energia de ativação do processo de cristalização amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas

6.1.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ produzida através da mistura total dos pós-elementares são mostrados na Figura 6.27 para diferentes tempos de moagem, os parâmetros hiperfinos estão sumarizados nas Tabelas 6.11 e 6.12. Todos esses espectros também apresentam, no mínimo, seis linhas de absorção alargadas, indicando que o material está magneticamente ordenado à temperatura do ambiente. A análise desses espectros foi também feita utilizando duas componentes magnéticas usadas anteriormente na série I após o primeiro estágio de cristalização da fase amorfa, ou seja, uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e um sexteto. O sexteto tem novamente os parâmetros hiperfinos semelhantes aos parâmetros encontrados para a fase do α -Fe, conseqüentemente é associado à fase α -Fe nanocristalina. Esse resultado corrobora com aquele da difração de raios-X.

As curvas de probabilidade de DCMH [Figura 6.27 (f-j)] têm valores de campos magnéticos hiperfinos se estendendo de zero até 35 T, como no caso das amostras da série I tratadas termicamente. Mais uma vez, essas curvas de DCMH (Figura 6.27f-j) podem ser divididas em três regiões, como foram divididas as curvas das amostras da série I tratadas termicamente. Dessa forma se tem a chamada região II(b) com campos no intervalo $0 \leq B_{\text{HF}} \leq 10$ T e que está relacionada à fase amorfa da matriz rica em Zr e B; a região II (a), com campos no intervalo de $10 < B_{\text{HF}} \leq 25$ T associada à fase amorfa da matriz rica em Fe e finalmente a região (III), com campos no intervalo de $25 < B_{\text{HF}} \leq 35$ T, relacionada à fase desordenada topologicamente nas superfícies dos grãos da fase α -Fe. Portanto, é possível usar o modelo proposto por Greneche e Ślowska-Waniewska (2000) para distinguir também as fases de nosso material moído a partir da mistura total dos pós-elementares.

É visível também da Figura 6.27 (f-j) que a forma das curvas de DCMH altera durante todo o processo de moagem dessa liga, sugerindo reação de estado sólido entre os elementos constituintes à medida que o tempo de moagem aumenta. Por exemplo, para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 50 horas, é claro na sua curva de probabilidade de DCMH a relevância da amorfa residual rica em Zr e B ($B_{\text{HF}} \leq 10$ T) e da fase α -Fe nanocristalina.

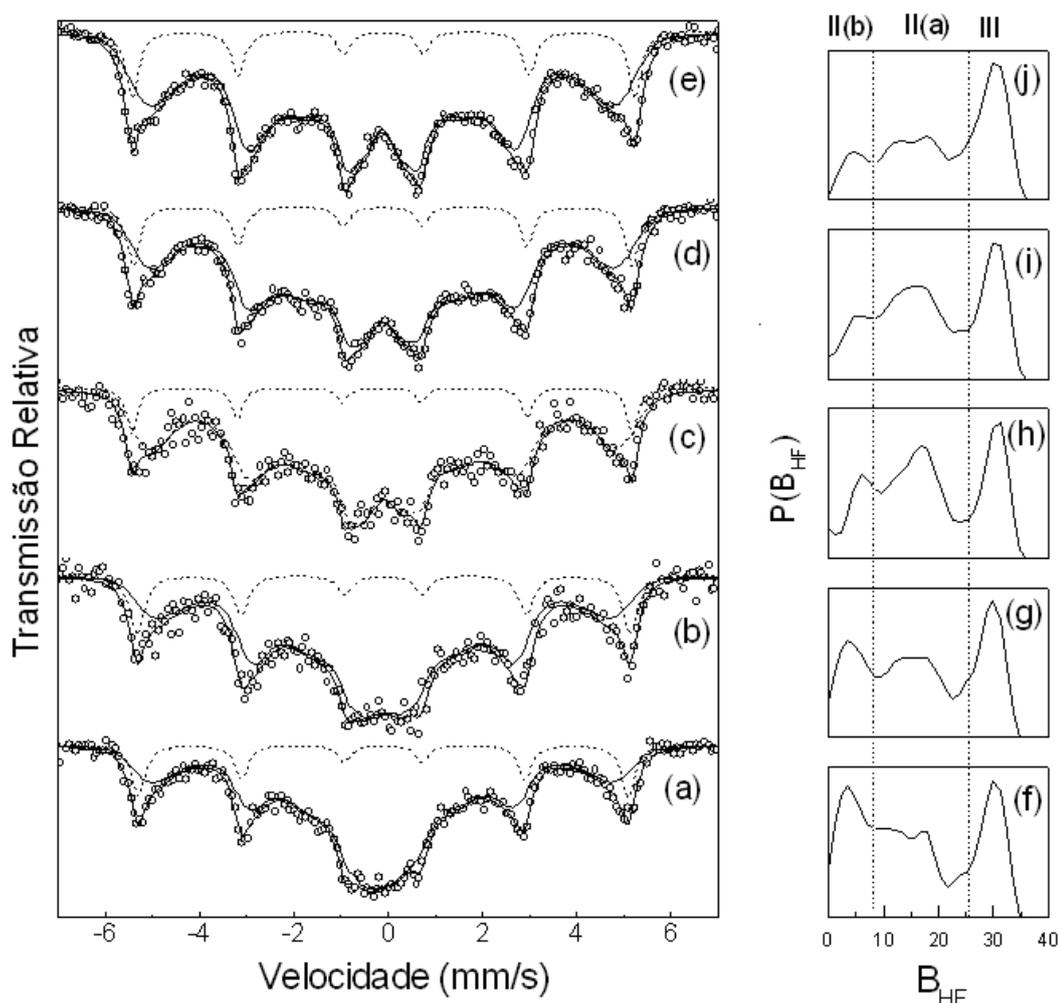


Figura 6.27 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 150 horas, (c) 200 horas, (d) 250 horas, (e) 300 horas e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (f-j). As regiões da matriz [II(a) e (b)] e dos contornos de grãos (III) são definidas com as linhas verticais das curvas de DCMH.

Com o aumento do tempo de moagem é observada uma diminuição continuada da fração relativa aos baixos campos [$B_{HF} \leq 10$ T – região II(b)] e um aumento inicial da fase amorfa da matriz rica em Fe [região II(a)].

Esse processo que ocorre na região II pode ser entendido como uma homogeneização da fase amorfa da liga $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ com o aumento do tempo de moagem. Além disso, existe um aumento relativo da fração da fase α -Fe(Zr) com o aumento do tempo de moagem. Portanto, esse último fato sugere que para esta amostra (série II), o aumento no tempo de moagem parece privilegiar a formação da fase nanocristalina.

Entretanto, o processo de moagem foi interrompido com 300 horas de moagem devido a possibilidade de segregação da fase α -Fe(Zr) ou contaminação de α -Fe pelas ferramentas de moagem.

Tabela 6.11 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)
50	33	0,01	0,35
150	33	0,0	0,35
200	33	0,01	0,35
250	33	0,0	0,35
300	33	0,0	0,35

Tabela 6.12 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de Moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
50	4	0,01
	11	0,02
	18	-0,02
	31	0,01
150	4	0,0
	12	0,01
	17	0,01
	31	0,03
200	6	-0,07
	17	-0,03
	31	0,02
250	5	-0,05
	13	-0,02
	31	0,01
300	5	-0,04
	13	-0,02
	18	0,01
	30	0,01

A evolução da fração de cada fase com relação ao tempo de moagem da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II) é mostrada na Figura 6.28. Uma análise desta figura pode fornecer informações sobre a reação de estado sólido entre os componentes da liga (Fe, Zr, Cu e B) para os diferentes tempos de moagem. Para todas as amostras pode ser visto que a fração relativa da componente da região de fronteira dos grãos ($25 T \leq B_{HF} \leq 35 T$) permanece praticamente constante, ou seja, o tempo de moagem não exerce influência na formação e crescimento da fase desordenada do contorno de grão. Por outro lado, existe um crescimento da fração relativa à fase α -Fe(Zr) em detrimento da matriz amorfa da matriz com o aumento do tempo de moagem. Esse aumento é acelerado para tempos superiores a 200 horas de moagem. De fato, a moagem pode ser um processo cíclico de reação entre os seus elementos constituintes, ou seja, se parte dos pós-elementares e é possível retornar a eles após um longo período de moagem conforme observado nos dados reportados por Larica e cols., 2000 e Passamani e cols., 1999. Assim, o aumento abrupto da fração relativa à fase α -Fe e um valor constante da região de contorno de grão, para diferentes tempos de moagem, pode estar sugerindo um processo de segregação e crescimento dos grãos da fase α -Fe, como já reportado na literatura por Larica e cols. (1998) ou até mesmo um processo de contaminação da amostra pela ferramenta de moagem, como já mencionado.

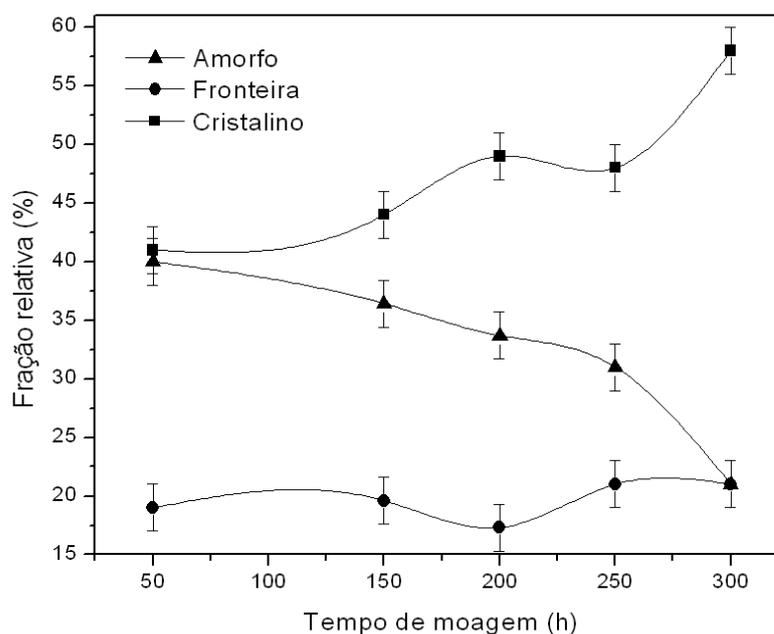


Figura 6.28 – Gráfico da evolução das frações relativas das fases (\blacktriangle amorfa, \bullet fronteira e \blacksquare cristalina) da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (Série II) em função do tempo de moagem.

De acordo com o resultado de DSC, a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas apresenta dois picos exotérmicos devido aos processos de relaxação estrutural (~ 486 K) e cristalização da fase amorfa da matriz (~ 736 K). Com o objetivo de entender essa microestrutura dos processos de relaxação e de cristalização da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas (série II) foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer no material aquecido a taxa de 20 K/min até o final de cada pico. Esses espectros são apresentados na Figura 6.29(a) e (b) para aquecimentos até 490 K e 800 K, respectivamente. Especificamente, comparando os espectros da amostra da série II sem tratamento [Figura 6.27 (e)] com aqueles obtidos das amostras tratadas na região de temperatura do pico de relaxação estrutural [Figura 6.29(a)] é percebida uma pequena diferença na forma da curva de DCMH da amostra tratada (mudanças pequenas na região II). Ou seja, na curva de DCMH é observada uma pequena alteração na região de campos menores do que 25 T, sugerindo que o processo é causado pela eliminação de defeitos nessa região. Conseqüentemente, o primeiro pico exotérmico observado no DSC da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas é realmente referente ao processo de relaxação estrutural. Na Figura 6.29 (b) é apresentado o espectro Mössbauer da amostra aquecida a uma taxa de 20 K/min até o final do segundo pico exotérmico observado no DSC observado na amostra da série II. Nitidamente, o espectro (amostra) sofreu uma transformação crucial com crescimento da fração da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$. Por outro lado, a curva de DCMH sugere que a fase amorfa da matriz teve uma redução abrupta.

Particularmente, na amostra tratada a 800 K, a matriz amorfa fica rica em Zr e B [região II(b)]. Adicionalmente, o aumento da fração da região de campo magnético em torno de 31 T (região II) pode ser devida ao aumento na fração dos nanocristais da fase $\alpha\text{-Fe(Zr)}$ ou devido a ligas de Fe-Zr ordenadas (tipo FeZr_{12} , etc.) que estão sendo formadas. Entretanto, a resolução em energia desse espectro Mössbauer (largura de linha) não permite fazer a separação da fase de contorno de grão da fase ordenada Fe-Zr. Os resultados dos ajustes Mössbauer estão sumarizados nas Tabelas 6.13 e 6.14.

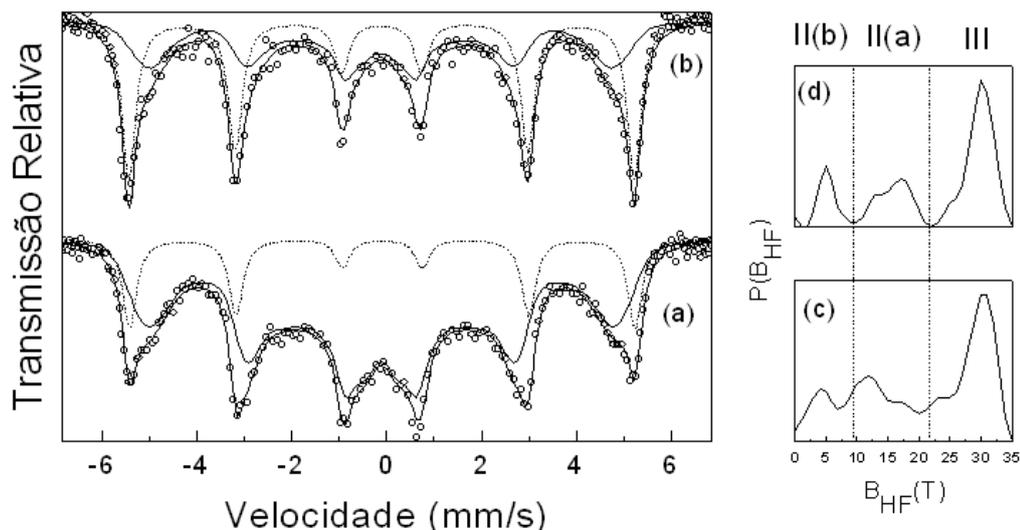


Figura 6.29 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ (série II) moída por 300 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de (a) 490 K, (b) 800 K e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d), obtidas dos ajustes dos espectros. A região da matriz amorfa (II) e dos contornos de grãos (III) são definidas com as linhas verticais das curvas de DCMH.

Tabela 6.13 - Parâmetros hiperfinos do sexteto obtido do ajuste do espectro Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 h e aquecida a uma taxa de 20 K/min. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Temperatura (K)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)
490	33	0,02	0,35
800	33	0,01	0,35

Tabela 6.14 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ moída por 300 h e aquecida a uma taxa de 20 K/min. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Temperatura (K)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
490	4	0,0
	12	0,0
	18	0,0
	30	0,0
800	5	0,01
	13	0,01
	17	0,01
	30	0,01

6.2 A substituição do elemento refratário (Zr)

A substituição do elemento refratário exerce uma grande influência nas propriedades das ligas Nanoperm preparadas por *melt-spinning*, conforme reportado na literatura [Suzuki e cols., 1991, Miglierine e cols., 1999 e Olszewski e cols., 2002]. Objetivando dar continuidade ao estudo da produção e caracterização de nanoestruturas do tipo Nanoperm por mecanossíntese, a segunda parte dessa tese trata da substituição do elemento refratário (Zr) da liga por outros elementos ditos também refratários, tais como: Nióbio (Nb) e Vanádio (V). Logo, nestas próximas seções serão mostrados os resultados da substituição total e parcial do elemento refratário para ligas produzidas através dos dois procedimentos citados anteriormente (mistura seqüencial e total).

6.2.1 Substituição Total – Série I – $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$

6.2.1.1 Calorimetria exploratória diferencial

A curva de DSC da liga $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ feita a uma taxa de 20 K/min (1ª varredura) é mostrada na Figura 6.30. Essa curva possui dois picos exotérmicos. O primeiro, por volta de 490 K (T_R), pode ser atribuído a um efeito de relaxação estrutural, comumente encontrado em ligas metaestáveis e também observado para as ligas $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (séries I e II). O segundo pico, por volta de 636 K (T_X), pode ser atribuído ao processo de cristalização da matriz amorfa residual, ou seja, referente ao segundo estágio de cristalização encontrado nas ligas tipo Nanoperm preparadas por *melt-spinning* já que essa amostra de Nb moída por 150 horas é do tipo nanocristalina. A diferença em temperatura entre os picos T_R e T_X refletem a estabilidade termodinâmica da liga produzida [Kopcewicz e cols., 1997].

O modelo de Ozawa foi também utilizado para calcular os valores de energia de ativação para os processos observados. Os valores encontrados foram os seguintes: 56 kJ/mol para o processo de relaxação estrutural e 105 kJ/mol para o processo de cristalização. Esses valores são também inferiores aos reportados na literatura (ligas produzidas por *melt-spinning*) e aos das ligas de Zr das séries I e II preparadas por mecanossíntese.

Desta forma, é possível inferir que além da técnica de preparação do material nanocristalino, a substituição do elemento refratário zircônio por nióbio, também reduz barreiras de energia favorecendo a difusão atômica nos processos de relaxação estrutural e cristalização da fase amorfa da matriz.

