

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS BINÁRIAS

$Fe_{20}Al_{80}$  E  $Fe_{25}Zn_{75}$  PELO MÉTODO

MECHANICAL ALLOYING

Elenice Cavichioli Borba

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA

Florianópolis

Santa Catarina - Brasil

Fevereiro - 1994

FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS LIGAS BINÁRIAS

$Fe_{20}Al_{80}$  e  $Fe_{25}Zn_{75}$  PELO MÉTODO

MECHANICAL ALLOYING

Elenice Cavichioli Borba

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título  
MESTRE EM CIÊNCIAS  
especialidade FÍSICA e aprovada em sua forma final pelo Programa  
de Pós-Graduação.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Cardoso de Lima

(Orientador)

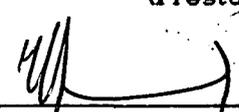
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Wagner Figueiredo

(Coordenador do Curso)

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC)

(Presidente)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Vitor H.F. dos Santos (UFSC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Altísio Nelmo Klein (UFSC)

A minha mãe, Alda Borba,  
ao meu pai, Jader Borba,  
e ao meu filho José Mateus.

**Ao Álvaro pela  
compreensão e apoio.**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Cardoso de Lima pela efetiva orientação e ensinamentos transmitidos durante este trabalho.

Ao Prof. Dr. Victor Hugo Ferreira dos Santos e ao Prof. Tarcisio, A Grandi do Departamento de Física da UFSC, pelas diversas ajudas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valderes Drago pelas medidas e ajustes dos espectros Mössbauer para a liga  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ .

Ao Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg, do Instituto de Física da USP, pelas medidas com a espectroscopia Mössbauer.

Ao Prof. Dr. Ademarlaudo F. Barbosa, do Laboratório de Cristalografia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, pelas medidas de difração de raios-X.

Ao Prof. Dr. Clederson Paduani, do Departamento de Física da UFSC, pelos ajustes dos espectros Mössbauer para a liga  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ .

Ao Prof. Dr. Alfredo N. Pires e ao técnico Friederich Georg Mittelstädt, do Departamento de Química da UFSC, pelas medidas de DSC.

Ao Prof. Dr. Ireno Dalpicolo, do Instituto de Física da UFPR, pelas medidas de difração de raios-X.

Ao Instituto de Física da UFGS pelas medidas de difração de raios-X.

Agradeço aos responsáveis pelo programa FUNPesquisa da UFSC pelo suporte financeiro para a aquisição de reagentes

químicos.

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante a execução deste trabalho.

Aos professores, funcionários e demais colegas pelo apoio e incentivo dado durante o desenvolvimento deste trabalho.

## INDICE

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE QUADROS

### Capítulo 1

1.1 Introdução 1

### Capítulo 2

2. Sólidos Amorfos 18

2.1 Mechanical Alloying 21

2.2 Dependência do Tipo de Moinho 26

2.3 Independência no Produto Final 32

2.4 Influência da Atmosfera no Interior do Container 34

2.5 Influência de um Terceiro Elemento na Temperatura de  
Cristalização 37

2.6 Influência da Temperatura No Processo de Moagem 39

### Capítulo 3

3. Experimentos, Resultados e Discussões 43

3.1 Fabricação e Caracterização da Liga Binária Amorfa

$Fe_{20}Al_{80}$  44

3.1.1 Procedimento Experimental 44

3.1.2. Análise por Difração de Raios-X 45

3.1.3 Análise por Espectroscopia Mössbauer 49

3.1.4 Simulação da Ordem de Curto Alcance da Liga Binária  
 $Fe_{20}Al_{80}$  55

3.2. Fabricação e Caracterização da Liga Binária Cristalina

$Fe_{25}Zn_{75}$  58

3.2.1 Procedimento Experimental 59

3.2.2 Caracterização Estrutural e Magnética da Liga  $Fe_{25}Zn_{75}$   
obtida por MA 60

3.2.2.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X 60

3.2.2.2 Caracterização Magnética por Espectroscopia Mössbauer

70

3.2 2.3. Caracterização Térmica	72
3.2.3. Caracterização Estrutural da Liga Fe <sub>25</sub> Zn <sub>75</sub> Tratada a 250 °C	75
Capítulo 4	
Conclusões	81
Referências Bibliográficas	84

## RESUMO

O presente trabalho consiste na fabricação e caracterização das ligas binárias  $Fe_{20}Al_{80}$  e  $Fe_{25}Zn_{75}$  pelo método MECHANICAL ALLOYING (MA). A produção dessas ligas faz parte de uma linha de pesquisa de diversos sistemas metálicos binários com aplicações industriais na área de materiais anti-corrosivos e anti-oxidantes à temperatura ambiente e em altas temperaturas.

Inicialmente, a liga binária  $Fe_{20}Al_{80}$  foi produzida. Os padrões de difração de raios-X mostram que o produto final obtido, após 220 horas de moagem é uma liga  $Fe_{20}Al_{80}$  na fase amorfa. Este padrão foi simulado usando-se o modelo de Empacotamento Aleatório de Esferas Duras (modelo de Percus-Yevick) que mostrou que a Ordem Química de Curto Alcance (Chemical Short Range Order -CSRO) nesta liga, pode ser bem descrita por este modelo. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a liga  $Fe_{20}Al_{80}$  mostram uma evolução para um dubleto (desdobramento quadrupolar), o qual pode ser atribuído a uma fase superparamagnética. Foi também observado que a taxa de reação diminui com o aumento do tempo de moagem.

A liga  $Fe_{25}Zn_{75}$  foi em seguida produzida por MA. Os padrões de difração de raios-X medidos em função do tempo de moagem, mostram que após 170 horas de MA, o produto final obtido é um composto estável, na fase cristalina, porém com uma estrutura cristalina com deformações, defeitos e tensões. Um tratamento térmico à temperatura de 250 °C por 24 horas permitiu eliminar todas as deformações, defeitos e tensões. Os padrões de

difração de raios-X das amostras fabricadas por MA e tratada térmicamente à 250 °C foram indexados à uma rede cúbica do tipo corpo centrado, com parâmetros de rede iguais a 9,0111 Å e 8,9936 Å, respectivamente, característicos da fase  $\Gamma$  do  $\gamma$ -latão.

Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry-DSC) mostraram a presença de um pico exotérmico localizado a 197 °C e outro pico endotérmico localizado a 563 °C. Somente o pico exotérmico foi investigado e foi associado a uma possível relaxação estrutural.

O espectro Mössbauer à temperatura ambiente para a liga  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ , após 170 horas de moagem mostra a presença de dois dubletos os quais podem ser atribuídos à dois sítios de ferro não equivalentes (fases paramagnéticas).

Paralelamente, foi feito uma extensa revisão bibliográfica dos sistemas estudados por MA. Já que não se encontrou nenhum sistema Fe-Zn produzido por esta técnica, por conseguinte, os resultados apresentados pela autora constituem uma contribuição original.

## ABSTRACT

This work consists in the manufacturing and characterization of the  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  and  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  binary alloys by MA. The production of these alloys is part of a line of research in several binary metallic systems with industrial applications in the area of anticorrosive and antioxidant materials at room temperature as well as at high temperatures.

First, the binary  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  alloy was produced. The X-ray diffraction patterns shows that the final product, after a 220-hour milling, is a  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  alloy, in the amorphous phase. The X-ray diffraction pattern measured after 220 hours of milling time was simulated using the Dense Random Packing of Hard Spheres (DRPHS) model (Percus-Yevick model) and showed that the Compositional Short Range Order in this alloy may be well described by this model. The Mössbauer spectrum at room temperature for the  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  alloy show an evolution towards two doublets (quadrupolar splittings), which may be attributed to a superparamagnetic phases. It was also observed that the rate of reaction decreases with the increasing of milling time.

Afterwards, the  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  alloy was produced by MA. The X-ray diffraction patterns measured as a function of the milling time, show that after 170 hours of MA, the final product obtained is a stable compound, in the crystalline phase, but with deformations, faults, and strains. A heat treatment at  $250^{\circ}\text{C}$  for

24 hours allowed for elimination of all deformations, faults and strains. The X-ray diffraction patterns of the samples made by MA and heated treated at 250°C were indexed to a body-centered cubic lattice, with lattice parameters of 9.0111 Å and 8.9936 Å, respectively, characteristically of the  $\Gamma$  phase of the  $\gamma$ -brass.

Differential Scanning Calorimetry measurements showed the existence of an exothermic peak at 197 °C and other endothermic peak at 563°C. Only the exothermic peak was investigated and it was associated to an eventual structural relaxation.

The Mossbauer spectrum at room temperature for the Fe<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub> alloy, after 170 hours of milling time, shows the presence of two doublets (quadrupolar splitting), which may be attributed to non - equivalent iron sites in a paramagnetic phase.

Paralelly, an extensive bibliographic review of systems studied by MA was carried out. Since no studies of Fe-Zn systems through that technique were found, therefore, the results presented by the author represents an original contribuiton.

## LISTA DE FIGURAS

1.1 Cluster de 26 átomos na estrutura $\Gamma$ do latão	6
1.2 Diagrama de fases do sistema Fe-Al	7
1.3 Diagrama de fases do sistema Fe-Zn	8
2.1.1 Diagrama de energia livre das fases envolvidas na síntese de uma liga binária	23
2.2.1 Padrão de difração de raios-X do $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ com 7,5 horas de MA	29
2.2.2 Padrão de difração de raios-X do $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ após vários períodos de MA	30
2.3.1 Padrão de difração de raios-X do $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ após vários períodos de moagem no moinho do tipo planetário	33
2.4.1 Padrão de difração de raios-X do $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$	35
2.4.2 Dimensão efetiva do cristalito versus tempo de moagem	35
2.4.3 DSC do $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$	36
2.5.1 DSC do $\text{Nb}_{75}\text{Ge}_{25}$	38
2.5.2 Padrão de difração de raios-X do Nb-Ge-Al	38
2.6.1 Padrão de difração de raios-X do $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$	40
2.6.2 Padrão de difração de raios-X do $\text{NiZr}_2$	42
3.1 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ após 120 horas de MA	47
3.2 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ após 220 horas de MA	48
3.3 Espectro Mössbauer do $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ após 31 horas de MA	50

3.4 Espectro Mössbauer do $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ após 120 horas de MA	50
3.5 Espectro Mössbauer do $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ após 220 horas de MA	51
3.6 Fração de fase amorfa versus tempo de moagem	53
3.7 Simulação da intensidade espalhada difusamente para o $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$	57
3.8 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ após 170 horas de MA	61
3.9 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ após 400 horas de MA	62
3.10 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ com 854 horas de MA	62
3.11 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ após 400 horas de MA	63
3.12 Espectro Mössbauer do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ após 360 horas de MA	70
3.13 DSC do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ com 360 horas de MA	73
3.14 DSC do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ após 360 horas de MA	74
3.15 Padrão de difração de raios-X do $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ após tratamento térmico	75

## LISTA DE QUADROS

Quadro dos Sistemas de Ligas Obtidas por MA	9
Parâmetros Estruturais dos Elementos Ferro e Alumínio stalinos	46
Parâmetros Mössbauer Para a Formação da Liga $Fe_{20}Al_{80}$	51
Parâmetros Estruturais Para os Elementos Ferro e Zinco stalinos	65
Resultados Encontrados após Refinamento	67
Máximos de Difração do $Fe_{25}Zn_{75}$ com 360 Horas de MA	69
Comparação Entre as Principais Mudanças Observadas nos ões de Difração de Raios-X do $Fe_{25}Zn_{75}$	78
Resultados Encontrados após Refinamento	79
Máximos de Difração do $Fe_{25}Zn_{75}$ Tratado Térmicamente	79

## CAPITULO 1

### INTRODUÇÃO

Os vidros metálicos amorfos constituem uma classe de materiais sólidos que apresentam algumas propriedades semelhantes as dos metais comuns, mas, diferentemente destes, possuem uma estrutura atômica desordenada ou amorfa. Os primeiros comunicados sobre a obtenção de sólidos metálicos com estrutura amorfa datam da década de 1930. Contudo, o interesse por tais materiais iniciou-se apenas em 1959 quando, acidentalmente, num programa de pesquisa que visava a obtenção de soluções sólidas fora da região de equilíbrio, Klement, Willens e Duwez [1] observaram que ligas de Au-Si formavam sistemas amorfos ao serem resfriadas rapidamente a partir do estado líquido. Esta experiência proporcionou um novo campo na Física conhecido como "Física dos arranjos atômicos desordenados". A nova classe de materiais amorfos tem despertado um crescente interesse tecnológico. Tal fato, deve-se ao desenvolvimento de técnicas que permitem a fabricação de materiais amorfos a um baixo custo e a descoberta de propriedades físicas e químicas muito interessantes como, por exemplo, uma grande facilidade de magnetização com altos limites de saturação e permeabilidade, uma grande ductibilidade (viabilizando o uso de certos compostos que na fase cristalina são extremamente quebradiços), grande resistência à corrosão,

propriedades catalíticas etc...

Inicialmente, ligas metálicas amorfas eram sintetizadas por resfriamento rápido a partir do estado líquido (Quenching). O material era resfriado abaixo da temperatura de cristalização a partir da fase líquida com uma taxa de resfriamento de  $10^6$  até  $10^{10}$  K/s. Assim, a nucleação ou o crescimento de fases cristalinas poderiam ser cineticamente evitadas, em certas ligas na fase líquida, usando-se altas taxas de resfriamento. O produto final tinha a configuração de um líquido congelado denominado vidro metálico, e é um sólido amorfo na forma maciça ou "bulk". O uso da têmpera ou "Quenching" produz materiais amorfos maciços com muitos defeitos e tensionados. Posteriormente, encontrou-se várias outras técnicas para a obtenção de ligas amorfas a partir da deposição de uma liga na fase de vapor, sobre um substrato resfriado ou não (este processo é conhecido como deposição) ou a partir de deposição de átomos dos elementos constituintes (alvos) sobre um substrato não resfriado (este processo é conhecido como sputtering) [2]. A natureza dessas técnicas, faz com que o material produzido tenha sempre uma pequena espessura, restringindo a faixa de aplicações industriais.

Em 1982, Yeh e colaboradores [3] observaram que o composto intermetálico cristalino  $Zr_3Rh$  obtido por "Quenching" era hidretado pela exposição em hidrogênio gasoso em pressões variando de uma até 50 atmosferas. O composto cristalino  $Zr_3Rh$  reagindo com o hidrogênio transformava-se em um hidreto metálico amorfo  $Zr_3Rh_{5,5}$ . A temperatura onde observou-se essa transformação estava em torno de 200 °C.

Recentemente, um método diferente de preparação de ligas amorfas ou cristalinas foi descoberto. Foi encontrado que ligas amorfas podem ser produzidas por uma reação de transformação no estado sólido conhecida na literatura como "Solid-State Amorphization Transformation" (SSAT). Neste trabalho, será referida como SSAT.

Em 1983, Schwarz e Johnson [4] notificaram a formação de ligas metálicas amorfas  $Au_{1-x}La_x$ , para  $0,30 \leq x \leq 0,50$ , por SSAT a partir de filmes finos de Au e La policristalinos puros com espessuras variando de 100 a 600 Å. As ligas amorfas  $Au_{1-x}La_x$  foram obtidas aquecendo por diversas horas o "sandwich" formado por 6 a 16 camadas desses filmes finos, em temperaturas compreendidas entre 50° e 80° C, as quais estão bem abaixo das temperaturas de cristalização do sistema Au-La. A força motora para a formação de ligas na fase amorfa é o grande calor de mistura negativo e a rápida difusão do Au no La nesta faixa de temperaturas, mostrando que o tempo necessário para a nucleação e crescimento de fases cristalinas é muito maior do que o tempo necessário para a amorfização.

Recentemente, uma outra técnica, também baseada em SSAT, porém diferente daquela descrita por Schwarz [4], foi descoberta para a preparação de materiais amorfos ou cristalinos em temperaturas abaixo da temperatura de cristalização. Esta nova técnica é conhecida por MECHANICAL ALLOYING - MA, ou Moagem Mecânica). MA se baseia na obtenção de ligas, na forma de pó, a partir da moagem mecânica da mistura dos elementos químicos cristalinos, também na forma de pós, com alto grau de pureza.

A comparação entre MA e os diversos métodos de preparação de ligas amorfas, usando resfriamento rápido a partir da fase líquida, é que MA pode ser, em princípio, uma técnica para a produção de material maciço, na fase amorfa ou cristalina [5]. Recentemente, Schnitzke e colaboradores [6, 7] produziram ímãs permanentes Sm-Fe-Ti com coercividade a temperatura ambiente acima de 50 kOe combinando MA e compactação à quente do produto final.

Atualmente, o interesse é cada vez maior no uso MA, conforme mostra o Quadro 1.1 reproduzido do trabalho de Gaffet e colaboradores [8] no final deste capítulo.

Estudos recentes das propriedades das ligas Fe-Al tem mostrado que este sistema é um excelente candidato para aplicações estruturais em altas temperaturas [9]. A fase B2, com composição  $Fe_{36}Al_{64}$ , oferece uma ótima combinação no que tange à resistência, oxidação, corrosão e ao comportamento mecânico [9,10]. As ligas Fe-Al também apresentam excelente resistência à oxidação em temperaturas superiores a 1100 °C, bem como resistência à corrosão em ambientes sulfurosos com temperaturas compreendidas na faixa de 800 à 900 °C. Estas ligas também oferecem excelente resistência à corrosão em sais de nitrato fundidos à temperatura de 650 °C. Estas ligas quando eletrodepositadas sobre folhas de aço, exibem excelente resistência à corrosão e a oxidação.

Outro sistema de grande interesse industrial é o sistema binário Fe-Zn, pois é crescente o interesse no zinco puro e nas ligas  $Fe_xZn_{1-x}$  como materiais para revestimento de folhas

de aço utilizadas em muitos ramos da indústria e especialmente na indústria automotiva. As propriedades do revestimento de folhas de aço dependem da composição e da distribuição na camada de revestimento.

Tendo em vista a importância industrial destes dois sistemas, o grupo de Física experimental da UFSC, abriu linhas de pesquisa visando implementar a fabricação e caracterização de uma série de materiais com as propriedades descritas acima, entre elas a produção de ligas Fe-Al e Fe-Zn, usando a técnica MA. Outro objetivo deste programa de pesquisa é a formação de recursos humanos nesta área do conhecimento, uma vez que as atividades no Brasil usando MA ainda são incipientes.

Tendo os objetivos do programa expostos acima, decidimos caracterizar a eficiência da nossa montagem experimental para MA, produzindo inicialmente a liga  $Fe_{20}Al_{80}$ , na fase amorfa, uma vez que esta mesma composição já havia sido obtida por Wang e colaboradores [11]. Deste modo, nossos resultados poderiam ser comparados diretamente com aqueles obtidos por Wang, dando-nos uma noção da eficiência do nosso arranjo para MA. Outra vantagem da escolha deste sistema, é a presença do elemento ferro o qual permite seguir a evolução da formação da liga usando a técnica de Espectroscopia Mössbauer. O diagrama de fases do sistema Fe-Al é mostrado na Figura 1.2.

Para o sistema Fe-Zn, outro motivo adicional para a sua escolha, é que este sistema não havia sido estudado pela técnica MA (veja Quadro 1.1).

O diagrama de fases do sistema Fe-Zn mostrado na

Figura 1.3 apresenta quatro compostos na região rica em zinco denotadas por  $\Gamma$ ,  $\Gamma_1$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ . Destes quatro compostos, a fase  $\Gamma$  é aquela que possui a mais simples célula unitária cúbica de corpo centrado contendo 52 átomos no seu interior, sendo 12 átomos de ferro distribuídos em posições tetraédricas denominadas IT e OT, em octaédricas e cubo-octaédricas denominadas OH e CO, respectivamente, como mostra a Figura 1.1.