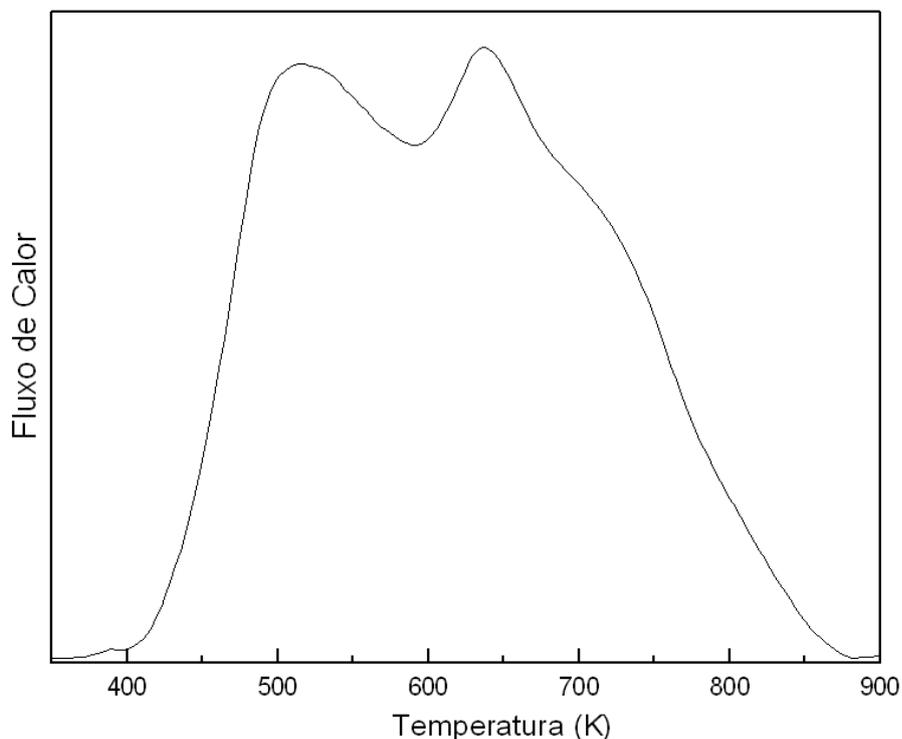


Figura 6.30 - Curva de DSC realizada a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ moída por 150 horas (~300 horas no total).

6.2.1.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras $Fe_{90}Nb_{10}$ e $(Fe_{90}Nb_{10})_{99}Cu_1$ tomados à temperatura ambiente são mostrados na Figura 6.31. Estes tempos foram selecionados após verificar “ausência” de mudanças significativas nas frações relativas das componentes usadas para ajustá-los. De maneira análoga ao procedimento de ajuste para a liga com Zr, os espectros foram analisados utilizando uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e um sexteto. Os parâmetros hiperfinos do sexteto são também idênticos àqueles obtidos da fase α -Fe nanocristalina ($DI \sim 0$ mm/s, $B_{HF} \sim 33$ T e Γ (largura de linha) $\sim 0,5$ mm/s).

A fração da fase α -Fe ordenada representa 11% para a amostra $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ moída por 90 horas e 18 % para a liga $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ moída por 60 horas, indicando um favorecimento da fase α -Fe com a adição de Cu (1%). Essa observação pode ter duas explicações: (i) a adição de Cu, leva uma segregação da fase nanocristalina do Fe e/ou (ii) mesmo utilizando o procedimento que reduz contaminações (pré-moagem) o aumento da fração da fase α -Fe é devido a contaminação pela ferramenta de moagem.

Por outro lado, é importante ressaltar que as distribuições de campos magnéticos hiperfinos (Figura 6.31 c-d) para as ligas $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ e $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ novamente estão relacionadas com regiões de desordens química e/ou topológica nas amostras. As curvas de probabilidade de DCMH das ligas FeNb e FeNbCu são relativamente diferentes daquelas obtidas para as ligas FeZr e FeZrCu da séries I, pois as contribuições de campos magnéticos das regiões ricas em Nb e Cu (região II) são relativamente bem menores nas ligas de Nb se comparadas com as contribuições da mesma região (I) para as ligas com Zr. Adicionalmente, existe uma grande fração dos átomos de Fe contribuindo para os valores de campo magnético hiperfinos entre 25 e 35 T nas ligas de Nb, diferentemente do observado para as ligas FeZr e FeZrCu da série I. Deve ser lembrado que essa região de campos magnéticos entre 25 e 35 T estava intimamente relacionada às regiões de contornos dos grãos da fase α -Fe(Zr), pobres em Zr (série I). Portanto, na liga de Nb da série I é possível inferir que o Nb e o Cu estão produzindo desordens químicas e topológicas nos sítios de Fe, levando o material para um estado amorfo, onde os átomos de Fe, Nb e Cu estão mais homoganeamente distribuídos do que os de Fe, Zr e Cu da liga precursora de FeZrCu moída em condições semelhantes. Além disso, as propriedades magnéticas, vista por Mössbauer, da liga FeNbCu é diferente daquela da liga FeZrCu, devido basicamente a contribuição das frações de altas campos magnéticos (pico da distribuição em torno de 31 T mais alargado).

É importante também dizer que, mesmo com a espectroscopia Mössbauer, parece difícil separar a parte desordenada próxima a superfície do grão de α -Fe(Nb) daquela fase proveniente da matriz amorfa FeNbCu, como foi diferenciada para a liga FeZrCu (baixa afinidade entre Fe e Zr).

Em resumo, comparando os resultados Mössbauer das ligas $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ e $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ é factível dizer que: (i) os átomos de Nb se dispersam mais entre os grãos de α -Fe (maior fração relativa para o mesmo tempo de moagem) do que os átomos de Zr e (ii) o valor e campo magnético hiperfino (pico da distribuição) é menor na liga com Nb do que com Zr, conforme observado nas ligas FeNbB produzidas por *melt-spinning* [Suñol e cols.,2004].

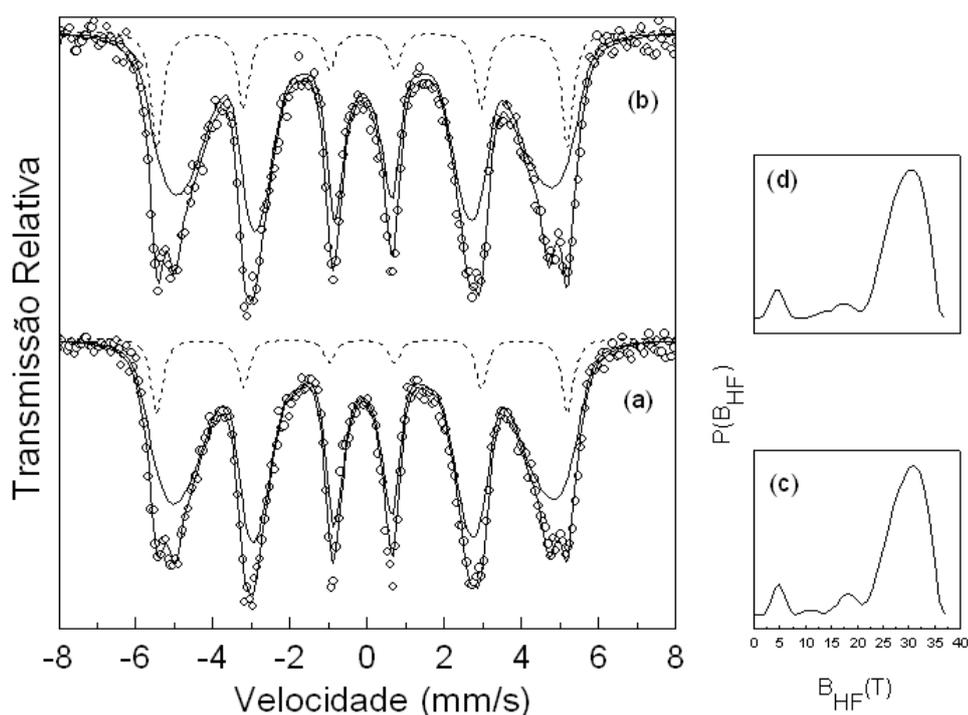


Figura 6.31 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das ligas $\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10}$ moídas por 90 horas (a) e $(\text{Fe}_{90}\text{Nb}_{10})_{99}\text{Cu}_1$, moídas por 60 horas (b) e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d).

A liga com adição de boro ($\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$) tem seus espectros Mössbauer, obtidos em diferentes tempos de moagem, mostrados na Figura 6.32. É evidente, nesta figura, a influência da adição do boro e o efeito do tempo de moagem na microestrutura da liga de Nb série I, pois principalmente a fração relativa à região com campos magnéticos inferiores a 25 T (região II) aumenta com o aumento do tempo de moagem. Diferentemente da liga de Zr série I, neste caso com Nb, os ajustes dos espectros Mössbauer tiveram que ser feitos com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e dois sextetos, os parâmetros hiperfinos obtidos através dos ajustes Mössbauer estão sumarizados nas tabelas 6.15 e 6.16.

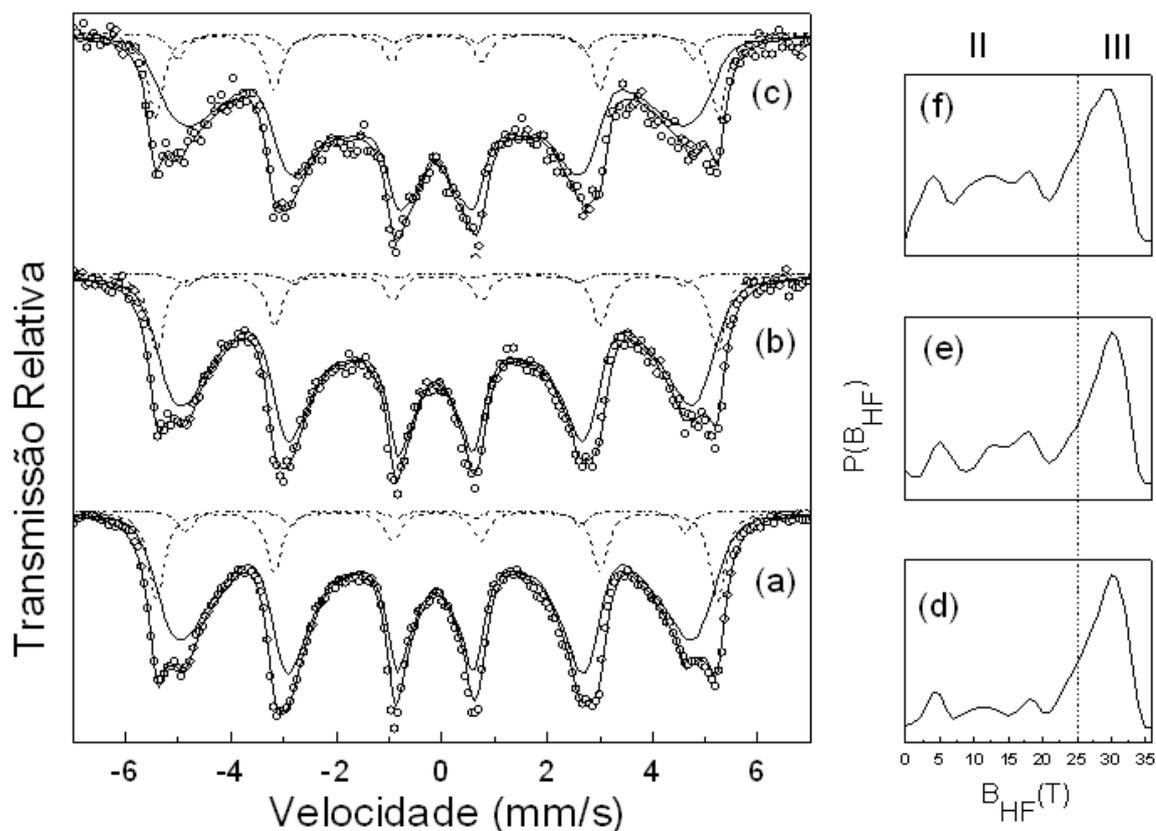


Figura 6.32 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série I) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 30 horas, (b) 90 horas e (c) 150 horas e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos provenientes dos ajustes dos espectros Mössbauer (d-e).

Tabela 6.15 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série I). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)
30	29	-0,01	0,35
	33	-0,01	0,35
90	29	-0,03	0,35
	33	0,03	0,35
150	30	0,01	0,35
	33	0,03	0,35

Tabela 6.16 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série I). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de Moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
30	4	-0,01
	12	0,0
	18	0,0
	30	0,0
90	5	-0,02
	12	-0,01
	18	-0,01
	30	0,01
150	4	-0,01
	13	0,0
	18	0,0
	30	0,0

Novamente um dos sextetos apresenta os parâmetros hiperfinos similares ao de uma fase nanocristalina do α -Fe. O segundo sexteto (~ 4 % após 150 horas de moagem) cristalino possui DI ~ 0 mm/s, $B_{HF} \sim 30$ T e $\Gamma \sim 0,35$ mm/s e está associado há formação de uma fase estável ordenada cristalinamente de FeNb ou FeNbB ainda não identificada. Finalmente, a distribuição de campos magnéticos hiperfinos, que é bastante alargada principalmente para a amostra moída por 150 horas, sugere que existe uma boa fração amorfa FeNbCuB ($B_{HF} \leq 20$ T) e também uma contribuição FeNbCu, pois $B_{HF} \sim 25$ T do precursor ainda está presente na amostra com 150 horas de moagem. Por outro lado, o fato de que a fração cristalina (2 sextetos) permanece constante (Figura 6.32), é possível sugerir que a formação da fase amorfa $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ se dá realmente pela redução da região entre os grãos nanocristalinos da fase α -Fe(Nb) observado na amostra $(Fe_{80}Nb_{10})_{99}Cu_1$ [Figura 6.28(b)].

Além disso, o caráter alargado do pico de 30 T na amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ indica que a região de fronteira de grão ainda é bastante rica em Nb. Esta afirmação é corroborada com o comportamento em função do tempo de moagem das frações amorfa ($B_{HF} \leq 20$ T) e de fronteira ($B_{HF} \geq 20$ T) mostrado na Figura 6.33.

Definitivamente, a presença do segundo sexteto cristalino (composto ordenado FeNbB ou FeNb ou FeB) reduz a eficiência da formação de uma liga amorfa FeNbCuB, já que a estequiometria da liga com Nb é alterada pela precipitação dessa fase. Portanto, essa é uma possível explicação para a redução da fração amorfa na liga com Nb (~ 40 %) se comparada com a fração obtida para a liga com Zr (92%), usando o procedimento de utilização de precursores pré-moídos.

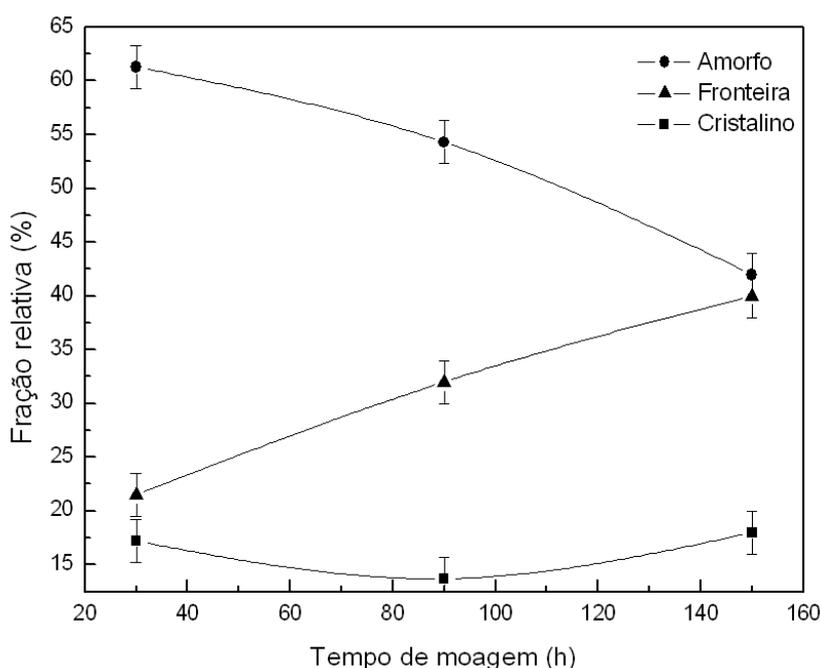


Figura 6.33 – Gráfico da evolução das frações relativas das fases (▲ amorfa, ● Fronteira e ■ cristalina) da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (Série I) em função do tempo de moagem.

6.2.2 Substituição Total – Série II – $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$

6.2.2.1 Difração de raios - X

O padrão de difração de raios-X da liga $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ moída por 300 horas é mostrado na Figura 6.34. Esse difratograma exibe três picos de Bragg bastante alargados, com as posições angulares referentes à fase α -Fe no estado nanocristalino. Como nas amostras anteriores, o pico principal ($2\theta = 45^\circ$) também apresenta uma assimetria próxima à linha de base e também foi ajustado com duas gaussianas, indicando a coexistência da fase α -Fe e da fase amorfa da matriz. Por outro lado, comparando os difratogramas das ligas de Zr e de Nb da série II,

produzidas em condições experimentais semelhantes, é possível notar que para a liga com Nb a ordem cristalina de longo alcance (presença dos três picos principais) é maior do que na liga com Zr, pois apresenta todos os três principais picos de Bragg da fase do Fe, enquanto que a liga com Zr apresenta somente dois picos de Bragg. Este fato sugere que os átomos de Fe estão aparentemente mais segregados (maior fração) na liga de Nb que, por sua vez, provoca uma redução no processo de amorfização da liga $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ da série II.

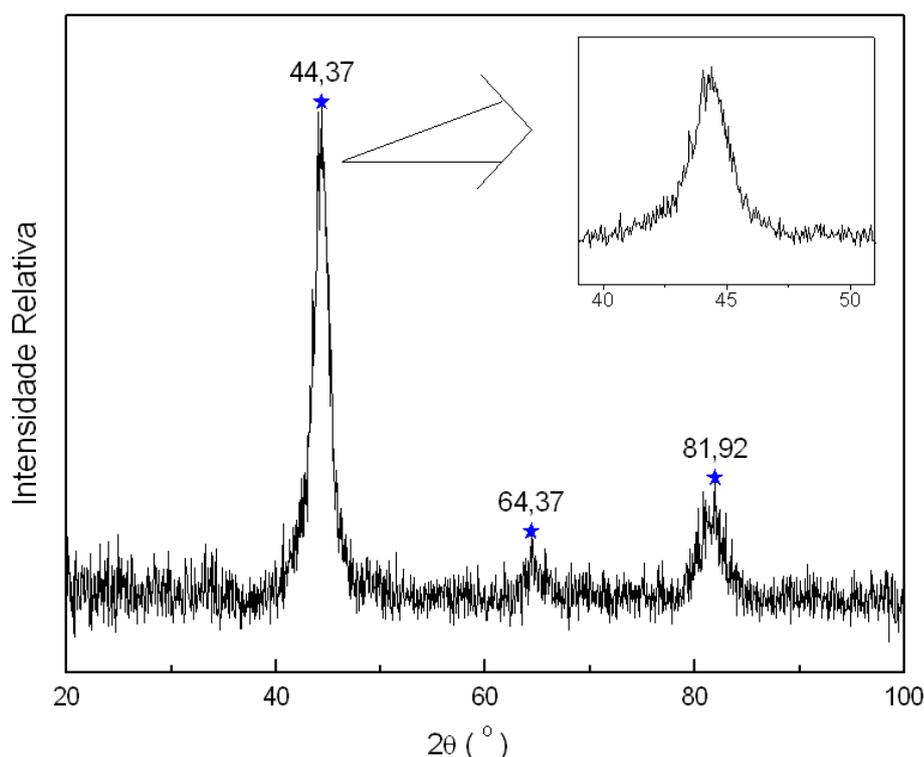


Figura 6.34 – Difratoograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas.