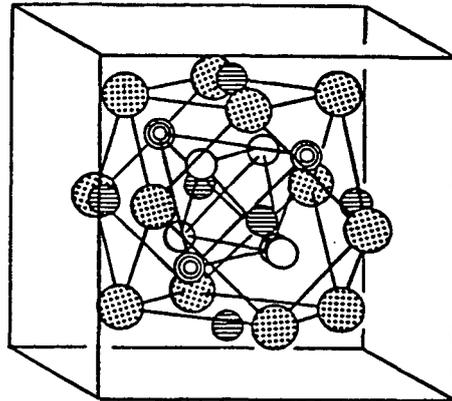


Fig. 1.1 Cluster de 26 átomos na estrutura  $\Gamma$  brass. Círculos abertos: tetraedros mais internos, IT. Círculos concêntricos: tetraedros mais externos OT. Círculos hachurados: octaedro, OH. Círculos com pontos: cubo-octaedro, CO (12).



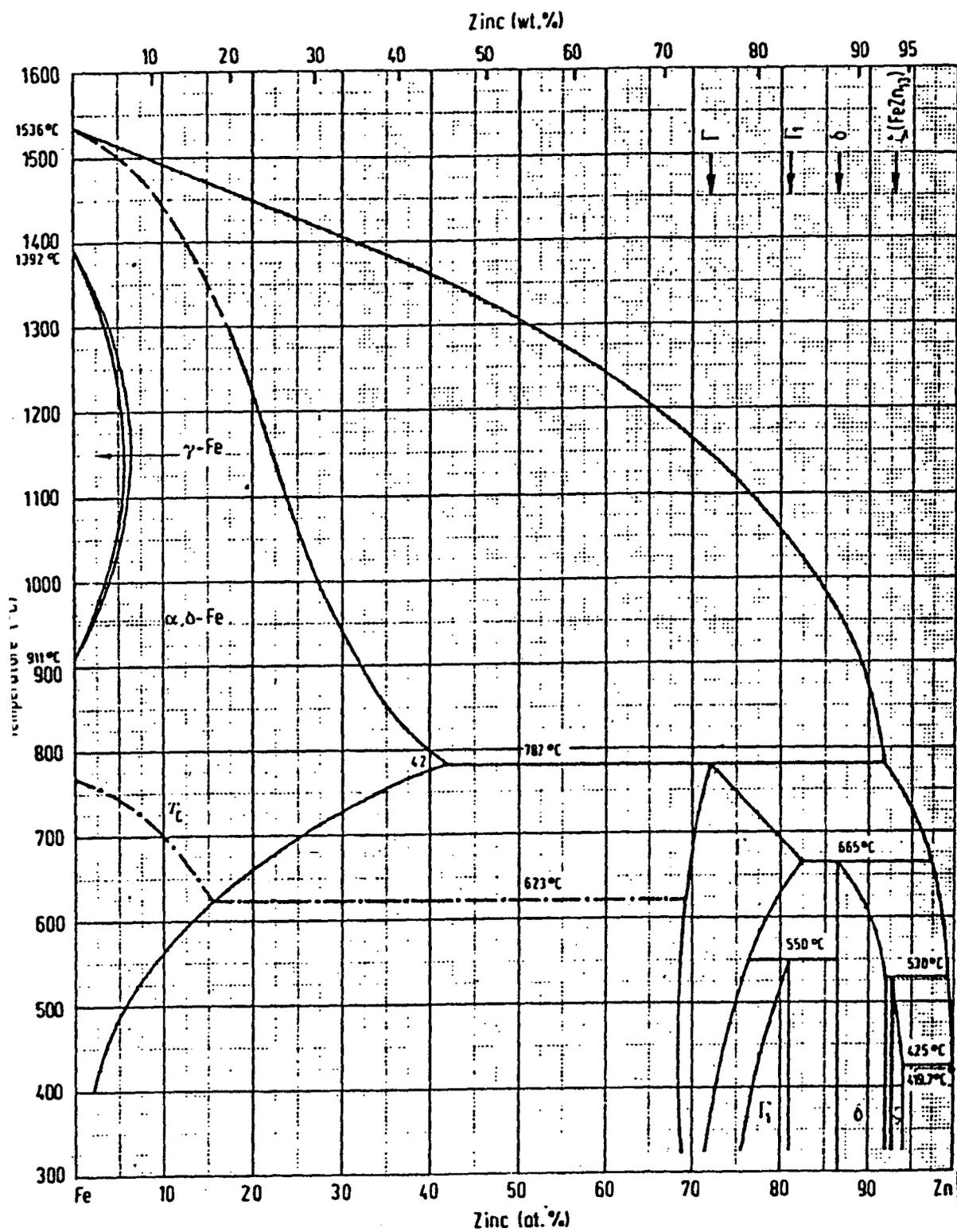


Fig. 1.3 Diagrama de fases do sistema Fe-Zn [13].

TABLE 1. Overview of the alloy systems on which the mechanical processes have been performed

T1, Mechanical solicitation: A attritor, C comminution, CR cold rolling, G grinding, P planetary, SBM special ball milling apparatus, SM Spex mill, V vibrating.

T2, Ball material: St steel, St<sup>\*</sup> steel or CW, St<sup>\*\*</sup> steel and/or CuBe, Aga Agate, Cer ceramic.

T3, Vial material (see T2).

T4, Protective atmosphere: Ar argon, Ar<sup>\*</sup> argon and/or air, Ar<sup>\*\*</sup> argon and/or N<sub>2</sub>, Vac vacuum.

T5, Ball-to-powder ratio or powder weight (in grams).

T6, Initial state, the subscripts denote nominal atomic percentages of the respective components: EF elemental foil, EP elemental powder, IC intermetallic compound, ICM intermetallic compound mixture, A-B<sup>\*</sup> system exhibiting a positive heat of mixing.

T7, Investigated parameters: Δt milling duration, E shock energy, ν shock frequency, Ev coupled energy and frequency.

T8, Investigated composition range: cryst crystalline, am amorphous.

T9, End-product state: ms metastable, ESS extended solid solution, am amorphous phase, cryst crystalline phase, N-cryst nanocrystalline phase.

T10, Investigation methods: XRD X-ray diffraction, DSC differential scanning calorimetry, SEM scanning electron microscopy, TEM transmission electron microscopy, Mössb, DTA differential thermal analysis, TGA thermogravimetric analysis, EDX energy-dispersive X-ray analysis, EM electron microscopy, Mech, Magn, BSM, ultrason, NeutronsEXAFS, EXAFS extended X-ray absorption fine structure, neutron, RBS Rutherford backscattering spectrometry, HREM high resolution electron microscopy, Auger Auger electron spectroscopy, EPMA electron probe microanalysis.

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Ag-Cu	SM	St(12.5)	St	Ar <sup>*</sup>	6	EP	Δt	Ag <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	Am (72 h)	XRD, DSC	8
Ag-La	V	IS(60)	CW	Ar	-	M	Δt	Ag <sub>50</sub> La <sub>50</sub>	β-La + Ag	XRD	9, 10
Ag-Fe <sup>*</sup>	-	St	St	Ar	90	EP	-	Ag <sub>50</sub> La <sub>50</sub>	F.c.c. Ag(Fe) + b.c.c. Fe(Ag) (600 h)	XRD, SEM, TEM, Mössb	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	-	Aga	Alr	-	-	-	Hydrated alumina	Quasi	XRD, DTA, TGA	12
Al-Cu	P	St	St	Ar	15	EP	Δt	(15-25)Cu + (10-20)Mn	-	XRD, DSC	13, 14
-Mn	-	-	-	-	-	-	Ev	Al + CuO	Cu + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SEM-EDX	15
Al-CuO	SM	3St(8g)	St	Ar	3	EP	-	40 < Al < 50	N-cryst (180 h)	XRD, TEM, Mössb	16
Al-Fe	P	6St(20)	St	-	10	EP	-	50 < Al < 80	Am (180 h)	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	80 < Al < 90	N-cryst (180 h)	-	-
Al-Fe	-	-	-	Ar	90	EP	-	Fe < 10	F.c.c. Al(Fe)	XRD, DSC, TEM, Mössb	17
-	-	-	-	-	-	-	-	17 < Fe < 33	Am (454 h)	-	-
Al-Fe	CR	-	St	Ar	90	EP	-	Fe = 20, 24.4, 33	Am (30 passes)	XRD, DSC	17
-	-	-	-	-	-	-	Δt	Al = 75.5, 80	Am (180 h)	XRD, DSC, EM, Mössb	11, 18
Al-Fe-Ti	-	-	-	-	-	-	-	Al-40Fe-4Ti	-	XRD, TEM, Mössb	11
Al-FeO	P	St	St	-	4	EP	Δt	AlFe65 + 0.5 wt% C	Am + Cryst	XRD, SEM, TEM	19
AlMgLi	-	-	-	-	-	-	-	AlLi3.1 wt% + AlMg4.2 wt%	Cryst	Hardness, DSC, TEM	20
Al-Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	Am (60 h)	XRD, DSC, TEM	Zdujic
Al-Nb	P	-	-	-	-	EP	-	Al <sub>50</sub> Nb <sub>50</sub>	Am + Cryst	-	21
-	-	-	-	-	-	-	-	Al <sub>60</sub> Nb <sub>40</sub>	Cryst	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	> 70 at.% Al	M <sub>9</sub> N-cryst b.c.c. (200 h)	XRD	22, 23
Al-Nb	P	St	St	Ar	10	ICM	-	AlNb <sub>3</sub> + AlNb <sub>2</sub>	-	-	-
-	-	-	-	-	-	EP	-	Al <sub>15</sub> Nb <sub>85</sub>	-	-	-