6.5.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

Curvas de DSC da liga $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas, feitas a uma taxa de 20 K/min, são mostradas na Figura 6.35. A curva obtida na 1ª varredura é bastante complexa e sugere liberação contínua de energia pelo sistema em um amplo intervalo de temperatura (470 K – 920 K). Todavia, é possível dizer que existem dois picos exotérmicos mais definidos (786 K e 903 K) e outros pequenos picos secundários observados em temperaturas mais baixas.

Os picos secundários estariam associados ao processo de relaxação estrutural de várias fases do material, indicando uma forte heterogeneidade da amostra (várias fases metaestáveis). Por outro lado, os picos com temperaturas de 786 K e 903 K talvez sejam oriundos dos primeiros e segundos estágios de cristalizações da fase amorfa da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas.

O modelo de Ozawa foi utilizado para calcular os valores de energia de ativação para os dois picos principais observados na curva de DSC dessa amostra. Os valores encontrados foram 38 kJ/mol para o 1º processo ($T_{x1} \sim 786$ K) e 114 kJ/mol para o 2º processo de cristalização ($T_{x2} \sim 903$ K). Estes valores são também inferiores aos reportados na literatura e aos da liga preparada na série I ($\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$). Cabe ressaltar, que os valores de energia de ativação da liga $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ são menores do que da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$.

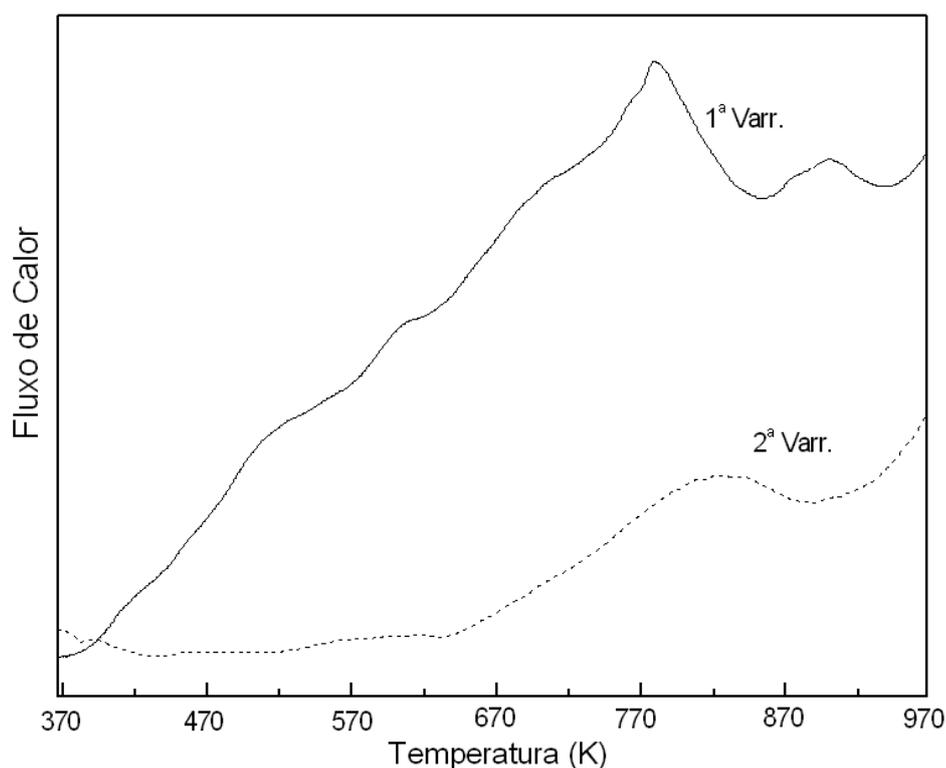


Figura 6.35 – Curvas de DSC realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 K/min para a amostra $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 220 horas.

6.5.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer, para diferentes tempos de moagem da liga $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (série II), são mostradas na Figura 6.36. Esses espectros foram ajustados com uma distribuição de campos hiperfinos e o sexteto magnético com parâmetros hiperfinos da fase nanocristalina do $\alpha\text{-Fe}$.

Novamente, as curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos [Figura 6.36 (c) e (d)] têm seus valores em um intervalo entre zero e 35 T e podem ser divididas nas regiões anteriormente discutidas, ou seja, nas regiões associadas à parte amorfa da matriz rica e pobre em Fe e na parte amorfa proveniente da superfície dos nanogrãos da fase $\alpha\text{-Fe}$. Como já mostrado para a liga com Nb (série I), o alargamento demasiado das curvas de DCMH sugere que é “impossível”, via Mössbauer, separar a fase amorfa devido aos contornos/superfícies dos grãos de $\alpha\text{-Fe}(\text{Nb})$ da fase amorfa de Nb da matriz residual.

Essa dificuldade na separação das contribuições é realçada quando se observa que o aumento do tempo de moagem acarreta uma diminuição da fração relativa associada à fase amorfa ($B_{\text{HF}} \leq 25$ T), ou seja, o aumento do tempo de moagem causa uma diminuição na fração da fase amorfa FeNbCuB (< 25 T), concomitantemente com um aumento da fase amorfa FeNbCu (~ 25 T).

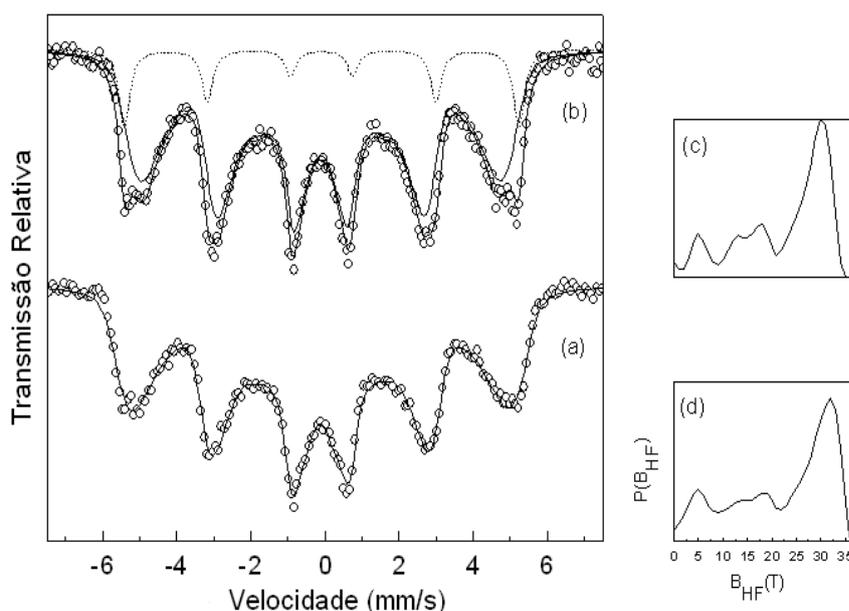


Figura 6.36 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ (série II) moída para dois intervalos de tempo (a) 150 horas e (b) 220 horas e suas respectivas distribuições de campos magnéticos hiperfinos(d-e).

Na Figura 6.37, é apresentado o espectro Mössbauer da amostra aquecida a uma taxa de 20 K/min até o final do segundo pico exotérmico observado no DSC. Nitidamente, o espectro obtido de tal amostra apresenta características bastante diferentes daquelas observadas para a amostra sem tratamento térmico.

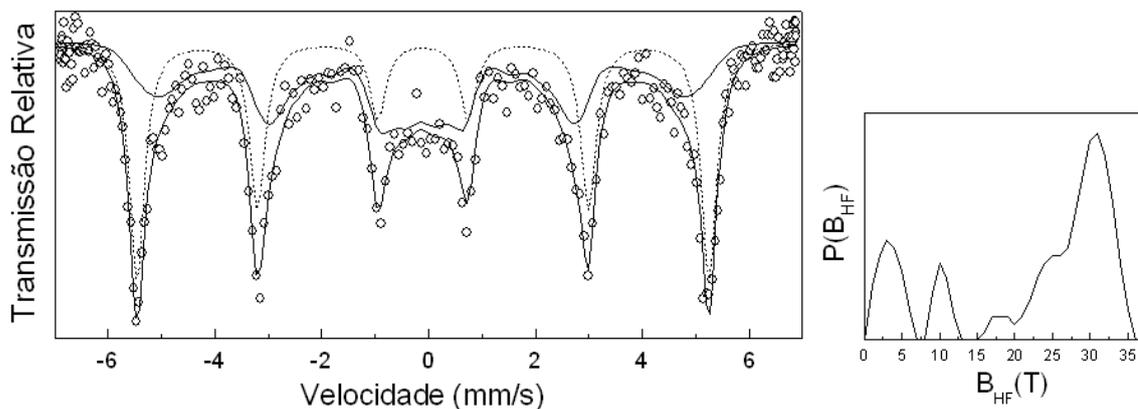


Figura 6.37- Espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Nb_9Cu_1B_6$ (série II) moída por 220 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de 970 K e sua respectiva distribuição de campos magnéticos hiperfinos.

Em geral, o processo de moagem aplicado para produção das ligas de Nb e Zr da série II leva a resultados bastante semelhantes, pois são produzidos sempre materiais nanocristalinos. Por outro lado, esse fato indica que independente do elemento refratário utilizado (Zr ou Nb) a moagem total dos pós-elementares não conduz a fase amorfa única nas ligas do tipo Nanoperm, mas sim a fases nanocristalinas. Além disso, as frações de cada fase dentro do material nanocristalino (amorfo da matriz, amorfo da superfície de grãos e do interior dos grãos propriamente dito) são totalmente dependentes do tempo de moagem e do refratário usado, conforme também reportado por Suñol e cols. (2004), que produziram, via mecanossíntese, a liga FeNbB nanocristalina.

6.2.2 Substituição Parcial do Zr por outro refratário (Nb ou V)

As ligas apresentadas nessa seção foram produzidas com a substituição de 2% do elemento refratário Zr ou por Nb ou por V. Essa substituição parcial objetivou investigar a estabilização do estado amorfo produzido por mecanossíntese, já que a

liga pura com Zr, estava praticamente no estado amorfo (92 %) e a de Nb não, quando o procedimento da rota I (mistural seqüencial dos pós durante a moagem) era usado. Além disso, outro objetivo foi verificar as mudanças produzidas dessa substituição parcial na cinética de cristalização da matriz amorfa sintetizada mecanicamente.

Particularmente, para a liga com V, foi preparada a amostra com 9 gramas de massa no total. Esse aumento de massa foi para buscar inibir possíveis contaminações, que alguns resultados anteriores estavam sugerindo. Por outro lado, o tempo de moagem teve que ser aumentado para compensar esse aumento de massa, conforme será mostrado adiante.

6.2.2.1 Série I – $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$

6.2.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

A curva de DSC, obtida com 20 K/min para a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 270 horas, é mostrada na Figura 6.38. Essa curva possui, pelo menos, três picos exotérmicos principais. O primeiro pico, por volta de 514 K, é atribuído ao processo de relaxação estrutural, como já foi demonstrado anteriormente para as outras ligas a base de Zr ou Nb das séries I e II. O segundo pico principal, situado em 670 K, e com picos satélites em 564 K e 750 K, são associados a cristalizações primárias da fase amorfa da matriz, ou seja, transformação da matriz amorfa recém-moída para fases do tipo $\alpha\text{-Fe(V)}$ e $\alpha\text{-Fe(Zr)}$, respectivamente e matriz amorfa residual. Essas associações das fases cristalizadas com as temperaturas de cristalização foram tomadas usando resultado obtido da cristalização primária da liga a base de Zr (série I), produzida por mecanossíntese. Finalmente, o terceiro pico exotérmico, situado em 848 K, e seus picos satélites correspondem ao processo de cristalização da matriz amorfa residual.

Usando o modelo de Ozawa foram calculadas as energias de ativação dos processos principais, ou seja, para os picos em torno de 500 K, de 670 K e de 848 K, os valores foram: 146 kJ/mol, 111 kJ/mol e 330 kJ/mol, respectivamente.

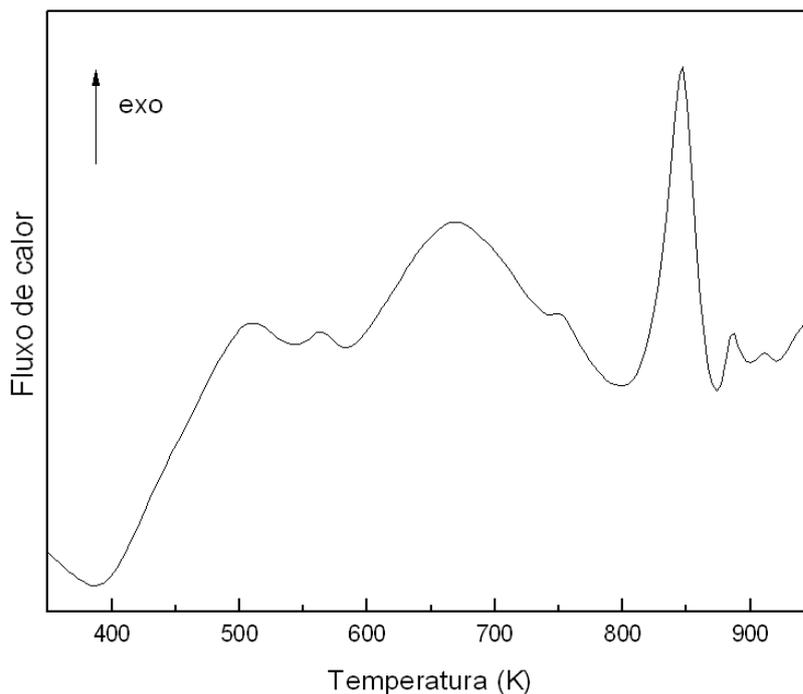


Figura 6.38 – Curva de DSC realizada a uma taxa de 20 K/min, para a amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ moída por 270 horas.

Em resumo, é possível dizer que a substituição parcial dos átomos de Zr por átomos de V (2 %) na liga tipo Nanoperm $Fe_{84}M_9Cu_1B_6$ provocou mudanças nas temperaturas de cristalização (1º e 2º estágios) da fase amorfa. Especificamente, para a amostra a base de Zr os valores de temperaturas de cristalizações são $T_{X1} \sim 700$ K e $T_{X2} \sim 875$ K, enquanto que na de substituição parcial foram determinados $T_{X1} \sim 670$ K e $T_{X2} \sim 848$ K. Além disso, essa substituição parcial de átomos de V provocou alterações significativas nas energias de ativações dos três processos descritos (relaxação estrutural e 1º. e 2º. cristalização), pois foram calculadas energias de ativações iguais a 162 kJ/mol e 267 kJ/mol, para os 1º. e 2º. estágios de cristalização da fase amorfa da liga a base de Zr, enquanto que para a fase amorfa, com substituição parcial por V, os valores calculados foram 111 kJ/mol para o 1º estágio de cristalização e 330 kJ/mol para o 2º estágio de cristalização. Além disso, os resultados de DSC ainda evidenciam existência de, pelo menos, duas diferentes configurações amorfas no material $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$, moída por 270 horas, já que existem picos satélites.

Portanto, é importante ressaltar que as mudanças em T_x e nas energias de ativação estão correlacionadas aos distintos estados amorfos da matriz e/ou devido às modificações ocasionadas pela substituição parcial dos elementos refratários dessa liga.

6.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura do ambiente das amostras $Fe_{90}Zr_8V_2$ e $(Fe_{90}Zr_8V_2)_{99}Cu_1$ moídas por 100 horas e 75 horas, respectivamente, são apresentados na Figura 6.39. Como já demonstrado, para essa concentração de Fe na liga do tipo Nanoperm, esse sistema $(Fe_{90}M_9)_{99}Cu_1$ é magneticamente ordenado à temperatura do ambiente. Esses espectros Mössbauer foram então ajustados, como nos casos das ligas precursoras das séries I, com uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e um sexteto. Novamente, os parâmetros hiperfinos do sexteto são correspondentes ao da fase α -Fe no estado nanocristalino [largura de linha ($\Gamma \sim 0,5$ mm/s) bem acima do α -Fe volumétrico ($\Gamma \sim 0,28$ mm/s)]. Essa componente, associada aos nanocristais de α -Fe (região I), tem uma fração de 28% do espectro para a liga precursora $Fe_{90}Zr_8V_2$ moída por 100 horas e 19 % para a liga precursora $(Fe_{90}Zr_8V_2)_{99}Cu_1$ moída por 75 horas.

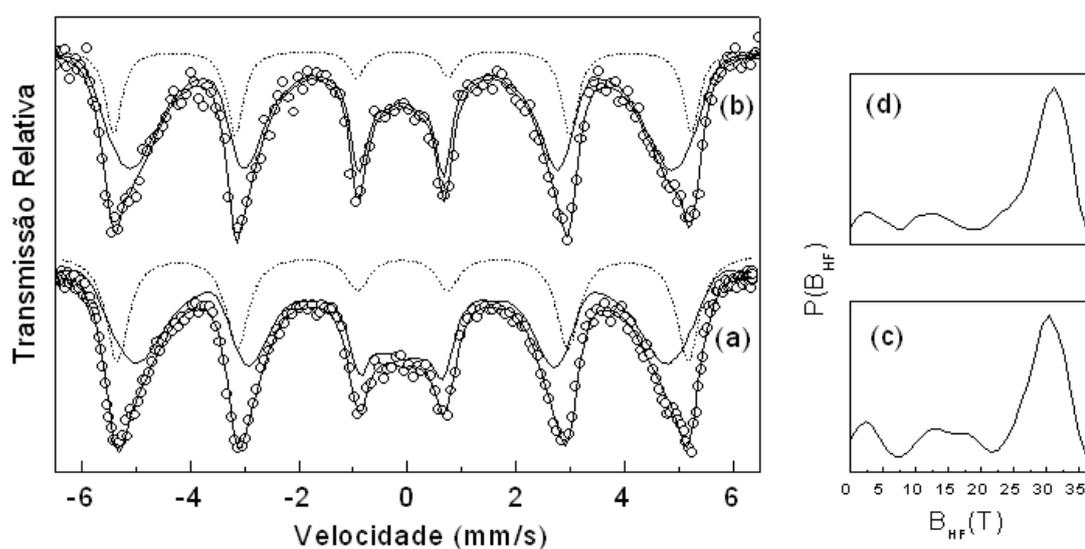


Figura 6.39 – Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente das ligas $Fe_{90}Zr_8V_2$ (a) e $(Fe_{90}Zr_8V_2)_{99}Cu_1$ (b) moídas por respectivamente, 75 e 100 horas, respectivamente e suas respectivas curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d).