Al-Ni	SM	St	Ar	EP	IC	Al <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub> Al	IC AlNi (30 h) Am + cryst (50 h)	XRD, DSC XRD, DSC, TEM, Hardness	24 25, 26
AlFeO	P	-	Ar	-	OXM	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+anneal)	XRD, DTA	12
Al-Pd	SBM	-	Ar	-	EP	Al <sub>50</sub> Pd <sub>50</sub>	N-cryst AlPd > 65 h	XRD, DSC	27
Al-Pt	CW	-	He	-	EP	Al <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>	Am (130 Passes)	XRD, DSC, SEM	28
Al-Ru	SM	4St	Ar	-	IC	AlRu	Cryst (32 HBM)	XRD, DSC, TEM	29, 30
Al-Ta	RM	St(14-19)	Ar	108	EP	10 < Al < 70 75 < Al < 90	Am (300 h) Am + cryst Al (300 h)	XRD, DTA, SEM	31, 32
Al-Ti	SM	-	Ar	-	EP	Al <sub>25</sub> Ti <sub>75</sub>	Am (9 h)	XRD, DSC	24, 33, 34
Al-Ti	P	St	Ar	8	EP	Al <sub>75</sub> Ti <sub>25</sub>	Cryst Al(Ti) (21 h0)	SEM, TEM, Mech	35
Al-Ti	-	-	-	-	EP	12.5 < Ti < 26	Al + Al <sub>3</sub> Ti	SEM, TEM, Mech	36
Al-Zr	SM	-	-	-	EP	7.5 < wt.% Ti < 15 17.5 < Al < 40	Am	XRD, DSC, TEM	37
As-Ga	P	5St(15)	Ar	-	IC	Al < 15 BMC AsGa	Cryst ESS (Zr) Am + N-cryst	XRD, DSC, SEM, TEM	38
Au-La	V	1St(60)	Ar	0.5 g	ICM	Au <sub>5</sub> La <sub>5</sub>	Am (130 h)	XRD, DSC	9, 10, 39
B-Co	P	-	Ar	-	EP	Co <sub>75</sub> B <sub>25</sub>	Low Ev Am + cryst	XRD	40
B-CoFeSi	SBM	-	He	-	ICM	B <sub>10</sub> Co <sub>70</sub> Fe <sub>10</sub> Si <sub>5</sub>	High Ev Am → t-Co <sub>2</sub> B Am (90 h)	XRD, DSC, TEM	41
B-CoFeSi	-	-	-	-	-	-	-	XRD, SEM, TEM, Mössb	41
B-Cr	P	-	Ar	4	EP	B = 50, 66.6	Am(B) + XCr (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
B-Fe	V	St(10)	-	-	IC	BF <sub>2</sub>	Cryst	XRD, DSC	43
B-Fe	SBM	-	-	-	EP	B = 20, 34 B = 50, 60	N-cryst	XRD	44
B-Fe	V	-	-	-	Am	Fe <sub>60</sub> B <sub>40</sub>	Am (30-60 min)	XRD, DSC, TEM, SEM	45
BFeNd	P	St	Ar	-	EP	B <sub>4</sub> Fe <sub>77</sub> Nd <sub>15</sub>	Cryst (30 h)	XRD, DSC, Magn	46
BFeNiP	P	St	Ar	9.56	-	Fe + Ni + FeP27.7 + FeB17.8	Am B <sub>6</sub> Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>14</sub>	XRD, DSC, SEM	47
BFeNiSi	P	St	Ar	9.56	-	Fe + Ni + FeSi76.2 + FeB17.8	Am B <sub>12</sub> Fe <sub>30</sub> Ni <sub>30</sub> Si <sub>10</sub>	XRD, DSC, SEM	47
BFeSi	C	-	-	-	Am	Fe <sub>77</sub> B <sub>13</sub> Si <sub>9</sub>	Fe <sub>3</sub> B + α-Fe	XRD, DSC, SEM	48
B-Nb	P	St	Ar	4	EP	B = 50, 66.6	-	XRD, SEM, TEM	42
B-Ti	SBM	St	He	-	EP	B = 66.6	Cryst TiB <sub>2</sub>	XRD, SEM	49
B-Ti	SBM	-	-	-	EP	B <sub>66</sub> Ti <sub>34</sub>	Cryst TiB	XRD, SEM	44
BaCuY	SM	2St(13)	He	8	EP	Ba <sub>3</sub> Cu <sub>70</sub> Y <sub>30</sub>	Am + cryst (10 h)	XRD	50
BiFeZnO	P	Cer	Ar	-	OXM	BiFeO <sub>3</sub> + ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Am + Cryst (250 h)	XRD, Magn	51
Bi-Mn	SM	St(8)	-	5	EP	Bi <sub>50</sub> Mn <sub>50</sub>	Cryst BiMn (8 h)	XRD, DSC, SEM	52
C-Cu	V	1St(13)	Ar	60-73	EP	Cu-5vol.%C (graphite)	-	SEM, Hardness	53
C-Fe	SM	CW	Ar**	5-10	EP	Fe = 50, 75, 80	Carbides	Mössb	54
C-Fe	P	CW	Ar**	40	BMC	-	-	-	44
C-V	SBM	-	-	-	EP	C = 50 C = 33	N-cryst Am + N-cryst	-	-

(continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
C-W	SBM					EP	-	C=30 C=50 CdTe	N-cryst Am+N-cryst Cryst		44
Cd-Te	P	5St(15)	St	Ar	-	IC	-			XRD, DSC, SEM, TEM	38
Co-Cr	P	-	-	Ar	-	EP	-	50<Co Co<40	ESS Co(40% Cr) ESS Cr(40% Co)	XRD	55
Co-Gd		1CW	CW	Ar	-	EP	Δ	Co <sub>90</sub> Gd <sub>10</sub>	Am+cryst	XRD	56
Co-Gd	-	-	-	-	-	IC	-	Co <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> Gd <sub>2</sub> Co <sub>13</sub> La <sub>31</sub>	Am+cryst Am+cryst	Magn	57
Co-La	V	St(60)	CW	Ar	-	ICM	Δ		Co+β-La	XRD	9, 10
Co-Mn	P	-	-	Ar	-	EP	-		ESS Co(40% Mn) ESS Mn(50%Co)	XRD, DSC, Magn	45
Co-Nb	A	St	St	-	-	EP	-	Co<85 Co>85	Am (>40 h) Cryst (>40 h)	XRD, DSC, DSM, Magn	58
Co-Nb	P	St(12)	St	Ar	10	EP	Δ	20<Co<85 10<Co<95	Am 30<Co<85 (30 h) Am 35<Co<85 (100 h)	XRD, DSC	59
Co-Nb	P	-	-	Ar	-	EP	-	Co <sub>97</sub> Nb <sub>3</sub> Zr <sub>15</sub> Co <sub>91.5</sub> Nb <sub>11.5</sub> Zr <sub>5</sub> Co <sub>100-x</sub> (NbZr) <sub>x</sub> 5<x<13	Am	XRD, DSC, DTA XRD, DSC	60 61, 62
Co-NbZr	A	St	St	Ar	-	EP	-		Am	XRD, DSC	63
Co-NbZr	P	-	-	Ar	-	ICM	Δ	13<x<25 Co <sub>91.5</sub> Nb <sub>11.5</sub> Zr <sub>5</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am+cryst		
Co-NbZr +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	S	St	Ar	-	-	-		Am+cryst Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Am (Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> ) <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> Am (Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> ) <sub>75</sub> Zr <sub>25</sub>	XRD, Magn	62
CoNiZr	A	St	St	Ar	-	EP	-		Am+cryst Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Am+cryst Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XRD, Magn	62
CoNiZr +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	St	St	Ar	-	EP	-	(Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> ) <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub> (Co <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> ) <sub>75</sub> Zr <sub>25</sub> Co <sub>90</sub> Sn <sub>10</sub>	Am+cryst Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Am (-70 °C, 12 h) Cryst (RT, 14 h)	XRD, Magn	62
Co-Sn	SM	St	St	Ar*	5.6	EP	-		Am	XRD, Ultrason	64
Co-Ti	G	St	St	N <sub>2</sub>	-	EP	Δ	Co <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	Am (64 h)	XRD	65
Co-Ti	P	-	St	Ar	13	EP	-	Co <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	Am (30 h)	XRD, DSC, Magn	66
Co-Ti	A	St	St	-	-	EP	Δ	Co<80 Co>80	Am (>40 h) Cryst	XRD, DSC	58
Co-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	CoTi+Co <sub>2</sub> Ti	Am Co <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	XRD, DSC	67
Co-V	P	-	-	Ar	-	EP	-	Co<40 40<Co<67 67<Co	ESS V(40%Co) Am ESS Co (33 V) Am (300 h)	XRD	55
Co-Y	P	25St(14-19)	St	Ar	-	IC	Δ	Co <sub>3</sub> Y	Am	EXAFS, Magn	51
Co-Y	P	CW	CW	-	-	IC	-	YCo <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> YCo <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Am	XRD, Mössb	1
Co-Zr	P	-	-	-	-	EP	-	Co<27 27<Co<92 92<Co	Am+cryst (30 h) Am+ESS Zr(4% Co) Am	XRD	55
Co-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	Co <sub>33</sub> Zr <sub>67</sub>	Am+ESS Co(5% Zr) Am (20 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69
Co-Zr	A	-	-	Ar	-	EP	E, v	75<Co<90 Co=95	Am (<40 h) Cryst	XRD, DSC	58, 70-72