De maneira semelhante à análise feita para a liga FeZr e FeZrCu, as curvas de DCMH [Figura 6.39 (c-d)] são divididas em duas regiões, ou seja, uma com valores de $B_{Hf} \leq 25$ T (região II), que é relacionada aos átomos de Fe na matriz amorfa, e a outra região, com $25 \text{ T} \leq B_{Hf} \leq 35$ T (região III), associada aos átomos de Fe localizados na região de fronteira. Na amostra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{V}_2$ moída por 100 horas é observado uma boa fração para regiões relacionadas a parte amorfa da matriz rica em Zr (região II(b), com $B_{HF} < 10$) . Entretanto, com a adição de Cu [$(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{V}_2)_{99}\text{Cu}_1$] é nítido que o pico em torno de 30 T fica mais estreito e simétrico se comparado com o pico de 30 T da amostra $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{V}_2$ moída por 100 horas, sugerindo que o Cu tem um papel relevante na homogeneização da fase amorfa da matriz.

Os espectros da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$ submetidas a diferentes tempos de moagem são apresentado na Figura 6.40. Todos os espectros apresentam linhas de absorção alargadas, refletindo características das desordens química e topológica em torno dos sítios dos átomos de Fe dessas amostras.

Todos esses espectros, das amostras $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$ submetidas a diferentes tempos de moagem, foram ajustados com duas componentes magnéticas, como no caso das amostras da série II (Zr e Nb), ou seja, com uma componente devido a uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, cujos parâmetros hiperfinos estão sumarizados na tabela 6.17 e o sexteto magnético (com parâmetros hiperfinos similares aos parâmetros hiperfinos do α -Fe) observado na liga precursora $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{V}_2)_{99}\text{Cu}_1$.

Das curvas de DCMH é visível a influência tanto da adição do B quanto do aumento no tempo de moagem sobre a estabilização da fase amorfa da matriz. Ou seja, à medida que o tempo de moagem aumenta, a fração da amostra, com campos magnéticos de 25 T (região II), se torna mais relevante nas curvas de DCMH. Além disso, essa região pode ser dividida novamente naquela com campos inferiores a 15 T e (região II(b) – amorfa rica em Zr e V) e outra entre 15 e 25 T (região II(a) – amorfa rica em Fe). Essa última [região II(a)] cresce à custa da primeira [região II(b)].

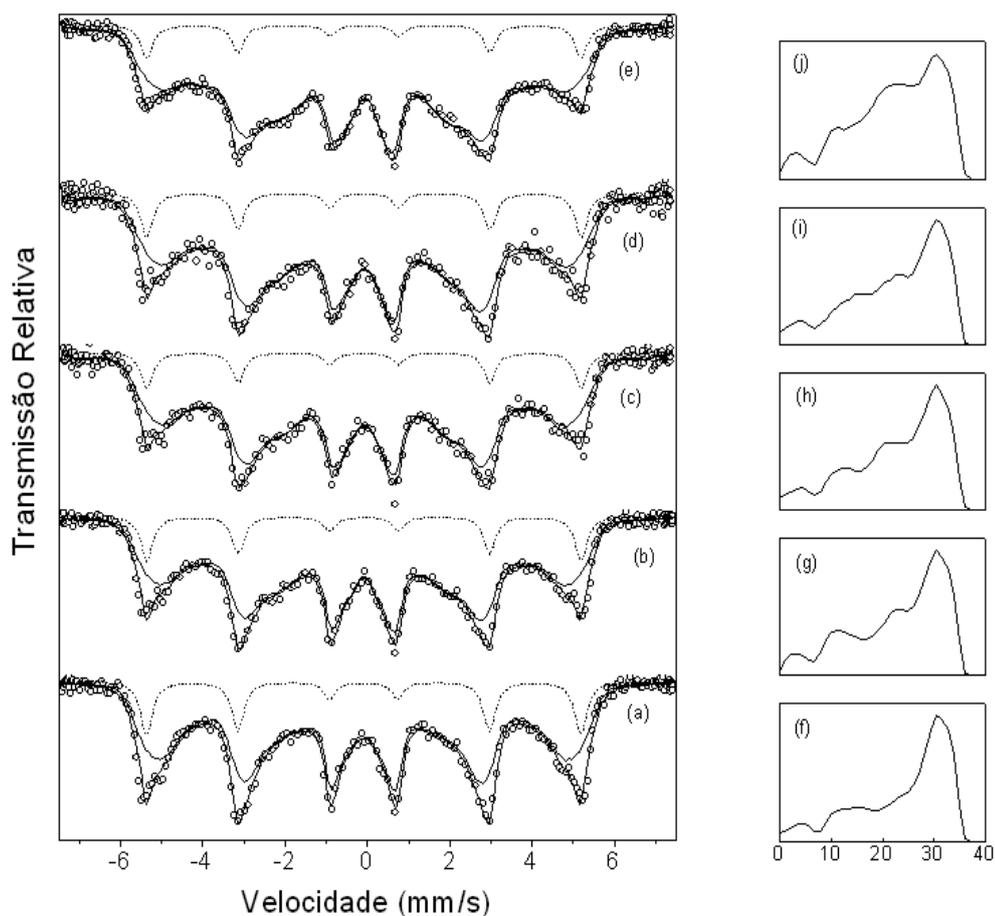


Figura 6.40- Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 113 horas, (c) 200 horas, (d) 230 horas, (e) 270 horas e suas respectivas curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (f-j).

O comportamento das frações relativas às regiões I, II e III, obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$, é mostrado na Figura 6.41. Primeiramente, é possível observar que à medida que o tempo de moagem aumenta a fração da região I (α -Fe) segue diminuindo gradualmente, enquanto que a fração da região III (contribuição de contorno de grão) tende a aumentar até 200 horas de moagem. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que os grãos da fase α -Fe estão diminuindo de tamanho, conseqüentemente gerando cada vez mais contribuições de contornos de grãos. Por outro lado, só é observada mudança significativa para as frações das regiões I, II quando a moagem atinge tempos iguais e superiores a 230 horas (vide Figura 6.41) sugerindo que os nanocristais de α -Fe (região I) estão dando origem a fase amorfa da matriz (região II).

Tabela 6.17 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ (série I). Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de Moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
50	4	0,05
	13	0,06
	24	0,03
	30	0,03
113	2	0,06
	11	0,05
	23	0,03
	30	0,02
200	3	0,10
	12	0,08
	23	0,05
	30	0,03
230	3	0,06
	14	0,07
	22	0,10
	30	0,03
270	3	0,11
	11	0,07
	21	0,06
	30	0,03

Para essa liga a obtenção da fase amorfa única, para este intervalo de tempo de moagem, não foi alcançada, mas a fração amorfa atingiu ~70% das fases com Fe. Por outro lado, vale ressaltar que a não amorfização total desse material se deve ou a mudança da massa de moagem e conseqüentemente necessitando de um maior tempo de moagem e/ou devido ao fato de que a substituição do elemento refratário V exerceu influência na sua estabilização da fase amorfa da matriz.

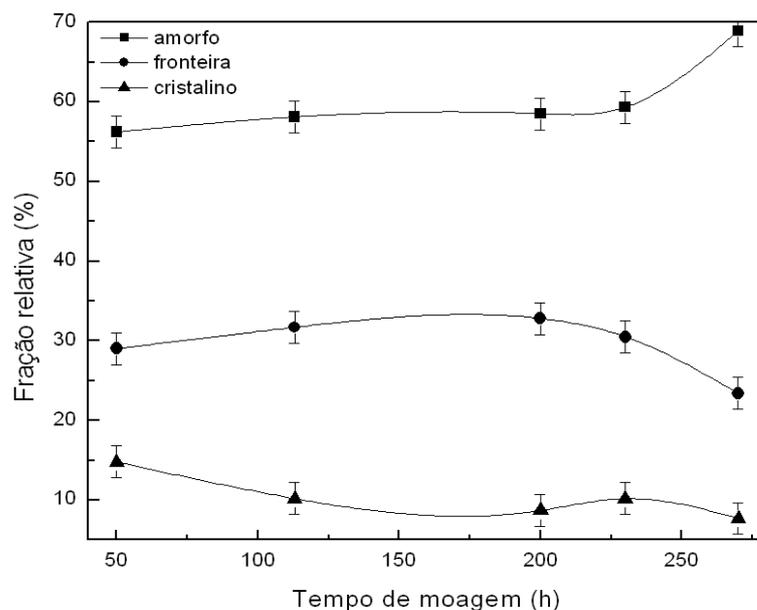


Figura 6.41 - Gráfico do comportamento das frações relativas, obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer, das regiões I (α -Fe), região II (amorfa da matriz) e região III (contorno de grão) em função do tempo de moagem para a liga $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$.

Na Figura 6.42 é apresentado o espectro Mössbauer da amostra aquecida a uma taxa de 20 K/min até o final do segundo pico exotérmico observado no DSC. Claramente, a amostra sofreu uma transformação com crescimento da fração da fase α -Fe(Zr) (34%). Por outro lado, a curva de DCMH sugere que a fase amorfa da matriz sofreu grandes modificações.

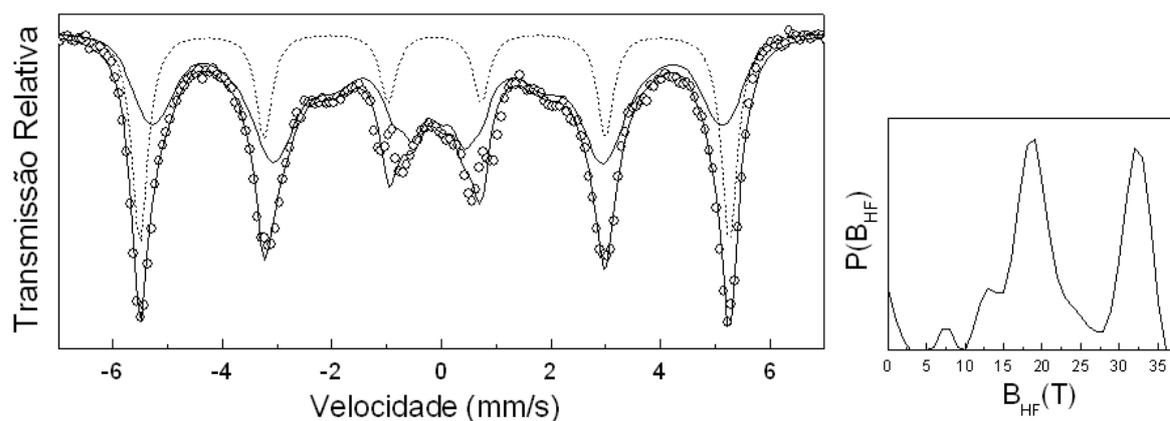


Figura 6.42 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_7V_2Cu_1B_6$ (série I) moída por 270 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de 950 K e sua respectiva distribuição de campos magnéticos hiperfinos, obtida dos ajustes do espectro.

6.2.2.2 Série I - $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$

6.2.2.2.1 Calorimetria exploratória diferencial

A curva de DSC, obtida com taxa de 20 K/min, para a liga da série I $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$ sintetizada mecanicamente por 150 horas é apresentada na Figura 6.43.

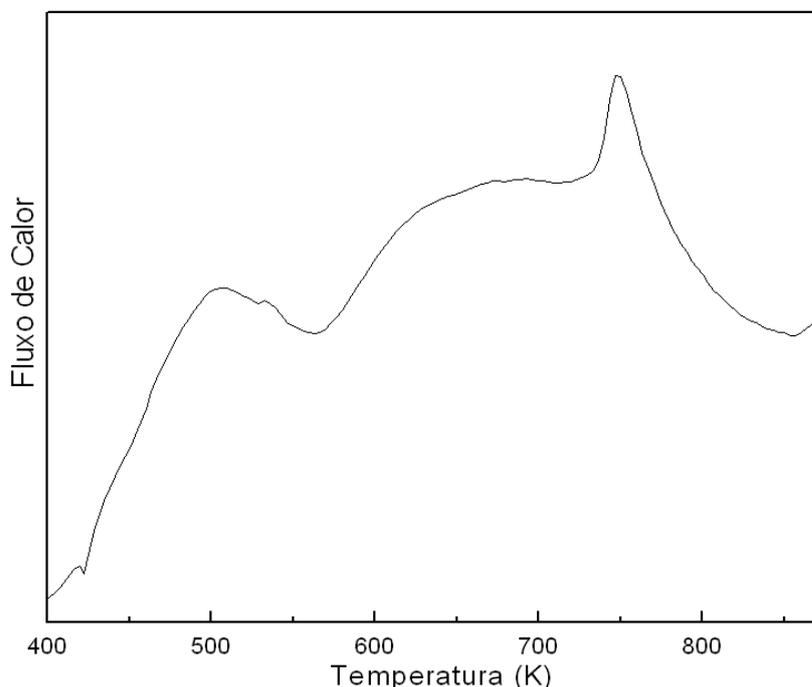


Figura 6.43 - Curva de DSC, realizada a uma taxa de 20 K/min, para a amostra da série I $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 150 horas.

Essa curva tem nitidamente, pelo menos, dois picos exotérmicos definidos. O primeiro, com temperatura por volta de 506 K, é atribuído ao processo de relaxação estrutural, como já demonstrado para as outras ligas das séries I e II, (a base de Zr e Nb) já estudadas. O segundo pico situado em torno de 750 K está relacionado ao processo de cristalização da matriz amorfa. Usando o modelo de Ozawa foram encontrados os seguintes valores de energias de ativações: 81 kJ/mol para o processo de relaxação estrutural e 145 kJ/mol para o estágio de cristalização da amostra. Um “pico” bastante alargado, em torno de 675 K, similar ao encontrado na liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_6\text{V}_2\text{Cu}_1\text{B}_6$, pode estar relacionado com cristalizações primárias dentro da fase amorfa.

6.2.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das amostras $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2$ e $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2)_{99}\text{Cu}_1$ moídas por 75 horas e 100 horas, respectivamente, são mostrados na Figura 6.44. Como já evidenciado anteriormente, para essa composição de Fe, as ligas tipo Nanoperm estão ordenadas magneticamente à temperatura do ambiente, ou seja, apresentam seis linhas de absorção para os espectros Mössbauer. Devido à evidência nítida de linhas de absorção mais definidas relacionadas à fase α -Fe, esses espectros Mössbauer foram ajustados usando somente uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos, já que suas linhas de absorção são bastante alargadas e sugerem uma desordem química e/ou topológica em torno dos átomos de Fe. Conseqüentemente, esses espectros são significativamente diferentes daqueles respectivos espectros das ligas $\text{Fe}_{90}\text{M}_{10}$ e $(\text{Fe}_{90}\text{M}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ (M=Zr ou Nb) anteriormente discutidos, pois nos últimos era evidente a presença da fase nanocristalina da fase α -Fe (vide, por exemplo, Figura 6.28).

Em geral, as curvas de DCMH (Figura 6.44) são, então, devidas somente à parte desordenada química e topologicamente da liga $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2)_{99}\text{Cu}_1$. Mais uma vez, é possível dividir as curvas de DCMH em duas regiões refletindo as desordens químicas e/ou topológicas ricas em Zr e Nb ($B_{\text{HF}} \leq 20$ T) daquela região rica em Fe e Cu ($20 \text{ T} \leq B_{\text{HF}} \leq 35$ T). Cabe novamente ressaltar o papel importante da adição do Cu na formação da fase desordenada, ou seja, a curva de DCMH para a liga com Cu é mais estreita e simétrica do que aquela da liga $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2$. Além disso, a região rica em Zr e Nb ($B_{\text{HF}} \leq 20$ T) tem maior fração na liga $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2$ [32 % para a liga $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2$ contra 22% ($(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2)_{99}\text{Cu}_1$)]. Portanto, esses resultados indicam que a liga $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_8\text{Nb}_2)_{99}\text{Cu}_1$ moída por 100 horas tem uma configuração atômica intermediária entre as ligas FeZrCu e FeNbCu, já que na liga FeZrCu a região de rica em Zr da DCMH era bastante significativa, enquanto que na liga FeNbCu a região rica em Fe da DCMH era quem dominava (Figura 6.32).

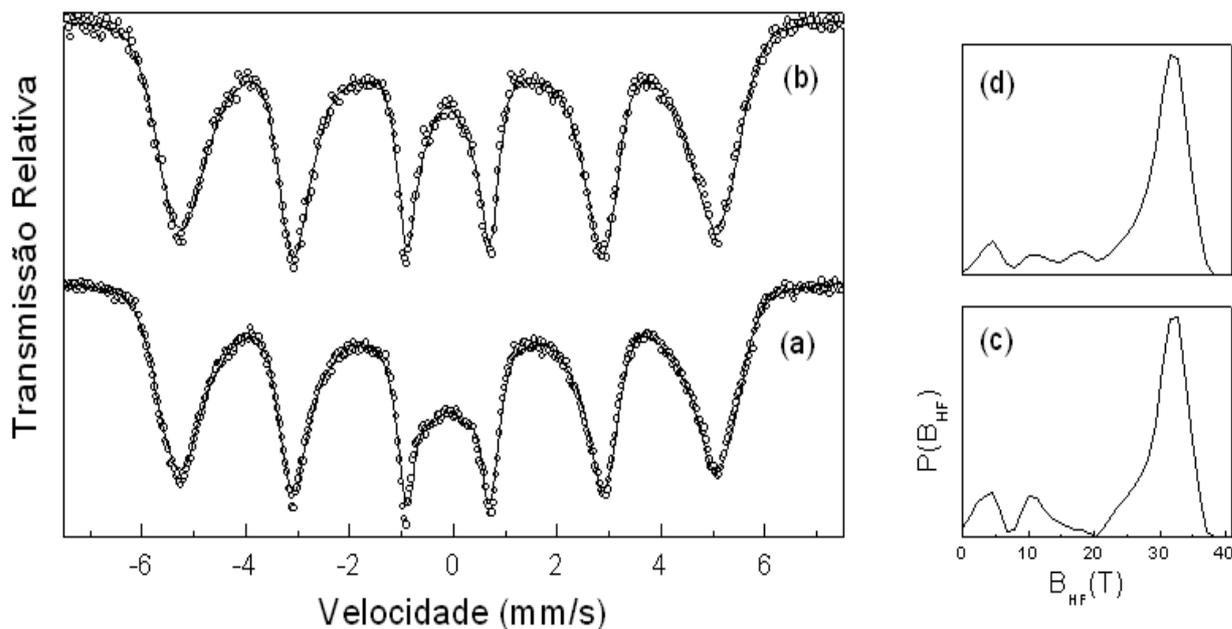


Figura 6.44 -Espectros Mössbauer, obtidos à temperatura ambiente, para as amostras $Fe_{90}Zr_8Nb_2$ moída por 75 horas (a) e $Fe_{89}Zr_8Nb_2Cu_1$ moída por 100 horas (b) e suas respectivas curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (c-d).

Portanto, é possível inferir que existe uma maior tendência de substituição de átomos de Fe por aqueles de Nb do que de Fe por Zr, durante o processo de moagem da liga FeMCu ($M = Zr$ ou Nb), talvez devido aos aumento dos raios atômicos do Nb para o Zr. Adicionalmente, como os raios atômicos de Fe e do elemento M são significativamente diferentes (maior para o elemento M) a liga tem uma grande desordem química e topológica, ou seja, mesmo que haja fase nanocristalinas do tipo α -Fe, aparentemente a região de contorno de grão (fase amorfa) é dominante nesse material.

Como conhecido da literatura, o papel do B nas ligas tipo Nanoperm, Finemet e Hytperm [McHenry e cols., 2003] é ampliar a desordem química e topológica das ligas, ou seja, sua adição favorece o estado amorfo em ligas ricas em Fe. Dessa forma, foi aumentada a concentração de B na amostra $Fe_{84}Zr_9Cu_1B_6$ para tentar compensar a substituição dos átomos de Zr. Porém, foi verificado que não houve o resultado desejado com esse aumento da concentração de B.

Os espectros da amostra $Fe_{80}Zr_7Nb_2Cu_1B_{10}$ moída por diferentes intervalos de tempo são apresentados na Figura 6.45 e os parâmetros hiperfinos estão sumarizados nas Tabelas 6.18 e 6.19.

Todos os espectros apresentam linhas de absorção alargadas e foram ajustados através de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos e o sexteto da fase α -Fe. Claramente, a fração da região II ($B_{\text{HF}} < 25$ T) é significativa na amostra moída por 150 horas. Além disso, a região II tem contribuições de fases amorfas distintas, ou seja, amorfa rica em Zr e Nb [região II(b)] e amorfa rica em Fe [região II(a)]. No apêndice A, encontram-se os resultados para a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$.

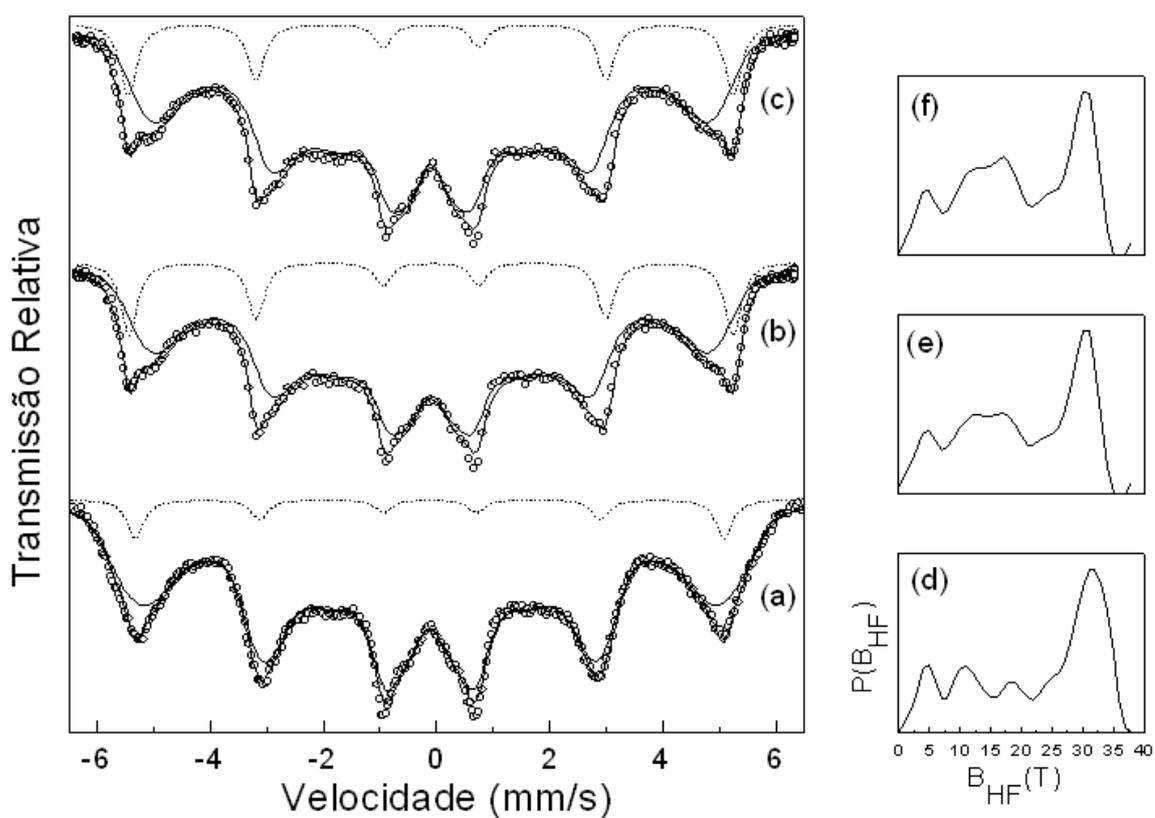


Figura 6.45 - Espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente da liga $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_7\text{Nb}_2\text{Cu}_1\text{B}_{10}$ moída por diferentes intervalos de tempo (a) 50 horas, (b) 115 horas, (c) 150 horas e suas respectivas curvas de distribuições de campos magnéticos hiperfinos (d-f).

Tabela 6.18 - Parâmetros hiperfinos dos sextetos obtidos dos ajustes dos espectros Mössbauer da amostra $Fe_{80}Zr_7Nb_2Cu_1B_{10}$. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de moagem (h)	B_{Hf} (T)	DI (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
50	32	0,0	0,35	5
115	33	0,02	0,35	12
150	33	0,02	0,35	11

Tabela 6.19 - Valores dos principais picos da distribuição de campos hiperfinos para a amostra $Fe_{80}Zr_7Nb_2Cu_1B_{10}$. Mostram-se os valores de DI com relação ao α -Fe à temperatura ambiente.

Tempo de Moagem (h)	B_{HF} (T)	DI (mm/s)
50	5	0,0
	11	0,0
	19	0,0
	32	0,0
115	5	0,01
	12	0,01
	18	0,02
	31	0,02
150	4	0,02
	12	0,02
	17	0,02
	30	0,02

CAPÍTULO 7

Conclusão

Através da mecanossíntese foi possível produzir nanoestruturas de α -Fe(M), com grãos cristalinos entre 8-10 nm, dispersas em matrizes tipo FeMCuB (M = Zr, Nb e V) por meio de dois procedimentos distintos (Série I – mistura seqüencial dos pós-elementares e Série II mistura total). Os nanogrãos de α -Fe(M) foram ativados com tratamentos térmicos dos estados amorfos mecanicamente preparados (Série I) ou diretamente pelo processo de mecanossíntese (Série II).

A fração relativa de cada fase (nanogrãos de α -Fe(M) ou matriz amorfa) do material nanocristalino é fortemente dependente do procedimento de moagem (Série I ou Série II) e do elemento refratário utilizado. Na Tabela 7.1 são apresentadas as frações relativas das fases amorfas obtidas após 200 h de moagem. Na Série I foi observada preponderantemente uma maior quantidade do material no estado amorfo e a fração máxima da fase amorfa foi alcançada com a utilização do Zr como elemento refratário, com 91% do volume total da amostra.

Por outro lado, as fases nanocristalinas foram facilmente ativadas através da mistura total dos pós-elementares (Série II), independente do elemento refratário utilizado. Cabe também ressaltar que os materiais nanocristalinos, preparados nesta tese, apresentam propriedades hiperfinas semelhantes às daquelas dos respectivos estados nanocristalinos produzidos por *melt-spinning*. Todavia, os seus valores de temperaturas de cristalização são, em geral, menores que os valores encontrados para ligas produzidas por *melt-spinning* (vide Tabela 7.2).

Tabela 7.20 – Fração relativa da fase amorfa ativada mecanicamente nos procedimentos da Série I e da Série II para todas as amostras FeMCuB moídas durante 200 h.

	Amostra	Fração relativa da fase amorfa (%)
Série I	Fe ₈₄ Zr ₉ Cu ₁ B ₆	91
	Fe ₈₄ Nb ₉ Cu ₁ B ₆	40
	Fe ₈₄ Zr ₇ V ₂ Cu ₁ B ₆	56
	Fe ₈₄ Zr ₇ Nb ₂ Cu ₁ B ₆	54
Série II	Fe ₈₄ Zr ₉ Cu ₁ B ₆	21
	Fe ₈₄ Nb ₉ Cu ₁ B ₆	40
	Fe ₈₄ Zr _{4,5} Nb _{4,5} Cu ₁ B ₆	39

Tabela 7.2 – Valores das temperaturas de relaxação estrutural da fase amorfa da matriz e dos estágios de cristalização das amostras (Série I e Série II) preparadas por mecanossíntese e suas respectivas energias de ativação. M.S. refere-se aos dados da literatura de amostra preparada por melt-spinning [McHenry, 2003].

	Amostra	Relaxação		1º estágio		2º estágio		Tempo total (h)
		T _R (K)	E _a (kJ/mol)	T _{x1} (K)	E _a (kJ/mol)	T _{x2} (K)	E _a (kJ/mol)	
Série I	Fe ₈₄ Zr ₉ Cu ₁ B ₆	500	96	700	162	875	267	355
	Fe ₈₄ Nb ₉ Cu ₁ B ₆	490	56	---	---	636	105	310
	Fe ₈₄ Zr ₇ V ₂ Cu ₁ B ₆	514	146	670	111	848	330	445
	Fe ₈₄ Zr ₇ Nb ₂ Cu ₁ B ₆	506	81	---	---	750	145	325
Série II	Fe ₈₄ Zr ₉ Cu ₁ B ₆	485	31	---	---	736	140	300
	Fe ₈₄ Nb ₉ Cu ₁ B ₆	---	---	786	38	903	114	220
	Fe ₈₄ Zr _{4,5} Nb _{4,5} Cu ₁ B ₆	510	98	736	55	939	---	200
M.S	Fe ₈₈ Zr ₇ B ₄ Cu ₁	---	---	783	270	983	328	

As microestruturas das fases amorfas e nanocristalinas foram investigadas por meio da espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe , basicamente com medidas realizadas à temperatura ambiente. Pelo menos, três regiões distintas do material foram observadas: (i) uma devido aos átomos de Fe nos caroços (núcleos) dos nanogrãos de $\alpha\text{-Fe(M)}$, (ii) outra devido aos átomos de Fe nas superfícies dos nanogrãos de $\alpha\text{-Fe(M)}$ e (iii) a última dos átomos de Fe na região amorfa da matriz. Na região da matriz amorfa foi ainda possível, em alguns casos, distinguir entre fases ricas e pobres em Fe. Especificamente, a região amorfa do material moído é caracterizada por uma componente no espectro Mössbauer com campos magnéticos hiperfinos (B_{HF}) da ordem de 20 T. Quanto mais simétrica for à distribuição de campos magnéticos hiperfinos e mais centrado estiver o pico em torno de 20 T, mais homogênea topológica e quimicamente é o estado amorfo do material produzido pela moagem, como no caso da liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 180 h (Série I). Vale ainda frisar que a obtenção da fase amorfa se dá com o mecanismo de substituição seqüencial dos átomos de Fe por Zr, Cu e/ou B. O papel dos átomos de Cu foi basicamente de homogeneização/dispersão dos átomos de Zr nas regiões desordenadas (contornos de grãos) durante o processo de moagem. Por outro lado, os átomos de B foram determinantes na amorfização do material produzido por moagem. Nestas condições, a liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ recém moída (91 % do material no estado amorfo) tem propriedades magnéticas e hiperfinas semelhantes às aquelas encontradas na respectiva liga amorfa preparada por *melt-spinning*.

Cabe ainda dizer que o tempo de moagem e a adição de boro (para as ligas preparadas por mistura seqüencia) também exercem fundamental influência na formação das microestruturas dos materiais moídos. Ainda com relação à microestrutura das fases precursoras (FeMCu) cabe dizer que: como os raios

atômicos de Fe e dos elementos M (Zr, Nb ou V) são significativamente diferentes (maior para o elemento M), as ligas nanocristalinas produzidas neste trabalho exibem grande contribuição dos átomos de Fe nos contornos dos nanogrãos com desordem química e topológica.

Com o estudo da cinética de cristalização das fases amorfas das ligas tipo FeMCuB (tipo Nanoperm), de um modo geral, foi verificado que tanto as energias de ativação quanto os respectivos picos de temperaturas das curvas de calorimetria exploratória diferencial foram inferiores aos da liga FeZrCuB, com composição química similar, produzida por *melt-spinnig* (Tabela 7.2). As reduções nos valores das energias de ativação e nas temperaturas de cristalizações foram então atribuídas primeiramente ao grande número de defeitos induzidos pelo método de preparação de nossas amostras (mecanossíntese). Além disso, utilizando o modelo JMA, foi verificado que o mecanismo de cristalização da fase α -Fe(Zr) para a liga Fe₈₄Zr₉Cu₁B₆ (Série I) é controlado pela difusão com uma taxa de nucleação próxima de zero. Fato também interessante foi que o valor da temperatura associado ao processo de relaxação é praticamente independente do procedimento (Série I ou Série II) e do elemento refratário utilizado, ou seja, com valor em torno de $(50 \pm 1) \cdot 10^3$ K (Tabela 7.2).

REFERÊNCIAS

- Ascroft, N. W.; Mermim N. D. **Solid State Physics**, Saunders College Publishing, 1976.

- Blázquez, J. S. e cols. Effects of the heating rate in the microstructure and the thermal stability of Fe-Co-Nb-B-(Cu) nanocrystalline alloys, **Journal of Alloys and Compounds**, 397, 173 – 178, 2005.

- Blázquez, J. S.; Conde, A.; Greneche, J. M.; Mössbauer studies of FeCoNbCuB hitperm – type alloys, **Applied Physics Letters**, 81, 1612 – 1614, 2002.

- Biasi, R.S. de. e cols. Crystallization of the metallic glass metglas 2605S-3A: comparative study between ferromagnetic resonance and electrical resistivity measurements. **Materials Research Bulletin**, v. 34, p.1845 – 1849, 1999.

- Biondo, A. e cols. The effects of high-energy milling on GdFe₂. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 176 (2-3), 272 – 278, 1997.

- Brand R. A., Normos Programs, **Laboratorium Für AngewandtePhysik, Universitat Düisburg**, Alemanha, 1992.

- Brophy J. H.; Rose R. M.; Wulf J. **Ciências dos Materiais: Propriedades dinâmicas**, Livros técnicos e científicos, vol. 2, Rio de Janeiro, 1972.

- Ciurzyńska, W. H. e cols. Mössbauer studies and some magnetic properties of amorphous and nanocrystalline Fe_{87-x}Zr₇B₆Cu_x alloys, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 208, 61 – 68, 2000.

- Dahlgren, M. e cols. Magnetic properties of Fe₈₆Zr₇Cu₁B₆ at elevated temperatures, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 160, 247 – 248, 1996.

- Friedrich, J.; Herr, U.; Samwer, K.; Early stages of mechanical crystallization of amorphous FeZrBCu soft magnetic material, **Journal of Applied Physics**, 87 (5), 2464 – 2468, 2000.

- Garcia Tello, P. e cols. Compositional dependence of effective magnetic anisotropy in nanocrystalline Fe-Zr-B- (Cu) alloys, **Journal of Applied Physics**, 83 (11), 1998.

- Greenwood N. M.; Gibb T.C. **Mössbauer Spectroscopy**, Barnes and Noble Inc 1971.

- Greneche, J. M.; Ślawska – Waniewska, A. About the interfacial zone in nanocrystalline alloys, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 215 – 216, 264 – 267, 2000.

- Heines P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems**, Blackie Academic & Professional, 1st ed. 1995.

- Guinier A., **X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfects Crystals, and Amorphous Bodies**, Dover Publications inc. 1994.

- Goldanskii V. I., **Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy** , Academic Press, 1968.

- Kemény, T. e cols. Superparamagnetic behavior of Fe₈₀B₁₂Zr₇Cu₁ alloys with different fractions of primary nanocrystalline phase, **Materials Science & Engineering A**, A 375 – 377, 219 – 222, 2004.

- Kopcewics, M.; Grabias, A.; Williamson, D. L. Magnetism and nanostructure of Fe_{93-x-y}Zr₇B_xCu_y alloys, **Journal of Applied Physics**, 82 (4), 1747 – 1758, 1997.

- Long, G. J.; Grandjean, F., **Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science**, 1, 240 – 300, Plenum Press, New York, USA, 1993.

- Larica, C.; Passamani, E.C.; Nunes, E.; D'Orlando, M.T.; Alves, K.M.B.; Baggio-Saitovitch, E., Magnetic properties of amorphous YFe₂ obtained by milling, **Journal of Alloys and Compounds**, 274 (1), 23-28, 2000.

- Larica, C. e cols. Magnetic properties of amorphous YFe₂ obtained by milling, **Journal of Alloys and Compounds**, 274 (1-2), 23-28, 1998.

- Lai, Z.H. et al. Nanocrystallization of amorphous Fe-Si-B alloys using high current density electropulsing. **Materials Science and Engineering**. A287, 238-247, 2000.

- Málek J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials. **Thermochimica Acta**, 355, p.239-253, 2000.