Cr-Cu	V	St	Ar	g	EP	Δ	Cu + 5vol.%Cr	Cryst (12 h)	ANU, USC XRD, SEM, TEM, Mech	73 74 75
Cr-Cu		St	Ar**	-	EP	Δ	30 < Cu < 70	N <sub>2</sub> Grain refinement and amorphization	XRD, TEM	75
Cr-Nb	P	-	Ar	4	EP	Δ	Cr <sub>66</sub> Nb <sub>33.3</sub>	Cr <sub>3</sub> Nb (15 h) → Am (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
Cr-Nb	P	-	Ar	-	EP	Δ	25 < Cr < 80	Am 35 < Cr < 70 (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Cr-Si	P	-	Ar	4	EP	Δ	Cr <sub>13.3</sub> Si <sub>86.6</sub>	Cryst CrSi <sub>2</sub> (60 h)	XRD, SEM, TEM	42
Cr-Ti	P	St	Ar	13	EP	-	Cr <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	Am + cryst (30 h)	XRD, Magn	66
Cr-Ti	SM	St	Ar	10	ICM	-	Cr <sub>63</sub> Ti <sub>37</sub>	Am + cryst	XRD, DSC, TEM, SEM	67
Cr-Zr	V	1St(60)	Ar	-	M	Δ	Cr <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> + Cr <sub>13</sub> Ti <sub>7</sub>	F.c.c. Zr + Cr	XRD	10
Cr-Zr	P	-	Ar	13	EP	-	Cr <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	Am + cryst (30 h)	XRD	69
Cu-Er	CR	4St	Ar	-	EP	-	Cu <sub>72</sub> Er <sub>28</sub>	Am	XRD, DSC	76
Cu-Er	SM	4St	Ar	-	ic	-	CuEr	N-cryst (24 h)	XRD, DSC, TEM	29
Cu-Hf	-	-	-	-	-	-	30 < Cu < 70	Am	XRD, DSC	77
Cu-Mo	P	St	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%Mo	Cryst (12 h)	XRD, EM, Mech	74
Cu-Nb	P	St	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%Nb	Cryst (12 h)	XRD, SEM, TEM	74
Cu-Nb	P	-	Ar	-	EP	-	Cu = 5, 50	Cryst (> 100 h)	XRD, DSC, DTA	60
CuNbGe	R	WC(10)	Ar	50	EP	Δ	Cu <sub>44</sub> Nb <sub>42</sub> Ge <sub>14</sub>	Am (24 h)	XRD, TEM	78
CuNbSi	R	WC(10)	Ar	50	EP	Δ	Cu <sub>44</sub> Nb <sub>42</sub> Si <sub>14</sub>	Am (24 h)	XRD, TEM	78
CuNbSn	R	WC(10)	Ar	50	EP	Δ	Cu <sub>44</sub> Nb <sub>42</sub> Sn <sub>14</sub>	B.c.c. → Am (24 h)	XRD, TEM	78
CuNiTi	P	3CW(15)	-	10	EP	-	Cu <sub>2</sub> Ni <sub>100-x</sub> Ti <sub>100-x</sub> x = 10, 30	Am x = 20	XRD, TEM	79
Cu-Ru	SM	St	Ar	-	EP	Δ	Cu <sub>40</sub> Ru <sub>60</sub>	Am + cryst	XRD, DSC	24
Cu-Ta*	P	St(11)**	Ar	4	EP	Δ	Cu <sub>70</sub> Ru <sub>30</sub>	Cubic + MS(7) (130 h)	XRD, DTA, SEM	80
Cu-Ta*	V	CB(10)	Ar	-	EP	Δ	Cu <sub>90</sub> Ta <sub>10</sub>	Am (Δt > 100 h)	XRD, Neutrons	43
Cu-Ta*	P	St	Ar	4	EP	Δ	Cu + 5vol.%Ta	Cryst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-Ta*	P	CB(10)	Ar	7	EP	Δ	Cu <sub>90</sub> Ta <sub>10</sub>	Am (120 h)	XRD, DSC, EXAFS	81
Cu-Ti	SM	-	Ar	-	EP	Δ	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	Am (29 h)	XRD, DSC	24, 82, 83
Cu-Ti	P	-	Ar	13	EP	-	Cu <sub>97</sub> Ti <sub>3</sub>	F.c.c. Cu(Ti) (28 h)	RX, DSC, Magn	66
Cu-Ti	SM	St	Ar	10	ICM	-	Cu <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	Am (30 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Cu-Ti	P	WC(3-10)	Ar	3-10	EP	-	10 < Cu < 87	Am (9 h)	XRD, SEM, DSC	84
Cu-V*	P	S	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%V	Cryst (12 h)	XRD, SEM, TEM, Mech	74
Cu-V*	P	20CB(11)	Ar	20 g	EP	Δ	Cu <sub>90</sub> V <sub>10</sub>	Am (120 h)	XRD, DSC, Neutron	85
Cu-W*	P	5St(15)	Ar	10 g	EP	-	0 < Cu < 100	Am + cryst	XRD, SEM-TEM, DTA	86
Cu-W*	P	St	Ar	4	EP	-	Cu + 5vol.%W	Cryst (12 h)	XRD, SEM, TEM	74
Cu-Y	SM	2St(13)	He	8	EP	-	Y = 28	Am	XRD, DSC	50
Cu-Zn	SM	St(8)	Ar	5	EP	-	Y = 67	Cryst (CuY + Y)	XRD, DSC, TEM	87
							Cu = 50, 52.5**	B <sub>2</sub> CuZn + Martensite (3 h)	XRD, DSC, TEM	87

(continued)

TABLE 1. (continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Cu-Zn	P	CB	CB	Ar	-	IC	Δr	Cu <sub>2</sub> Zn <sub>9</sub>	Cryst (60 h)	XRD, DSC	88
Cu-Zn	CW					EF	-	18 < Cu < 75	Cryst	XRD, TEM	89
Cu-Zr	CW					EP	-	Cu <sub>40</sub> Zr <sub>40</sub>	Am	XRD, DSC	90
Cu-Zr	P		St	Ar	13	EP	-	Cu <sub>40</sub> Zr <sub>40</sub>	Am (20 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69
Cu-Zr	SM	20St*(8)	St*	Ar	10	EP	-	Cu = 40, 50, 60	Am (13 h)	XRD, DSC	91
Cu-Zr	SM	St	St	Ar	10	IC	-	CuZr, Cu <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub>	Am (13-15 h)	XRD, DSC	67
Cu-Zr	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	Cu <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> + Cu <sub>11</sub> Zr <sub>14</sub>	Am Cu <sub>40</sub> Zr <sub>60</sub>	XRD, DSC, SEM, TEM	67
CuO-Fe	SM	3St(8g)	St	Ar	3		-	CuO + Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Cu	SEM-EDX	15
CuO-Ti	SM	3St(8g)	St	Ar	3		-	CuO + Ti	TiO <sub>2</sub> + Cu	SEM-EDX	15
Fe-Nb	-	-	-	Ar	-	EP	-	5 < Fe < 85	Am 35 < Fe < 75 (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Fe-Si	P	St(9.5)	St	Ar	12	EP	Δr	Fe <sub>93</sub> Si <sub>13</sub>	Am (7)	XRD, DSC, SEM, Magn	92
Fe-Sm-V		P	St	Ar		EP	-	Fe <sub>90</sub> Sm <sub>13</sub> V <sub>13</sub>	Cryst ThMn <sub>12</sub> (64 h)	XRD, Magn	93
Fe-Ti	G	St	St	N <sub>2</sub>	-	EP	Δr	Fe <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	Am (64 h)	XRD, DSC, SEM	65
Fe-Ti	P	-	St	Ar	13	EP	-	Fe <sub>90</sub> Ti <sub>10</sub>	Am + cryst (30 h)	XRD, Magn	66
Fe-Ti	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	FeTi + Fe <sub>2</sub> Ti	Am Fe <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	XRD, DSC, SEM, TEM	67
Fe-V	SM	CW	CW	N <sub>2</sub>	6	EP	Δr	Fe <sub>90</sub> V <sub>10</sub>	Am + cryst (50 h)	XRD, TEM, Mössb	94
Fe-V	SM	CW	CW	Ar**	5-10	EP	-	Fe <sub>90</sub> V <sub>10</sub>	Am + N-cryst (48 h)	Möss	54
Fe-Zr	P	St(10)	St	Ar	10	EP	Δr	Fe <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	Am	XRD	95
Fe-Zr	P	-	-	-	-	IC	BMC				
Fe-Zr	P	St(10)	St	Ar	13	EP	Δr	FeZr <sub>3</sub>	Am + cryst (60 h)	XRD	96
Fe-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	20 < Fe < 80	Am (60 h)	XRD, DSC, Magn	68, 69, 97
						EP	-	30 < Fe < 78	Am	XRD, Mössb	98
						EP	-	80 < Fe < 95	Am + cryst		
Ge	P	5St(15)	St	Ar	10 g		-	BMC cryst Ge	Am + N-cryst	XRD, SEM, TEM	99
Ge-Nb	SM	-	-	-	-	EP	Δr	Ge <sub>25</sub> Nb <sub>75</sub>	Am + N-cryst (13 h)	XRD, TEM	100
Ge-Nb	-	-	-	-	-	EP	Δr		Am	XRD	101
Ge-Pb*	SM	St(8)	St	Ar	6	EP	Δr	0 < Ge < Pb	Am (7) + cryst (32 h)	XRD, DSC, TEM	102
Ge-Si	SM	St*(8)	St*	Ar*	5	EP	Δr	0 < Ge < 100	Cryst Ge <sub>100-x</sub> Si <sub>x</sub> (8 h)	XRD, DSC, SEM	52, 103
Ge-Si	P	5St(15)	St	Ar	10 g	EP	-	Ge = 25, 50, 75 <sup>wt</sup>	Am + N-cryst	XRD, DSC, DTA, EM	104
Ge-Sn*	SM	St(8)	St	Ar	6	EP	Δr	0 < Ge < 100	Am + cryst (32 h)	XRD, DSC, TEM	102
Ge-Sn*	SM	St(8)	St	Ar	6	EP	Δr	Sn = 10, 50, 70	Cryst (60 h)	XRD, DSC, SEM, TEM	105
La-Ni	V	1St(60)	CW	Ar	-	M	Δr	La = 34, 43	β-La + Ni	XRD	9, 10
Mg-Ni	CW					EF	-	0.5 < Mg < 0.8	Am Mg <sub>60</sub> Ni <sub>40</sub>	XRD, DSC, SEM	106
Mg-Ti	SM, A	St	St	Ar	-	EP	Δr	TiMg <sub>9</sub> <sup>wt</sup>	Ms f.c.c. Ti(6% Mg)	XRD, DSC, DTA, TEM	107
Mg-Zn	SBM	-	-	He		ICM	Δr	Mg <sub>90</sub> Zn <sub>10</sub>	Am (58 h)	XRD, RBS, DSC, SEM	108
Mn-Nb	P	-	-	Ar	-	EP	-	45 < Mn < 55	Am (100 h)	XRD, DSC, DTA	60
Mn-Si	SM	St	St	Ar	10	ICM	-	Mn <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> = MnSi + Mn <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	Cryst	XRD	67

Min-Ti	P	St	Ar	13	EP	Mn <sub>40</sub> Ti <sub>40</sub>	Am + cryst α-Fe (30 h)	XRD, Magn	66, 68
Mn-Ti	SM	St	Ar	10	ICM	Mn <sub>2</sub> Ti	Am Mn <sub>2</sub> Ti <sub>39</sub>	XRD, DSC, SEM,	67
Mn-Zr	P	St	Ar	13	EP	+ Mn <sub>5,2</sub> Ti <sub>4,8</sub>	Am (30 h)	TEM	69
Mo-Ni	SM	-	Ar	10	EP	Mn <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	Am + cryst (28 h)	XRD, DSC	24, 109
Mo-Ni	SM	-	CW	-	EP	Mo <sub>98</sub> Ni <sub>2</sub>	ESS Ni(13% Mo) (20 h)	XRD, EXAFS	110
Nb-Ni	CW	-	-	-	EF	Mo <sub>100</sub> Ni <sub>0</sub>	ESS Ni(23% Mo) (40 h)	XRD, SEM	111
Nb-Ni	SM	St(9.5)	Air	3-10 g	EP	Nb <sub>40</sub> Ni <sub>60</sub>	Am + Ni + Nb + Ni <sub>3</sub> Nb	XRD, DSC	2
Nb-Ni	SM	St(8)	Ar*	10	EP	Nb <sub>40</sub> Ni <sub>60</sub>	Am (14 h)	XRD, DSC, TEM	112
Nb-Ni	P	St(15-20)	Ar	30 g	EP	10 < Ni < 20	Am + cryst	XRD, EXAFS	113
Nb-Ni	P	St	Ar	4	EP	20 < Ni < 83	Am (280 h)	XRD, DSC, SEM,	114, 115
Nb-Ni	P	-	Ar	-	EP	83 < Ni < 90	Am 0.2 < Ni < 0.8 (64 h)	TEM	60
Nb-Si	P	-	Ar	-	EP	Nb <sub>40</sub> Ni <sub>60</sub>	Am 20 < Nb < 80 (100 h)	XRD, DSC, DTA	42
Nb-Sn	SM	St*(8)	Ar*	4, 6, 8	EP	10 < Nb < 90	NbSi <sub>3</sub> → Am	XRD, SEM, TEM	101
Nb-Sn	R	WC(10)	WC	50	EP	Nb <sub>33.5</sub> Si <sub>44.5</sub>	Nb <sub>3</sub> Sn → Am (100 h)	XRD	78
Ni-Er	CR	-	-	-	EF	Nb <sub>75</sub> Sn <sub>25</sub>	Am (24 h)	XRD, DSC	76
Ni-Hf	SBM	-	-	-	EP	Nb <sub>75</sub> Sn <sub>25</sub>	Am (18 h)	XRD, DSC	77
Ni-Si	V	1S(60)	CW	Ar	IC	15 < Ni < 65	Ni + Si	XRD, DSC, EDX	44
Ni-Sn	SM	-	-	-	EP	Ni <sub>50</sub> Si <sub>50</sub>	Am + Ni(Sn) (144 h)	XRD, SEM, TEM	117
Ni-Ti	SM	-	Ar	10 g	EP	Ni <sub>3</sub> Sn + Ni	Am + μ-cryst	XRD, DSC	118, 119
Ni-Ti	SM	60St(6)	Ar	-	EP	Ni <sub>3</sub> Sn + Sn	Am (12-17 h)	XRD, Neutron	120
Ni-Ti	SM	-	Ar	-	EP	60 < Ni < 80	Am (> 11 h)	XRD	33
Ni-Ti	G	St	N <sub>2</sub>	-	EP	Ni <sub>15</sub> Sn <sub>25</sub>	Am (16 h)	XRD, DSC, SEM	65
Ni-Ti	SM	-	-	-	EP	Ni = 35, 45, 50	Am (64 h)	XRD, EXAFS	121, 122
Ni-Ti	P	4St	Ar	13	EP	35 < Ni < 60	Am (30 h)	XRD, DSC, Magn	66
Ni-Ti	A	-	Ar	-	IC	Ni <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	N-cryst	XRD, DSC, TEM	29
Ni-Ti	CR	-	-	-	IC	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	Am	TEM, HREM	61
Ni-Ti	SM	St	Ar	10	ICM	Ni <sub>50.3</sub> Ti <sub>49.7</sub>	Am + N-cryst	XRD, DSC, SEM,	123
Ni-Ti	SM	60St(6)	Ar	10 g	EP	NiTi + N <sub>3</sub> Ti	Am Ni <sub>60</sub> Ti <sub>40</sub>	TEM	67
Ni-Ti	CR	20St(14)	Ar	30 g	EP	Ni <sub>15</sub> Ti <sub>85</sub>	Am	XRD, DSC, SEM	124-126
Ni-Zr	CW	1St(60)	CW	Ar	EP	NiTi <sub>2</sub>	Am	DSC, TEM	127
Ni-Zr	V	-	-	-	EP	Ni <sub>50</sub> Ti <sub>50</sub>	Am (800 h)	XRD, DSC, Neutron	128
					EP	Ni <sub>40</sub> V <sub>60</sub>	Am + cryst	XRD, DSC	90
					EP	Ni = 62, 68	Am (70 h)	XRD, DSC,	10
					ICM	Ni <sub>62</sub> Zr <sub>38</sub>	Am Ni <sub>61</sub> Zr <sub>39</sub> (21 h)	SEM-EDX	

(continued)

A-B	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	References
Ni-Zr	CW					EF	-	Ni=61 Ni=64 Ni=71 20 < Ni < 70 Ni=80 Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> NiZr <sub>2</sub> + Ni <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub> 0 < Ni < 100 0 < Ni < 100	Am + cryst (?) Am Am + cryst (?) + Ni Am Am + cryst (?) Am AM Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> AM Ni <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub> Am 20-30 < Ni < 75-85 Am, or am + cryst Am, or am + cryst Am, or am + cryst Am F <sup>α</sup> (E, ν, T)	XRD, DSC, TEM XRD XRD, SEM XRD, SEM, DSC XRD, DSC XRD, DSC, SEM, TEM XRD, DSC, SEM, TEM XRD XRD, H <sub>2</sub> probe XRD, DTA XRD XRD XRD, DSC	111, 129 130 131 52 132 133 134 135
Ni-Zr	-	St	St	Ar	4	EP	-				
Ni-Zr	V	St*(63)	St	Vac	5 g	IC	-				
Ni-Zr	SM	St	St	Ar*	5 g	ICM	-				
Ni-Zr	P	St	St	Ar	15	EP	Δr				
Ni-Zr	P	St	St	Ar	10 g	EP	Δr				
Ni-Zr	P	5St(15)	St	Ar	10 g	IC	Δr				
Ni-Zr	SBM	5St(15)	St	Ar	10 g	ICM IC	E, ν Δr E, ν, T	Ni <sub>10</sub> Zr <sub>9</sub> , Ni <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub>			
Ni-Zr	P	-	St	Ar	-	EP	-	35 < Ni < 83	Am (60 h)		136
Ni-Zr	P	-	St	Ar	13	EP	-	27 < Ni < 78	Am (20 h)		68, 69
Ni-Zr	SM	3St	St	Ar	7 g	EP	-	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>66</sub>	Am (10 h)		137
Ni-Zr	A	St	St	Ar	-	EP	-	Ni <sub>41</sub> Zr <sub>59</sub>	Am (16 h)		62
Ni-Zr	SM	St	St	Ar	10	EP	ΔFr	24 < Ni < 85	Am		67, 138, 139
						EP		10 < Ni < 22	Am + Zr (Ni)		
						EP	Ni=90	Am + Ni (Zr)			
						ICM		Ni <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub> + NiZr <sub>3</sub>			
Ni-Zr	V	S(10)	St	Ar	20 g	EP	T	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	Am Ni <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub> (8 h)		43, 87, 140
Ni-Zr	P	5St(15)	St	Ar	10 g	EP, ICM	Δr	NiZr <sub>3</sub>	Am Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> (18 h)		141
Ni-Zr	P	St	St	Ar	4	EP	Δr	40 < Ni < 60	Am + cryst - 120 °C < T < 200 °C		142-144
						ICM		30 < Ni < 70	Am (60 h)		
						ICM		Reversibility (?)	Am (120 H)		
Ni-Zr	SM	St	St	Ar	7 g	EP	Δr	Ni <sub>61</sub> Zr <sub>39</sub>	Am → Am + cryst		
Ni-Zr	-	25St	St	Ar	-	EP, IC	Δr	Ni <sub>33</sub> Zr <sub>66</sub>	Am (Ni <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub> ) → am + cryst		145, 146
Ni-Zr	P	12St(10)	St	Ar	-	ICM	Δr	Ni=50, NiZr 34 < Ni < 78	Am (8 h) Am Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> (400 h)		51 147-149
Ni-Zr	V	S(60)	St	-	0.5 g	ICM	-	Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> Ni <sub>10</sub> Zr <sub>7</sub> + Ni <sub>11</sub> Zr <sub>9</sub>	Am + cryst		
Ni-Zr	V	St	St	Ar	1-2 g	EP	BMC	Ni <sub>62</sub> Zr <sub>34</sub>	Am (20 h) Am Ni <sub>61</sub> Zr <sub>39</sub> (21 h)		149, 150
Ni-Zr	CR	St	St	Ar	-	EP	-	Ni <sub>12</sub> Zr <sub>78</sub>	Am		151
Ni-Zr	A	St	St	Ar	-	Am	-	Am Ni <sub>61</sub> Zr <sub>39</sub> + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Am + cryst (?) Am + cryst Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (21 h)		127 61, 62

Pd-Si	P	St(10)	St	Ar	10	EP	-	Pd <sub>40</sub> Si <sub>20</sub>	Am + cryst	XRD, SEM-EDX	152
Pd-Ti	V	CW	CW	Ar	5	ICM	Δ	42 < Ti < 85	Am (17 h)	XRD, DTA	153
Pd-Zr	V	-	-	-	-	ICM	-	Ti = 35 45 < Pd 45 > Pd	Am + cryst Am (60 h)	XRD, EDX	154
Pt-Sb	CW	-	-	-	-	EF	-	Pt <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>	Am + PdZr <sub>3</sub>		
Ru	SM	St	St	Ar	-	IC	Δr	RuSi (CsCl)	Am + cryst Cryst (32 h)	XRD, DSC, SEM	111
Ru-Si	SM	4St	St	Ar	13	IC	-	-	Cryst (24 h)	XRD, TEM, DSC	30
Si	P	St	St	Ar	10 g	-	-	-	N-cryst (70 h)	XRD, TEM, DSC	97
Si-Ti	P	St	St	Ar	10	EP	Δr	Si <sub>77</sub> Ti <sub>623</sub>	Am + N-cryst (70 h)	XRD, DSC, SEM	155
Si-Ti	SBM	-	-	-	-	EP	Δr	Si <sub>67</sub> Ti <sub>125</sub>	N-cryst Si <sub>7</sub> Ti <sub>3</sub> (200 h)	XRD	23
Si-Ti	P	St	St	Ar	15	EP	Δr	20 < Si < 80	Ms N-cryst b.c.c.	XRD	44
Si-Sn*	P	5S(15)St	St	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am25 < Si < 60 (25 h)	XRD, DSC, SEM	156
Si-Zn*	P	5S(15)	St	Ar	10 g	EP	-	70 < Si < 100	Am + Si(Sn) + Sn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Si-Zr	-	-	-	-	-	EP	-	-	Am + Si(Zn) + Zn(Si)	XRD, DSC, SEM, TEM	157
Ti-V	P	-	-	-	-	EP	-	Ti <sub>40</sub> V <sub>60</sub>	Cryst (163 h)	XRD	73
V-Zr	P	St	St	Ar	13	EP	-	V <sub>60</sub> Zr <sub>40</sub>	ESS cryst (30 h)	XRD	66
V-Zr	V	-	-	-	-	EP	-	V <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>	Cryst (30 h)	XRD, DTA	69
						EP	-	V <sub>25</sub> Zr <sub>75</sub>	Am + cryst Am (140 h)	XRD, DSC	73, 148

Assim, neste trabalho escolhemos a composição  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  (composto  $\Gamma$ ) para ser produzida e caracterizada.