- Málek J. The applicability of Johnson – Mehl – Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses. **Thermochimica Acta**, 267, 61-73, 1995

- Makino, A .*et al.* Nanocrystalline soft magnetic Fe – M – B (M = Zr, Hf, Nb) alloys and their applications, **Materials Science Engineering A**, A226 – 228, 594 – 602, 1997.

- McHenry, M. E. e cols. Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, **Progress in Materials Science**, 44, 291 – 433, 1999.

- McHenry, M. E. e cols. The kinetics of nanocrystallization and microstructural observation in FINEMET, NANOPERM and HITPERM nanocomposite magnetic materials, **Scripta Materialia**, 48, 881 – 887, 2003.

- Miglierini, M. e cols. Structure, hyperfine interactions, and magnetic behavior of amorphous and nanocrystalline Fe₈₀M₇B₁₂Cu₁ (M = Mo, Nb, Ti) alloys, **Journal of Applied Physics**, 85 (2), 1014 – 1025, 1999.

- Miglierini, M. e cols. Hyperfine field distributions of nanocrystalline alloys, **Scripta Materialia**, 44, 1353 – 1357, 2001.

- Miranda, H. e cols. Crystallization kinetics of $\text{Fe}_{79}\text{Si}_8\text{B}_{13}$ metallic glass. **Materials Letters**, 4, 226 – 228, 1986

- Moorjani K. e Coey J.M.D. **Methods and Phenomena 6 – Magnetic Glasses**, Elsevier Amsterdam, 1984.

- Monteiro D.W.L, Dissertação de Mestrado – Preparação por moagem e análise magnética e estrutural de ligas metaestáveis, $\text{Fe}_x\text{Cu}_{1-x}$, UFES, 1997.

- Nascimento, V.P. e cols. Structural and magnetic studies of nanocrystalline $(\text{Fe}_2\text{Co})_{30}\text{Cu}_{70}$ alloys, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 226-230, 1493-1495, 2001.

- Nunes, E. e cols. Crystallization kinetics of the $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ amorphous alloy. **Physica B**, 2002.

- Olszewski, J. e cols. Transformation from amorphous to nanocrystalline state in $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8-x}\text{Nb}_x\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ ($x = 0,1$) alloys, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 241, 381 – 389, 2002.

- Olszewski, J. e cols. Nanocrystalline and magnetic properties of $\text{Fe}_{85,4}\text{Zr}_{6,8-x}\text{M}_x\text{B}_{6,8}\text{Cu}_1$ ($x = 0$ or 1 ; $M = \text{Nb}$, Nd or Mo) alloys, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 272 – 276, 1433 – 1435, 2004.

- Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of Chemical Society of Japan**, 38(11), p.1881,1965.

- Passamani, E.C. e cols. Some magnetic properties of ball milled Fe_2Sc amorphous alloy, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 140-144(3), 2197-2198, 1995.

- Passamani, E.C. e cols. Magnetic and magnetotransport properties of nanocrystalline $(\text{Fe}_2\text{B})_{0.20}\text{X}_{0.80}$ ($\text{X}=\text{Ag}$ or Cu) alloys prepared by mechanical alloying **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 247 (2), 191-199, 2002.

- Ranganathan S.; Heimendahl M. Von. The tree activation energies with isothermal transformations: Applications to metallic glasses. **Journal of Materials Science**, 16, 2401-2404, 1981.

- Rodriguez, V.A.P e cols. Influence of milling container internal geometry on the mechanical alloying process of the $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ system. **Materials Science and Engineering: A**, 429 (1-2), 261 – 265, 2006.

- Santos D.S. dos.; Santos D.R. dos. Crystallization kinetics of Fe-B-Si metallic glasses, **Journal of Non-Crystalline Solid**, 304, 56-63, 2002.

- Shih J. C. e cols. Grain growth process of two-phase nanocrystalline soft magnetic materials, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 304, e693 – e696, 2006.

- Ślawska-Waniewska, A.; Greneche, J. M. Magnetic interfaces in Fe-based nanocrystalline alloys determined by Mössbauer spectroscopy, **Physical Review B**, 56 (14), R8491 – R8494, 1997.

- Ślawska-Waniewska, A.; Żuberek, R., Magnetic properties of $\text{FeZrB}(\text{Cu})$ amorphous; the effect of boron content, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 160, 253 – 254, 1996.

- Škorvánek, I.; Kováč, J.; Magnetocaloric behaviour in amorphous and nanocrystalline FeNbB soft magnetic alloys, **Czechoslovak Journal of Physics**, 54 (D), D189 – D192, 2004.

- Suñol J.J. e cols. Thermal and structural characterization of Fe-Nb-B alloys prepared by mechanical alloying, **Materials Science & Engineering A**, 375 377, 874-880, 2004.

- Suryanarayana, C.; Mechanical alloying and milling, **Progress in Materials Science**, 46, 1 – 184, 2001.

- Suzuki, K. e cols. Soft magnetic properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M= transition metal) alloys with high saturation magnetization, **Journal of Applied Physics**, 70 (10) 6232 – 6237, 1991.

- Tagarro, J. R.; Passamani, E. C.; Larica, C.; Fernandes A. A. R.; Thermal studies and magnetic properties of mechanical alloyed Fe₂B, **Journal of Physics: Condensed Matter**, 14, 1975 – 1983, 2002.

- Teixeira, A.A. Dissertação de mestrado: Fusão e solidificação de Pb e Zn nanoestruturados processados mecanicamente, UFES, 2005.

- Trujillo, M.P. et al. Crystallization kinetics study of Fe-B-Si metallic glasses in the theoretical frame of the JMA model. **Materials Letters**, 24, 287-290, 1995.

- Varga, L. K. e cols. The role of nucleating element additives in the crystallization and soft magnetic properties of Fe-Zr-B based amorphous alloys, **Materials Science & Engineering A**, A226 – 228, 740 – 744, 1997

- Walter, J.L. et al. A microstructural study of the crystallization of the amorphous alloy Ni₄₀Fe₄₀P₁₄B₆, **Metallurgical Transactions A**, 8A, p.1141-1148, 1977.

- Xia, S.K. e cols. The effect of mechanical milling on the structure and magnetic properties of Fe₂Sc Laves phase, **Journal of Alloys and Compounds**, 242 (1-2), 85 – 89, 1996.

- Zhang, Y. e cols. APFIM studies of nanocrystalline microstructural evolution in Fe-Zr-B (-Cu) amorphous alloys, **Materials Science & Engineering A**, A217/218, 407 – 413, 1996.

- Zhang, J. e cols. Crystallization of a mechanically alloyed amorphous Fe₈₀Zr₉B₁₁Cu₁, **Journal of Applied Physics**, 79 (8), 5473 – 5475.

APÊNDICE A

Liga $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$ produzida pela mistura seqüencial dos pós - elementares

A.1 - Difração de raios – X

Na Figura A.1 é apresentado o difratograma de raios-X da liga da série II $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas. Novamente, é observada a presença de três picos de Bragg alargados, com posições angulares referentes ao α -Fe. Também é observada a “assimetria” no pico principal, indicando a presença das fases amorfas e nanocrystalinas, como discutido nessa tese.

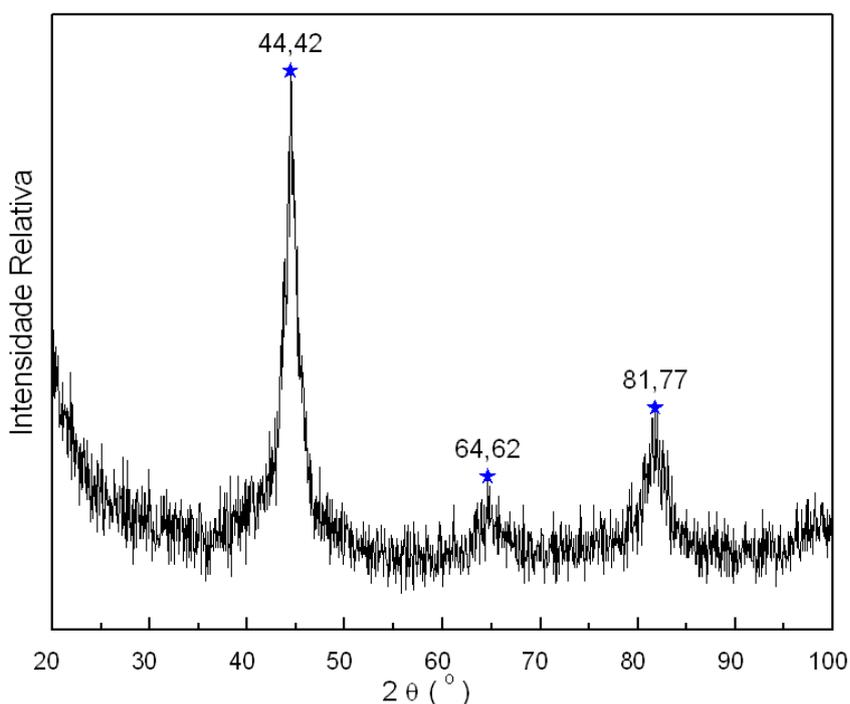


Figura A.1–Difratograma de raio-X da amostra produzida pela rota II (série II) $\text{FeNb}_{4,5}\text{Zr}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$ moída por 300 horas.

A.2 Calorimetria exploratória diferencial

A curva de DSC, obtida com 20 K/min, para a liga $\text{Fe}_{4,5}\text{Zr}_{4,5}\text{Nb}_{4,5}\text{Cu}_1\text{B}_6$ é mostrada na Figura A.2. A curva de DSC da 1ª varredura possui nitidamente três picos exotérmicos principais irreversíveis se comparados com as curvas das 2ª. e 3ª varreduras. O primeiro pico, em torno de 510 K, é de novo associado ao processo de relaxação estrutural, como já demonstrado nesse trabalho.

O segundo pico principal, situado em 736 K, e seus satélites em 653 K e 776 K, estão associados às cristalizações primárias da matriz amorfa nas fases α -Fe(Zr) e α -Fe(Nb). O terceiro pico, situado em 939 K, é associado ao segundo estágio de cristalização da matriz amorfa residual. Nas 2ª e 3ª varreduras, é visível picos em 776 K, que está correlacionado com cristalizações incompletas do material ou com processos de recristalização dos grãos das fases estáveis formadas após a primeira varredura.

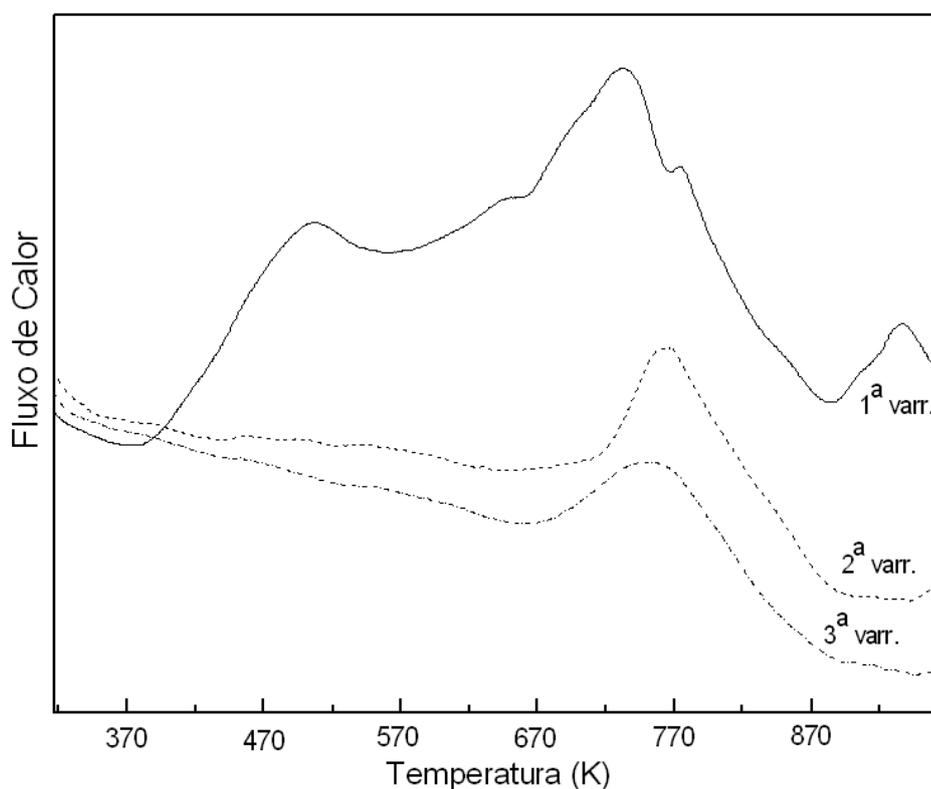


Figura A.2 – Curvas de DSC realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 K/min, para a liga $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$ moída por 300 horas.

De um modo geral é factível dizer que a matriz amorfa da liga $Fe_{4,5}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$ produzida pela rota II (série II) tem duas fases amorfas distintas, similarmente ao efeito observado para as ligas $Fe_{4,5}Zr_8M_2Cu_1B_6$ ($M=Nb$ ou V) produzidas na série I. Conseqüentemente, a substituição de Zr ou por Nb ou por V causa mudanças na configuração atômica da fase amorfa da matriz, ou seja, a substituição parcial do refratário causa formação de duas fases amorfas ricas em Zr e em Nb.

Novamente, usando o método de Ozawa, as energias de ativação desses processos são 98 kJ/mol para o processo de relaxação estrutural e 55 kJ/mol, para o processo de cristalização ($T_{x1} \sim 736$ K).

A.3 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros da liga $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$ moída para diversos intervalos de tempo são apresentados na Figura A.3.

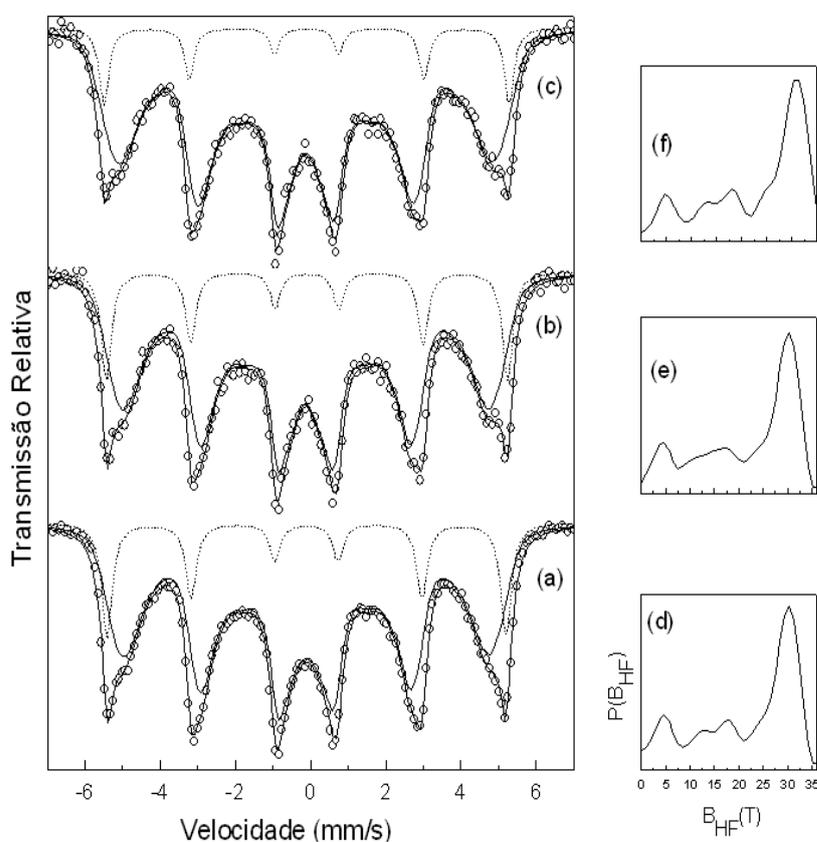


Figura A.3 - Espectros Mössbauer retirados à temperatura ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$ (série II) moída por diferentes intervalos de tempo (a) 75 horas, (b) 150 horas e (c) 200 horas e suas respectivas curvas de distribuição de campos magnéticas hiperfinas (d-f).

Todos os espectros apresentam seis linhas de absorção alargadas e para o ajuste foi utilizado uma distribuição de campos hiperfinos e um sexteto magnético, como em todos os casos das amostras preparadas na rota II (série II). As curvas de distribuição de campos magnéticos hiperfinos (Figura A.3 d-f) podem também ser

divididas e relacionadas com nas regiões I (α -Fe), II ($B_{HF} \leq 20$ T, amorfa da matriz) e III ($20 \text{ T} \leq B_{HF} \leq 35$ T, contorno de grãos), anteriormente definidas.

O comportamento das frações das componentes obtidas dos ajustes é mostrado na Figura A.4, possibilitando um melhor acompanhamento da evolução das frações relativas com relação ao tempo de moagem.

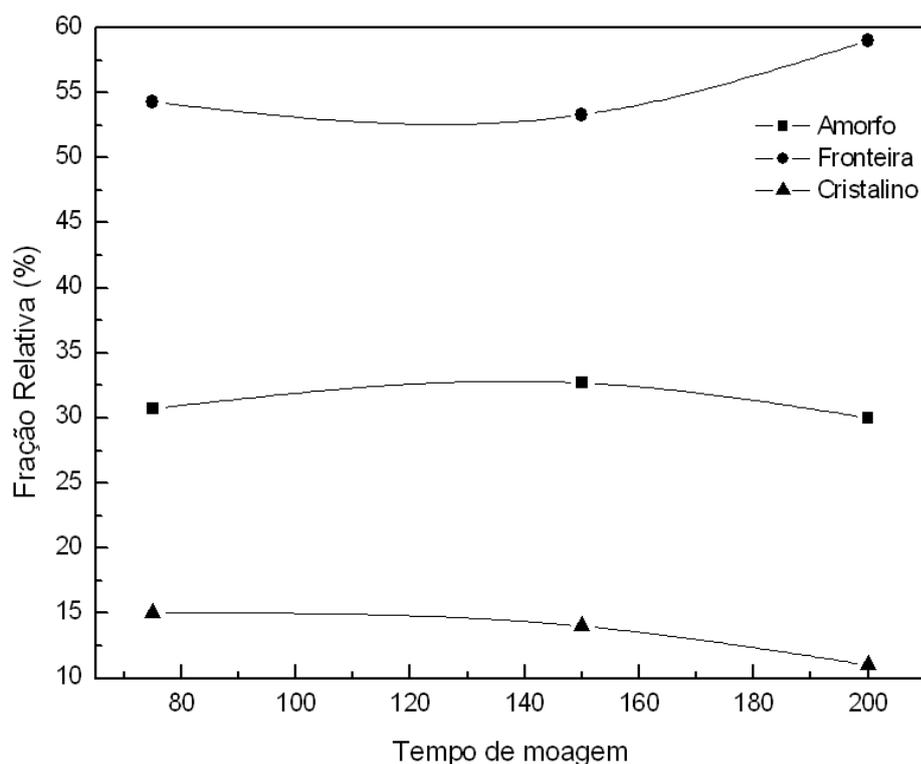


Figura A.4 - Gráfico da evolução da fração, obtidas dos ajustes dos espectros Mössbauer da liga $Fe_{84}Zr_{4,5}Nb_{4,5}Cu_1B_6$, das regiões I (α -Fe), II (amorfa da matriz) e III (amorfa dos contornos de grãos) em função do tempo de moagem.