O plano seguido para apresentação deste trabalho é o seguinte:

No capítulo 2, uma ampla revisão bibliográfica sobre o método MA e os possíveis mecanismos físicos governando a reação de amorfização no Estado Sólido, além de critérios empíricos apresentados.

No capítulo 3, o arranjo experimental MA é descrito bem como os resultados obtidos para as ligas  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  e  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ . Ainda neste capítulo apresentaremos uma análise minuciosa desses resultados.

No capítulo 4, apresentaremos as principais conclusões tiradas deste trabalho.

## CAPITULO 2

### SÓLIDOS METÁLICOS AMORFOS

#### 2. SÓLIDOS AMORFOS

Sólidos amorfos ou não cristalinos são definidos como aqueles cuja estrutura atômica ( ou molecular ) não apresenta uma periodicidade, somente uma ordem espacial de curto alcance. Nos líquidos, geralmente, se observa uma ordem atômica de curto alcance, estatisticamente constante, entendida como uma decorrência de limitações topológicas pelo fato dos átomos ocuparem volumes finitos e das distâncias interatômicas serem da ordem de seus diâmetros efetivos. Tomando-se um átomo como centro, por exemplo, existe um número pequeno de possibilidades estruturalmente diferentes de se agruparem os primeiros vizinhos. A repetição de cada uma destas possibilidades, numa média, é o que caracteriza a ordem de curto alcance. Ao afastar-se do átomo central o número de possibilidades de ordenamento aumenta rapidamente até chegar praticamente ao infinito, quando então a distribuição atômica relativa ao átomo central se torna completamente aleatória.

Os sólidos são definidos arbitrariamente como um agrupamento denso de átomos capaz de manter sua forma, por um determinado tempo, frente a determinadas tensões, fato que pode ser expresso em termos da viscosidade  $\eta$  com valores da ordem de

$10^{13}$  a  $10^{15}$  poises. Comparativamente, as viscosidades de líquidos comuns como a água ou metais líquidos, estão em torno de  $10^{-2}$  poises.

A natureza estatística da ordem de curto alcance dos sólidos amorfos, uma vez que o ponto de equilíbrio da posição de cada átomo permanece fixo, depende apenas da configuração espacial. As limitações topológicas para os líquidos permanecem válidas como sendo as mínimas restrições ao posicionamento dos primeiros vizinhos. A medida que se acrescentam outras restrições, como por exemplo, ligações químicas com direções preferenciais, podem haver mudanças significativas na ordem de curto alcance sem que se altere a aleatoriedade das distribuições atômicas longe do átomo central.

Existem portanto, diversos tipos de sólidos amorfos cujas ordem de curto alcance podem estender-se à distâncias em torno de até  $20 \text{ \AA}$ , variando em função do número e do tipo das restrições existentes.

Por outro lado, não há um limite inferior bem definido para o "grau de amorficidade" de uma estrutura. Deste modo, a idéia de amorfo pode abranger situações descritas como empacotamentos aleatórios densos que obedecem apenas a critérios topológicos e também a estruturas organizadas como microcristais.

A caracterização estrutural dos sólidos amorfos, assim como a dos sólidos cristalinos, é de fundamental importância, pois suas propriedades estão diretamente relacionadas com o tipo de estrutura atômica local. Como nos sólidos amorfos não existe ordem de longo alcance, a questão da caracterização estrutural

está centrada na topologia da ordem de curto alcance.

## MECHANICAL ALLOYING

### 2.1 - MECHANICAL ALLOYING

Recentemente, tem sido mostrado que ligas amorfas podem ser sintetizadas por um número de novos caminhos diferentes dos métodos tradicionais de solidificação. Entre esses novos caminhos, a moagem mecânica (Mechanical Alloying-MA) de misturas de elementos cristalinos, na forma de pós, com alto grau de pureza, ou de compostos intermetálicos cristalinos (Mechanical Grinding-MG), é muito atrativa, uma vez que MA ou MG podem ser usadas para sintetizar uma grande quantidade de material, os amorfos na forma de pó ou na forma maciça, e também síntese de materiais que são imiscíveis por outras técnicas. As forças motrizes e os mecanismos que governam a moagem mecânica, induzindo à transformações de fase ainda estão sujeitas a debates e muitas investigações.

Inicialmente, a formação da fase amorfa ou cristalina induzida por MA, a partir da mistura de pós elementares, foi atribuída a microfusões locais produzidas pelos repetidos impactos mecânicos das esferas com as camadas formadas de pós elementares, os quais se solidificavam rapidamente, num processo similar a um "Quenching", formando uma estrutura microscópica amorfa ou cristalina. Também foi observada a amorfização induzida por MG em compostos cristalinos [14]. Estudos mais recentes sugerem que a amorfização de um composto intermetálico por MG é devido ao acúmulo de tensões e deformações produzidas em sua rede

cristalina pelos impactos mecânicos, gerando grande quantidade de defeitos estruturais (planares, de rede e desordem química), os quais aumentam enormemente a energia livre do composto intermetálico, ficando esta acima da energia livre da fase amorfa [15]. Esta grande instabilidade energética provoca uma reação de interdifusão no estado sólido, transformando o composto intermetálico para a fase amorfa.

Atualmente, a argumentação acima utilizada para explicar a amorfização de compostos intermetálicos é também usada para explicar a formação de ligas na fase amorfa ou cristalina, a partir da mistura dos pós elementares. De acordo com a explicação anterior, os impactos mecânicos deixam as redes cristalinas dos elementos puros energeticamente instáveis, devido a grande concentração de defeitos e deformações, permitindo a ocorrência de uma reação de interdifusão no estado sólido na interface formada por duas camadas adjacentes, produzindo uma liga amorfa ou cristalina, ou ainda uma solução sólida. Assim, a amorfização de um composto por MG ou a formação de uma liga por MA é atribuída a uma reação de interdifusão no estado sólido cuja cinética é controlada pela taxa de formação de defeitos estruturais durante a moagem mecânica.

Schwarz e Koch [15] mostraram que termodinamicamente, as ligas  $\text{Ni}_{33}\text{Ti}_{67}$  e  $\text{Ni}_{55}\text{Nb}_{45}$ , na forma de pós, podiam ser obtidas por dois modos diferentes usando MA:

(a) partindo da mistura dos elementos cristalinos puros, na forma de pós (MA), e,

(b) partindo da liga policristalina de mesma composição (MG).

A Figura 2.1.1 mostra o diagrama esquemático de energia livre das fases envolvidas em uma síntese de uma liga binária por MA e MG.

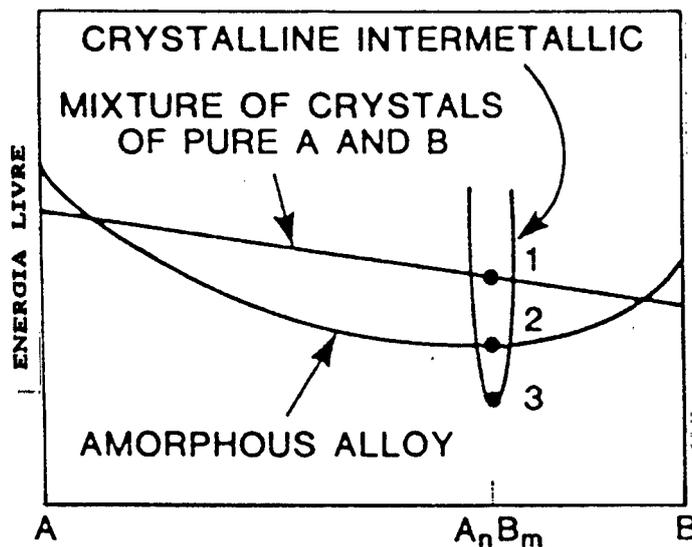


Fig. 2.1.1 Diagrama esquemático de energia livre das fases envolvidas na síntese de uma liga binária amorfa pela moagem dos pós. O estado amorfo 2 pode ser alcançado pela moagem dos pós A e B puros (estado 1), ou pela mistura de um composto intermetálico cristalino na forma de pó de mesma composição (estado 3) [16].

Do ponto de vista termodinâmico, os processos (a) e (b) são diferentes. De acordo com a Figura 2.1.1, o caso (a) corresponde a reação  $1 \rightarrow 2$ , onde o estado inicial tem uma energia livre muito maior do que aquele do produto final amorfo. Ambos os

sistemas Ni-Ti e Ni-Nb possuem um grande calor de mistura negativo na fase amorfa. Esse grande calor de mistura negativo é responsável pela força motriz da reação de interdifusão no estado sólido.

Para o caso (b), correspondendo a reação  $3 \rightarrow 1$ , o estado inicial (liga cristalina) tem uma energia livre menor do que aquela do estado final (liga amorfa). Para esta reação, os impactos mecânicos deverão aumentar a energia livre da liga cristalina para um nível superior a aquele correspondendo a energia livre da fase amorfa. Esta etapa ocorre porque a energia é armazenada no composto cristalino na forma de contornos de grãos, defeitos planares e de rede e pela desordem química.