Na Figura A.5 é apresentado o espectro Mössbauer da amostra aquecida a uma taxa de 20 K/min até o final do segundo pico exotérmico observado no DSC. Claramente, a amostra sofreu uma transformação com crescimento da fração da fase α -Fe(Zr) (34%). Por outro lado, a curva de DCMH sugere que a fase amorfa da matriz sofreu algumas modificações.

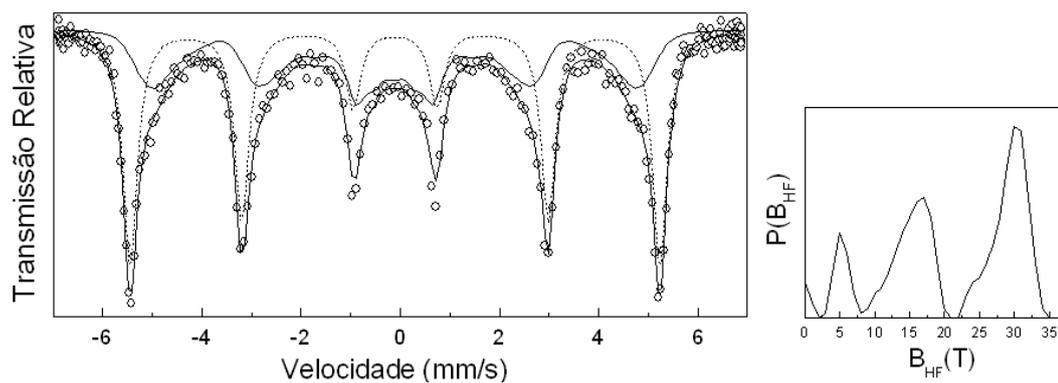


Figura A.5 - Espectro Mössbauer obtidos à temperatura do ambiente da amostra $Fe_{84}Zr_{4.5}Nb_{4.5}Cu_1B_6$ moída por 200 horas e aquecida a uma taxa de 20 K/min a uma temperatura de 950 K e sua respectiva distribuição de campos magnéticos hiperfinos, obtida dos ajustes do espectro.

APÊNDICE B

Artigo publicado

Nanostructured FeZrCuB alloys prepared by mechanosynthesis

R. D. Pereira, E. C. Passamani,^{a)} C. Larica, J. C. C. Freitas, and A. Y. Takeuchi
*Departamento de Física, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910, Vitória,
 Espírito Santo, Brazil*

(Received 31 January 2007; accepted 27 June 2007; published online 13 August 2007)

Nanostructured Fe₈₄Zr₉B₆Cu₁ alloys were prepared by the mechanosynthesis method, following two alternative routes. In the first procedure, the alloy was directly obtained from the milling of the powder mixture of all elemental components. The resulting alloy was partially nanocrystalline, with dispersion of nanograins in an amorphous matrix. In the second route, Cu and B elemental powders were progressively added to a previously milled Fe₉₀Zr₁₀ alloy. A nearly single amorphous phase was consequently obtained. The dispersion of nanograins was easily recovered in this case, after annealing the milled alloy. The hyperfine magnetic properties of the amorphous phase prepared by milling were comparable to those found in similar melt-spun alloys. The crystallization temperatures and activation energies, associated with the first and second crystallization stages, were found to be lower for the milled alloy when compared with the corresponding melt-spun alloy, an effect associated with the larger number of defects induced by the mechanosynthesis process. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2768009]

I. INTRODUCTION

Amorphous and nanocrystalline materials have attracted much attention in the past decades due to their promising application in magnetic devices that require magnetically soft materials.¹⁻⁴ More specifically, along the last two decades, magnetic and structural properties as well as the kinetics of the crystallization process of amorphous materials have been widely studied, concomitantly with the improvement of some experimental techniques used to produce ap-

propriate metastable phases.⁵

In 1989, a class of soft magnetic materials was introduced, named Nanoperm, with the generic composition Fe_{84-x}Zr_{9+x}B_{6+y}Cu_{1-y}.⁶ These materials, which are prepared by the melt-spinning method, have been mostly investigated in the amorphous state.¹ However, when the amorphous Nanoperm alloy is submitted to a controlled heat treatment, magnetic nanograins [bcc-Fe(Zr)] dispersed in a soft magnetic amorphous matrix can be achieved.^{1,7} Therefore, during the first crystallization stage, the amorphous material can be transformed into a nanocrystalline one. The nanocrystalline material has a portion formed by a crystalline phase, with coherence length in the nanometer-size range (restricted to the grain cores), and a phase associated with grain boundaries, which is considered to be in an atomically disordered state. To summarize, both amorphous and nanocrystalline materials contain a disordered phase with a presence of short-range order. Furthermore, the existence of the disordered phase in nanocrystalline materials plays an important role in their magnetic properties.⁵

Since the melt-spinning method only produces metallic ribbons, it would be important to develop alternative processes that could be scaled to technological applications. In this sense, mechanical alloying (MA) process (or simply

mechanosynthesis) has been widely used to prepare materials out of the equilibrium state and, in principle, this method can be used to produce magnetic glasses, such as the Fe_{84-x}Zr_{9+x}B_{6+y}Cu_{1-y} alloys. In fact, high energy milling has been shown to be a powerful method to prepare amorphous as well as nanocrystalline materials.^{8,9}

The milling process may start either from a blend of elemental powders with the appropriate composition or from a stoichiometric compound. The starting blended material can also involve chemical elements with positive heat of

mixing. However, the attainment of a single amorphous phase, starting from a multicomponent mixture, is rarely reported, and precipitation of nanocrystalline phases during the solid state reaction of the components is expected to occur.^{8,9} Therefore, it should be desirable to find a better way to produce either a single amorphous phase or a nanocrystalline phase, since the multiphase character drastically modifies the physical properties of the final product. In multicomponent alloys, it is important to consider the chemical affinity of the initial powder components during the MA process, in order to get a single amorphous or a mixture of amorphous and nanocrystalline phases.

Suitable characterization methods capable to detect both amorphous and nanocrystalline phases are also required to identify the different phases formed during the milling process. Mössbauer spectroscopy is a useful tool for elucidating the local environments as well as the magnetic structures of iron-based amorphous and/or nanocrystalline materials, since it can simultaneously measure the charge and the spin densities from the determination of the isomer shift (δ) and the magnetic hyperfine field (B_{hf}) associated with the ⁵⁷Fe nucleus, respectively.

In the present work, two different MA experimental procedures were applied to prepare amorphous and/or nanocrystalline FeZrBCu phases. The structural and magnetic properties as well as the crystallization kinetics were investigated by x-ray diffractometry (XRD), Mössbauer spectroscopy

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: edson@cce.ufes.br

(MS), and differential scanning calorimetry (DSC). The Fe local environments and the crystallization kinetics results obtained for the amorphous material produced by milling were compared to those obtained from the amorphous phase prepared by melt-spinning technique.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

Amorphous and/or nanocrystalline $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$ materials were prepared by MA method. The initial powder mixture was sealed in a hard steel vial under high purity argon atmosphere (5N5) to prevent powders oxidations. The set was clamped in commercial vibrating frame mill from Renard Tooling Technics. A massive cylinder, made of the same material as the vial and occupying 63% of total internal volume, was used as the milling tool. More details about the milling tools and the experimental procedures used to prepare the milled powders are described elsewhere.⁸ In order to prevent contamination from the milling tools, a small amount of a stoichiometric mixture of elemental powders was first milled to partially coat the internal vial as well as the milling tool surfaces. The excess of the premilled powder was removed from the vial, and new portions of the blended pure elemental powders, at the same composition, were added to the vial, keeping the solid cylinder (milling tool) and the sample mass ratio at about 40:1. In order to get either a nearly single amorphous phase or a mixture of amorphous and nanocrystalline phases, two different experimental procedures were investigated.

- *Series I.* A mixture of all elemental powders (Fe, Zr, Cu, B, all of purity better than or equal to 99.98%) at the specific composition was milled for 300 h.
- *Series II.* An alloy with the composition $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ was firstly prepared by milling Fe and Zr powders for 75 h. Then, the other elemental powder components were added one by one until it reached the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$ composition. The resulting mixture was finally milled for 180 h (355 h total milling time).

During the MA process, small quantities of the samples were removed and characterized in order to follow the evolution of the alloy formation. Finally, it should be pointed out that the reproducibility of the results presented here was checked by repeating the experimental procedure and no significant difference was observed.

Structural characterization of the milled powders was performed by XRD, with a Rigaku x-ray diffractometer operating with $\text{Cu K}\alpha$ radiation and using graphite as a monochromator of the diffracted x-ray beam. All XRD patterns were recorded at room temperature (RT). DSC was used to investigate the crystallization behavior of the milled materials. Heating rates of 10, 20, and 30 K/min were used in the temperature interval from RT up to 973 K, using a Shimadzu DSC-50 calorimeter. All DSC curves were recorded during the heating ramps. The Mössbauer spectroscopy, performed in transmission geometry using a 50 mCi $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ radioactive source, was used to study the local Fe environment for

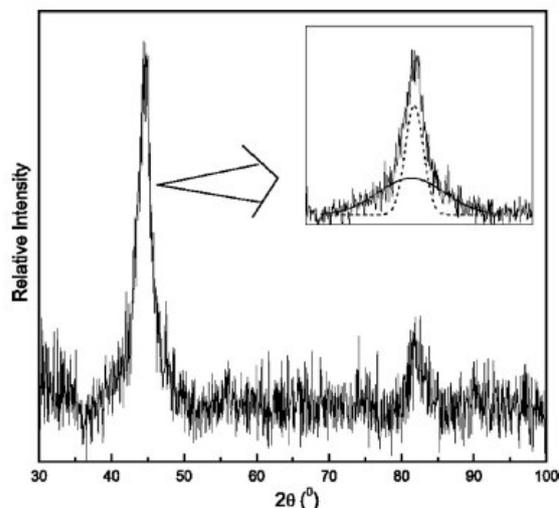


FIG. 1. XRD pattern of the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy milled for 300 h. The inset shows an expanded view of the main XRD peak, along with its deconvolution, as commented in the text. The two Gaussian curves are represented by solid and dotted lines.

samples milled for different times in both series (I and II). The subspectra central shifts are given relative to the α -Fe value recorded at RT.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Series I—MA from the mixture of elemental powders

XRD patterns strongly depend on the long-range atomic order of the analyzed powder materials. In amorphous phases only short-range order occurs, consequently the relative XRD intensity is much weaker than in corresponding crystalline or even in nanocrystalline phases. Furthermore, for an alloy that has coexisting nanocrystalline and amorphous phases, e.g., nanograins dispersed in amorphous matrix, conventional XRD measurements are not able to distinguish the disordered amorphous structure of the grain surfaces from that of the amorphous matrix. Consequently, with conventional XRD measurements it is not possible to estimate quantitatively the volume fractions of the amorphous and nanocrystalline phases present in the sample. On the other hand, the XRD patterns may give a rough estimation about the average grain size of the nanocrystalline phase produced by milling, using the Scherrer formula.¹⁰

The XRD pattern of the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{B}_6\text{Cu}_1$ alloy milled for 300 h, shown in Fig. 1, basically displays two broad Bragg peaks at 2θ ($\sim 45^\circ$ and 82°). These peaks can be associated with a bcc-Fe phase. The inset in Fig. 1 also shows that the main Bragg peak (2θ , $\sim 45^\circ$) is relatively broad and slightly asymmetric (halolike peak superimposed to a relative sharp peak). To account for the mentioned asymmetry, the 2θ ($\sim 45^\circ$) peak was analyzed with two Gaussian curves. This fitting model suggests that the milled sample has, at least, two phases with different degrees of structural disorder, as detailed later. Using the Scherrer equation an average grain

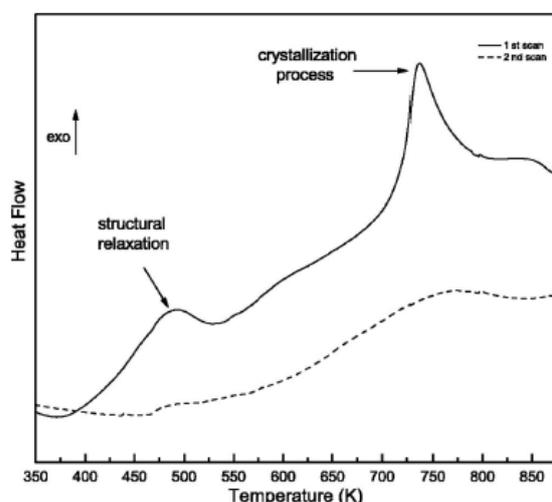


FIG. 2. DSC curves recorded with a heating rate of 20 K/min for the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy milled for 300 h (series I). Solid and dashed curves correspond to the first and second scans, respectively.

size of about 7 nm was estimated from the narrower Gaussian line. This indicates that the bcc-Fe phase is in a nanocrystalline state, a result often found in milled materials.⁵

DSC curves recorded with a heating rate of 20 K/min for the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy milled for 300 h (series I) are shown in Fig. 2. Two exothermic and irreversible peaks are observed at about 485 and 736 K for the first scan curve, while no detectable peak was found in the subsequent scans. The lower temperature peak (~ 485 K) is attributed to the structural relaxation effect, commonly observed in metastable alloys.^{11,12} The higher temperature peak (~ 736 K) can be related to some crystallization process of the amorphous phase formed in $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy after 300 h of milling. Actually, for Nanoperm melt-spun alloys (single amorphous phase), with nominal composition similar to our sample, two crystallization stages are usually reported. The first one (T_{x1}) is associated with the development of a nanocrystalline

structure, while the second one (T_{x2}), at higher temperature, is related to the full crystallization of the sample, i.e., disappearance of nanocrystalline phase. It was found for $\text{Fe}_{84-x}\text{Zr}_{9+y}\text{B}_{6+y}\text{Cu}_{1-y}$ alloys that the increase of boron content produces an enhancement of T_{x1} . Specifically, for Nanoperm alloys, the T_{x1} values are about 800 K and T_{x2} close to 990 K.¹³ Therefore, the 736 K peak observed in the DSC curve shown in Fig. 2 (first scan) occurs at a temperature much lower than the first crystallization temperature of a similar Nanoperm alloy.¹³ Additionally, as previously discussed, the XRD result suggests that the 300 h milled $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy is composed, at least, of a nanocrystalline and a residual amorphous-like phase. Therefore, considering that the as-prepared milled sample is already a nanocrystalline material, it can be inferred that the DSC peak at about 736 K is related to the crystallization of the “entire” sample (confirmed by MS). The origin of the reduction in the crystallization temperature will be discussed later.

The phase assignments in these milled materials are better determined by MS, since changes in the local ^{57}Fe environment certainly occur during the MA process. Therefore, MS was performed at RT for samples milled at different times. The results for the series I samples are shown in Fig. 3. All recorded spectra have, at least, six broad absorption lines due to the nuclear Zeeman interaction with the hyperfine magnetic field (B_{hf}). These spectra were analyzed with two magnetic components: a hyperfine field distribution (HFD) and a sextet with relatively broad absorption lines. The sextet has hyperfine parameters similar to those found in bulk bcc-Fe phase, confirming the interpretation given above for the XRD results (existence of a nanocrystalline bcc-Fe phase). The HFD component extends from 0 up to 35 T [see $P(B_{\text{hf}})$ curves on the right side of Fig. 3]. The distribution curves can be basically analyzed into two different regions: (1) for $B_{\text{hf}} \leq 25$ T and (2) for $25 \text{ T} < B_{\text{hf}} < 35$ T, reflecting the distinct Fe environments of the milled materials. Now, it is worth pointing out that, from results reported in the literature, the nanocrystalline Nanoperm-type alloys, obtained by partial crystallization, also have three main magnetic contributions due to (i) Fe atoms in the interior of nanocrystalline

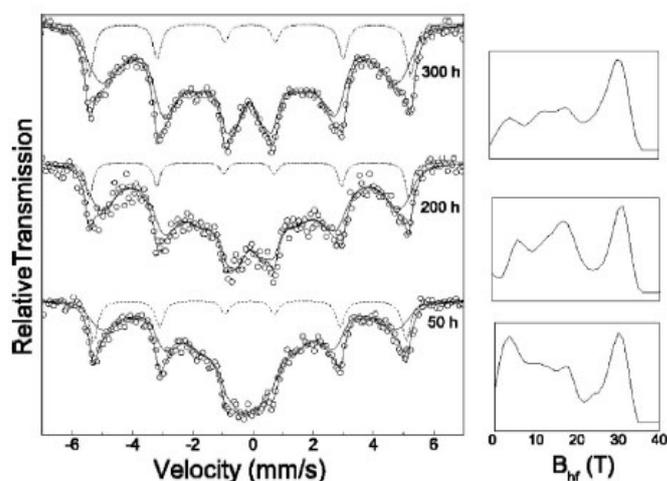


FIG. 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra recorded at RT for the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy (series I) milled for different milling times, as indicated. The subspectra resulting from the fitting process include a HFD (solid line) and a sextet (dashed line).

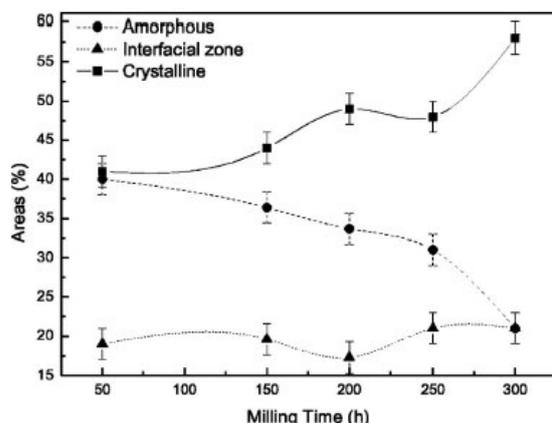


FIG. 4. Relative fraction of each Mössbauer component (relative area) plotted as a function of the milling time for the series I sample. The component with $B_{hf} < 25$ T is called amorphous phase; the one for $25 < B_{hf} < 35$ T is related to the interfacial zone, while the crystalline component is due to the bcc-Fe core grain.

grains [bcc-Fe(Zr) grain cores], (ii) Fe atoms in a residual amorphous phase, and (iii) Fe atoms in the so-called interfacial zone, which corresponds to the region between the bcc-Fe(Zr) cores and the amorphous matrix, i.e., the bcc-Fe(Zr) grain boundaries.^{14–17} The latter phase has isomer shift and temperature dependence of B_{hf} similar to that found for the bcc-Fe(Zr) core phase. For the milled alloy, analyzed in the present work, the association of the defined center with the bcc-Fe(Zr) core is therefore consistent with the results reported in the literature for the nanocrystalline FeMCuB Nanoperm alloys ($M = \text{Nb, Mo, Ti}$).¹⁷ Furthermore, considering the $P(B_{hf})$ curves shown in Fig. 3, the region 1 can be attributed to an amorphous FeZrCuB phase and the region 2 to the interfacial zone, i.e., the zone between the amorphous and the nanograin cores.

The evolution of the volume fraction of each phase component with the milling time is shown in Fig. 4. The analysis

of these curves gives information about the solid state reaction between Fe, Zr, Cu, and B atoms for different milling times. For samples milled from 50 to 200 h, the interfacial zone component has its fraction nearly constant, while the fraction of bcc-Fe(Zr) phase increases and the fraction of the amorphous component decreases. The latter effect may be due to (a) a contamination from the milling tools and/or (b) a segregation of bcc-Fe phase from the residual amorphous phase. The bcc-Fe segregation effect induced by the milling process has been previously reported.⁸ Substantial changes are also observed in the region 1 of the hyperfine field distribution, suggesting that Cu, Zr, and B atoms are better dispersed in the amorphous phase when the milling time is increased. In fact, for the 50 h milled sample, B- and Zr-rich phases dominate the Mössbauer spectrum as suggested by the low field component fractions ($B_{hf} < 10$ T). The milling process was stopped at 300 h because of the strong bcc-Fe segregation observed at this milling time.

In summary, the above results for series I samples indicate that the use of a mixture of the elemental powders as a starting point for the milling process is not effective for the production of a single amorphous phase. This finding is in accordance with the results recently reported in the literature,⁹ i.e., the milling of multicomponent materials generally results in the formation of precipitated nanocrystals within an amorphous matrix. However, this procedure may be convenient to produce nanocrystalline phases and to get improved dispersion of the nanograins in an amorphous matrix.

B. Series II—MA from partial blend of elemental powders

Figure 5 shows the Mössbauer spectra of the $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ and $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ alloys milled for 75 and 100 h, respectively. These milling times were selected after no changes in the Mössbauer spectra had been further detected (basically no changes in the relative area of the fitting subspectra). The spectra shown in Fig. 5 also indicate that both alloys are

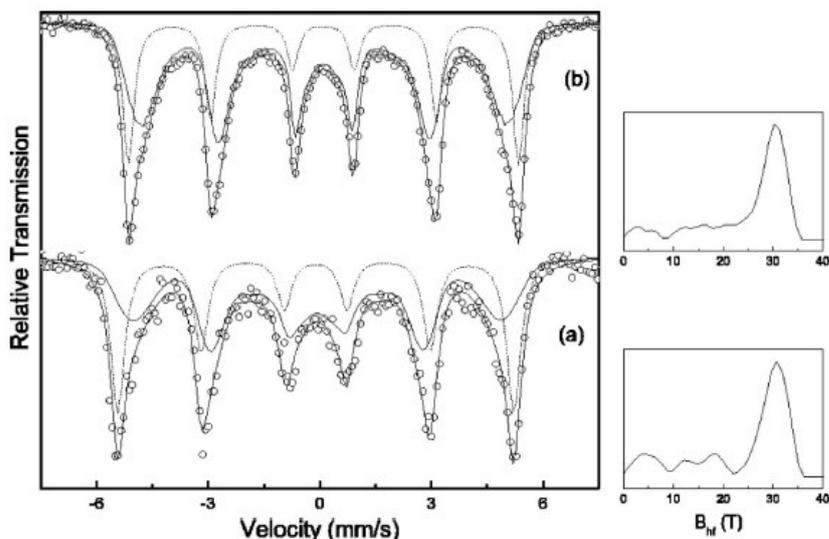


FIG. 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra recorded at RT for the $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ (a) and $(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$ (b) alloys (series II) milled for 75 and 100 h, respectively. The subspectra resulting from the fitting process include a HFD (solid line) and a crystalline sextet (dashed line).

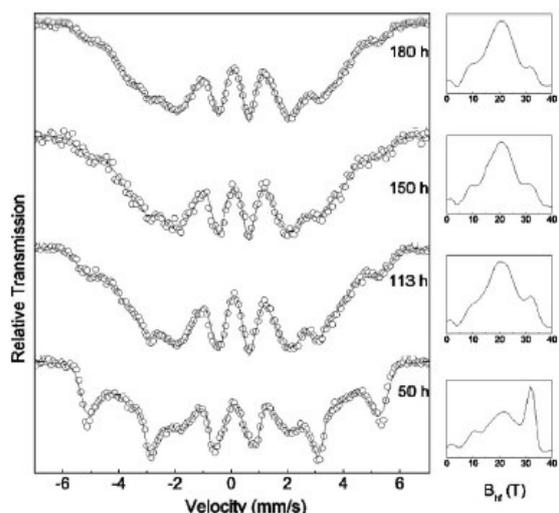


FIG. 6. ^{57}Fe Mössbauer spectra recorded at RT for the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy (series II) milled for different milling times, as indicated in the figure. The arrow indicates the position corresponding to the precursor alloy ($\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}\text{Cu}$).

magnetically ordered at RT and no paramagnetic component is observed, indicating presence of Fe-rich phases. They were fitted with the two magnetic components similar to those used in series I. However, the $P(B_{\text{hf}})$ curves reveal some differences compared with those of series I. For the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy, the HFD component is due to a random distribution of Zr nearest neighbor of the Fe atoms, i.e., more Zr atoms lead to a reduction in the mean magnetic hyperfine field value ($B_{\text{hf}} < \sim 22$ T). In addition, the presence of a disordered region, associated with the Fe(Zr) grain surfaces, also contributes to the HFD component, as already discussed for the series I samples. With the addition of Cu to the milled $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ alloy [$(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$] and subsequent milling up to 100 h, the spectrum displays small differences. The main peak of the $P(B_{\text{hf}})$ curve shifts to lower field and the HFD fraction slightly increases at the expense of the crystalline sextet, as shown in Fig. 5 (dashed line). This indicates that Cu atoms have been dissolved into the precursor $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ alloy.

Figure 6 displays the Mössbauer spectra evolution of the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloys, produced for different milling times, as indicated. The spectra present broad absorption lines associated with chemical and topological disorder around the Fe sites. The series II spectra are completely different from those of series I, where the detected fraction of the amorphous phase was relatively smaller. The spectra were now analyzed using only a HFD component, since no “pure” bcc-Fe phase was clearly observed. The $P(B_{\text{hf}})$ curves of the series II samples are displayed at the right-hand side of Fig. 6. For milling times of 110 h upward, it can be observed that the contributions to the spectra are mostly from components with B_{hf} at about 20 T, which have increased their fractions at the expense of the precursor [$(\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10})_{99}\text{Cu}_1$]. For the 180 h (355 h in total) sample, the spectrum is completely dominated by the 20 T components and reaches a total frac-

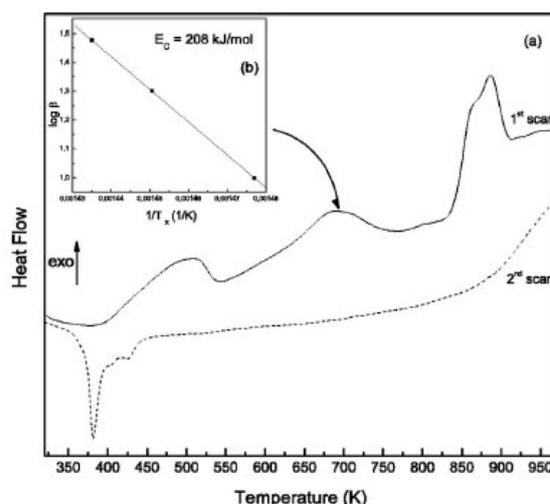


FIG. 7. (a) DSC curves, recorded with a heating rate of 20 K/min, for the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy milled for 180 h. Solid and dashed curves correspond to the first and second scans, respectively. (b) Ozawa's plot for the calculation of the activation energy for the 1st crystallization stage of the amorphous phase.

tion of 92%. A residual contribution due to the precursor is still present (with a relative area of 8%), as suggested by the presence of the 31 T peak in the $P(B_{\text{hf}})$ curve in Fig. 6. The shoulder at the left-hand side of the $P(B_{\text{hf}})$ curve (180 h milled sample) has been also observed in Nanoperm amorphous samples, and has been observed in amorphous alloys prepared by melt spinning, indicating strong similarities between their hyperfine magnetic properties.^{13,18} Additionally, the XRD pattern of the $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloy milled for 180 h (not shown) exhibits only an asymmetric peak close to 44° , which is much broader than the one found for the series I sample milled for 300 h. The peak at about 82° was not clearly detected (within our experimental resolution), indicating that the structural disorder in series II sample is relatively higher than that found in series I.

The kinetics of the crystallization process of the amorphous phase prepared by mechanosynthesis (series II) was investigated using the Ozawa method, which is based on the recording of DSC curves at different heating rates.¹⁹ Two consecutive DSC runs, recorded with a heating rate of 20 K/min for the 180 h milled sample of series II, are presented in Fig. 7(a). The first DSC curve displays three exothermic peaks. These processes are all clearly irreversible, as can be seen in the second DSC run, which shows only endothermic peaks at low temperature associated with hygroscopic features of B-based alloys.¹²

The first exothermic peak detected in the first DSC run at about 500 K is attributed to structural relaxation, as already

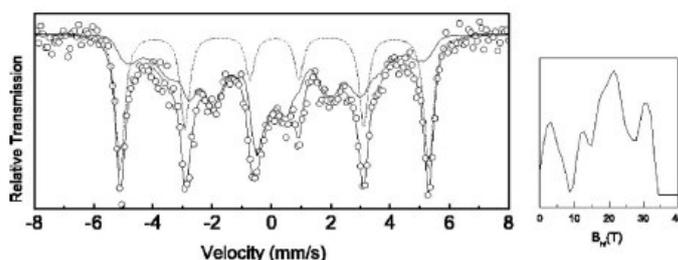


FIG. 8. ^{57}Fe Mössbauer spectrum recorded at RT for the annealed $\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ milled alloy (series II). The annealing was conducted at 723 K for 1 h. The sub-spectra resulting from the fitting process include a HFD (solid line) and a sextet (dashed line).

discussed for the series I case. The second peak appears close to 700 K, which is lower than the values reported for melt-spun Nanoperm alloys.¹³ This peak is associated with the first crystallization stage (see Fig. 8 above) of the amorphous phase [formation of bcc-Fe(Zr) grains], and its temperature is strongly dependent on the boron concentration.¹³

Figure 8 shows a Mössbauer spectrum recorded for the 180 h milled sample annealed for 1 h at 723 K, a temperature slightly above the second peak (first crystallization stage) in the DSC curve shown in Fig. 7(a). This spectrum is similar to those found for the Nanoperm nanocrystalline alloys, and therefore it was also analyzed with two magnetic components, as used in the series I case. Thus, one can also attribute the HFD component both to a residual amorphous phase ($B_{\text{hf}} < 25$ T) and to interfacial zone contributions. The sextet is due to the core of the bcc-Fe(Zr) nanocrystals.

The third exothermic peak in the DSC curve shown in Fig. 7(a) occurs at ~ 873 K, and it is associated with the second crystallization stage of the amorphous phase, i.e., the full crystallization of the sample with formation of the Fe_2Zr and/or Fe_3Zr phases, as reported for similar nanocrystalline Nanoperm alloys. However, it should be said that this DSC peak occurs at a temperature lower than the values reported for the corresponding nanocrystalline Nanoperm alloys.¹³

In order to better understand the reduction of the temperatures corresponding to the crystallization stages, it is worth determining the activation energies involved in these two processes and comparing these values with those reported for alloys prepared by melt spinning. Thus, using the Ozawa method, the activation energies of the two crystallization stages were determined using the following equation:¹⁹

$$\log_{10} \beta \cong -0.4567 \frac{E_c}{R} \frac{1}{T}$$

In this expression, β is the heating rate, E_c is the activation energy, R is the universal ideal gas constant, and T is the absolute temperature corresponding to the crystallization peak detected at the corresponding heating rate. The inset of Fig. 7(b) shows the Ozawa plot for the first crystallization stage [formation of bcc-Fe(Zr) grains]. The activation energy values calculated for the first and second crystallization stages were 208 kJ/mol (2.16 eV) and 453 kJ/mol (4.70 eV), respectively. It is important to emphasize that similar values were found using the Kissinger method.²⁰

The activation energy values found for the 180 h milled sample of series II are noticeably smaller than those reported for similar Zr-type Nanoperm alloys.²¹ Therefore, the lower

crystallization temperatures and smaller activation energy values observed in amorphous alloys prepared by milling can be associated with a larger number of defects induced by the sample preparation technique, which reduces the energy barrier for the crystallization process, consequently the temperature where it occurs.

IV. CONCLUSION

$\text{Fe}_{84}\text{Zr}_9\text{Cu}_1\text{B}_6$ alloys were prepared in nanocrystalline and amorphous phases by mechanosynthesis method. The fractions of each phase were found to be strongly dependent on the starting powder composition used in the milling procedure. For the achievement of a nearly single amorphous phase, the most effective method involved a sequential mechanical alloying, i.e., the milling was started first with the

Fe–Zr powders, followed by adding Cu, and finally B powders to the chosen proportion. A nanocrystalline phase was also easily produced by starting the milling from the elemental powders mixture. In the latter procedure, different Fe nanocrystalline phases were achieved due to the presence of components with different heat of mixing (negative or positive). This MA method also constituted a good way to produce nanograins embedded in an amorphous matrix.

The amorphous phase prepared by MA exhibited mean magnetic hyperfine field comparable to previous values reported for similar amorphous alloys produced by melt spinning. Crystallization kinetics data also indicated that the amorphous phase produced by MA presented activation energies and crystallization temperatures somewhat lower than the amorphous material produced by melt spinning, an effect attributed to the large number of defects induced by the MA process. Thus, the present results demonstrate that Fe-rich multicomponent amorphous alloys, with properties resembling the materials prepared by melt spinning, can be successfully obtained by performing a sequential mechanical alloying process of the elemental powders.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank FINEP, FAPES, CNPq/MCT, and UFES, for the financial support. The authors would also like to thank Dr. Emmanuel Favre-Nicolin for critical reading of the manuscript.

¹M. E. McHenry, M. A. Willard, and D. E. Laughlin, *Prog. Mater. Sci.* **44**, 291 (1999).

²K. Moorjani and J. M. D. Coey, *Magnetic Glass*, 1st. ed. (Elsevier, Amsterdam, 1984).

³J. Friedrich, U. Herr, and K. Samwer, *J. Appl. Phys.* **87**, 2464 (2000).

- ⁴J. J. Suñol, A. González, J. Saurina, L. Escoda, and P. Bruna, *Mater. Sci. Eng., A* **375**, 874 (2004).
- ⁵G. J. Long and F. Grandjean, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science* (Plenum, New York, 1993), Vol. 1, Chap. 7, p. 241.
- ⁶K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, *J. Appl. Phys.* **70**, 6232 (1991).
- ⁷A. Makino, T. Hatanai, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng., A* **226–228**, 594 (1997).
- ⁸C. Larica, E. C. Passamani, E. Nunes, M. T. D'Orlando, K. M. B. Alves, and E. Baggio-Saitovitch, *J. Alloys Compd.* **274**, 23 (1998).
- ⁹V. A. P. Rodriguez, J. Q. Marcatoma, J. M. A. Andrade, E. M. Baggio-Saitovitch, A. C. Villegas, and E. C. Passamani, *Mater. Sci. Eng., A* **429**, 261 (2006).
- ¹⁰A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies* (Dover, New York, 1994), p. 121.
- ¹¹K. Chong-Oh, K. Taik-Kee, and T. Miroku, *Proceeding of the 4th International Conference on Rapid Quenched Metals, Sendai, 1981*, edited by T. Masumoto and K. Suzuki (The Japan Institute of Metals, Sendai, 1981), p. 173.
- ¹²J. R. Tagarro, E. C. Passamani, C. Larica, and A. A. R. Fernandes, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 1975 (2002).
- ¹³M. Kopcewicz, A. Grabias, and D. L. Willianson, *J. Appl. Phys.* **82**, 1747 (1997).
- ¹⁴J. S. Blázquez, A. Conde, and J. M. Greneche, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1612 (2002).
- ¹⁵J. M. Greneche and A. Ślowska-Waniewska, *J. Magn. Magn. Mater.* **215–216**, 264 (2000).
- ¹⁶A. Ślowska-Waniewska and J. M. Greneche, *Phys. Rev. B* **56**, R8491 (1997).
- ¹⁷M. Miglierini, J. M. Greneche, and B. Idzikowski, *Mater. Sci. Eng., A* **304**, 937 (2001).
- ¹⁸K. Brzózka, A. Ślowska-Waniewska, and K. Jezuita, *J. Magn. Magn. Mater.* **160**, 255 (1996).
- ¹⁹T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965).
- ²⁰H. E. Kissinger, *Anal. Chem.* **29**, 1703 (1957).
- ²¹M. E. McHenry, F. Johnson, H. Okumura, T. Ohkubo, V. R. V. Ramanan, and D. E. Langhlin, *Scr. Mater.* **48**, 881 (2003).