A reação de amorfização no estado sólido pode ser dividida em três etapas, a saber:

1. Os padrões de difração de raios-X da mistura inicial mostram um contínuo alargamento dos picos com o aumento do tempo de moagem. Este alargamento está associado com a contínua diminuição da dimensão efetiva dos cristalitos com os impactos mecânicos.
2. A partir de um dado tempo de moagem, é observado que além do contínuo alargamento dos picos, a posição angular dos máximos de certos picos deslocam-se, dando a evidencia do início da formação de um ou mais compostos intermetálicos metaestáveis.
3. Com o aumento do tempo de moagem, os compostos formados se transformam em uma única fase amorfa homogênea, ou em uma fase

cristalina estável, porém não relaxada, devido as baixas temperaturas de moagem.

## REAÇÕES DE AMORFIZAÇÃO DURANTE A MOAGEM MECÂNICA

### 2.2. DEPENDENCIA DO TIPO DE MOINHO

Partindo da mistura de elementos cristalinos puros, na forma de pós, um grande número de sistemas estão sendo investigados, por exemplo Ni-Nb [17], Ni-Ti [18], Cu-Ti [19], e diversos sistemas do tipo metal transição-Zr [20] e outros sistemas mostrados no Quadro 1.1. Durante os primeiros estágios, a moagem feita com um moinho do tipo planetário usando esferas de aço, produz uma microestrutura de camadas devido a soldagem a frio e repetidas deformações mecânicas [18, 20, 21]. Posteriormente, a moagem leva a formação de uma interface, onde ocorre interdifusão dos espécimes, levando a formação de uma liga homogênea, cristalina ou amorfa [22]. Experimentos detalhados nos sistemas Ni-Ti [18], Cu-Ti [19], Fe-Zr [23], Co-Zr [24, 25], e Ni-Zr [26, 27] mostram que o sucesso na amorfização é possível sobre uma larga faixa de composições.

A reação de interdifusão pode ser compreendida comparando as diferentes energias livres dos elementos puros na interface com as energias livres da fase amorfa e das fases intermetálicas metaestáveis ali formadas. O estado estável termodinamicamente de um sistema é determinado por um mínimo na energia livre. Em sistemas metálicos, a energia livre do estado cristalino é sempre mais baixa do que a energia livre do estado

amorfo (metaestável). Assim, uma barreira de energia deverá ser vencida a fim de cristalizar uma liga amorfa. O princípio de formação de ligas amorfas por SSAT é baseada, nesse caso, em primeiro estabelecer um estado cristalino inicial tendo uma alta energia livre [28]. Isso pode ser alcançado pela formação da microestrutura de camada na interface, se o sistema possuir uma entalpia livre de mistura negativa, durante os primeiros estágios da moagem. A microestrutura de camada pode conduzir a formação de uma liga amorfa ou cristalina. A fase cristalina de equilíbrio é, naturalmente, preferida energeticamente. O fator decisivo é, contudo, a cinética de formação da fase. A fase amorfa ocorrerá se o tempo necessário para a sua formação for substancialmente menor do que aquele para a formação da fase cristalina.

Devido aos diferentes tipos de equipamentos de moagem existentes e as diferentes condições experimentais, surgem diferentes caminhos para as reações do tipo SSAT. Quando um moinho do tipo planetário é usado, um composto intermetálico aparece como produto intermediário na reação. Por outro lado, quando é utilizado um moinho do tipo vibratório a liga é obtida diretamente da mistura inicial do pó elementar.

A temperatura local atingida nos diferentes equipamentos de moagem é, provavelmente responsável pelas diferentes reações na fabricação da liga. Tem sido observado que a faixa de composição da liga amorfa é dependente do caminho da reação de amorfização. Weeber e colaboradores [29] estudaram a amorfização da liga Ni-Zr por diferentes equipamentos de moagem que levam a diferentes caminhos de reações de amorfização. Para o

moinho do tipo planetário, onde os compostos intermetálico cristalino são produtos intermediários, eles encontraram que a faixa de composição para obtenção da liga amorfa Ni-Zr é de 55 até 65 at.% Ni [29].

A Figura 2.2.1 mostra o padrão de difração de raios-x para a liga  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ , obtida usando-se um moinho do tipo planetário. Observamos que este padrão não corresponde a aquele medido para o composto em equilíbrio de mesma composição, obtido por melt-spinning [30]. As fases cristalinas intermediárias observadas na Figura 2.2.1 não foram identificadas e são provavelmente metaestáveis. Weeber e colaboradores observaram que após 7,5 horas de moagem, um fino filme lustroso envolvia as superfícies das esferas empregadas e somente uma pequena fração da mistura inicial permanecia no fundo do container. Após 20,8 horas de moagem, este filme fino despreendeu-se das esferas, transformando-se em uma liga  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ , na forma de pó, completamente amorfo. O máximo do halo principal é  $K = 4\pi \text{ sen}\theta/\lambda = 2,81 \text{ \AA}^{-1}$ , o qual é comparável com o valor para a liga amorfa de mesma composição produzida por "melt spinning" [30].

O padrão de difração de raios-X para a liga  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$  amorfa obtida após diversos períodos de moagem, usando um moinho do tipo vibrador é mostrado na Fig.2.2.2. É visível que a intensidade das reflexões de Bragg decrescem com o aumento do tempo de moagem e que um largo halo característico de uma liga amorfa surge durante a moagem mecânica. O máximo deste halo principal está em  $K = 2,94 \text{ \AA}^{-1}$  e é maior do que o valor encontrado para a liga amorfa de mesma composição preparada por

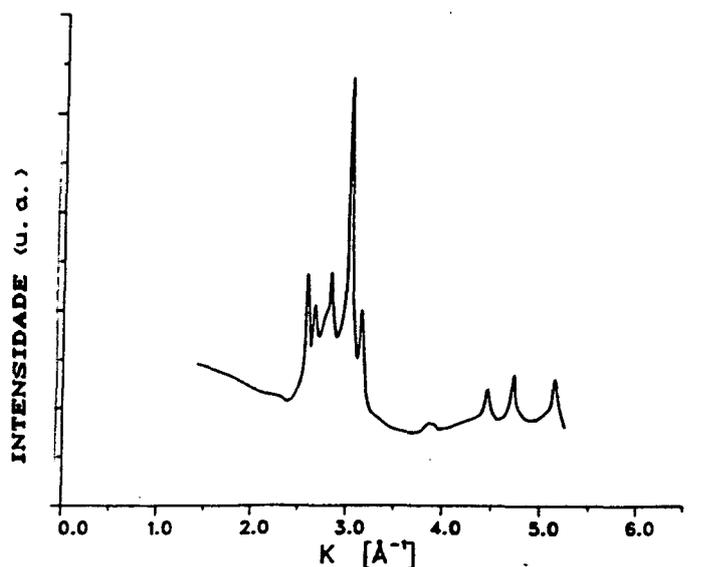


Fig. 2.2.1. Padrão de difração do produto intermediário na reação de amorfização do  $\text{Ni}_{62}\text{Zr}_{38}$ , após 7,5 horas de moagem no moinho do tipo planetário com doze esferas [29].

"melt-spinning" [30] (valores interpolados,  $K = 2,84 \text{ \AA}^{-1}$ ). As reflexões de Bragg observadas no padrão, após 70 horas de moagem são impurezas de carbeto de tungstênio provenientes do container usado. Dos padrões de difração foi concluído que os elementos níquel e zircônio são transformados diretamente em uma liga amorfa. Esse caminho de reação SSAT foi também observado por Hellsten e Schultz [20].

Uma possível explicação para as diferenças observadas nas Figuras 2.2.1 e 2.2.2 é que no moinho do tipo vibrador, as esferas maciças saltam sobre a mistura na direção vertical, durante todo o período de moagem e a mistura sempre permanece no fundo do container, enquanto que, no moinho do tipo planetário as esferas rolam ao longo do círculo formado pela parede interna do

container. Devido a essa trajetória e a aceleração das esferas, a mistura do pó é distribuída na forma de um filme fino na superfície das esferas de moagem e na parede interna do container. Considerações feitas por Weeber [29] mostraram que a energia cinética das esferas em ambos equipamento são de mesma ordem de grandeza. Desse modo, a energia transferida para o material por evento é também da mesma ordem de grandeza.

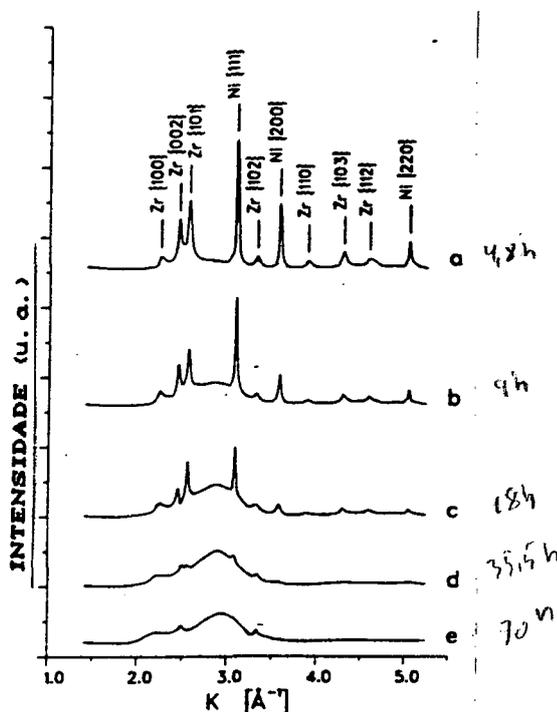


Fig. 2.2.2. Padrão de difração de raio-X do  $Ni_{62}Zr_{38}$  após diversos períodos de moagem: (a) 4,8h, (b) 9h, (c) 18h, (d) 35,5h, e (e) 70h, utilizando a armação vibrante [29].

A diferença na constituição do material que está sendo moído ( pó, no tipo vibrador e camadas no tipo planetário) é resultante de uma temperatura local diferente após cada impacto mecânico. Para o moinho do tipo vibrador, o contato entre a superfície da esfera e uma partícula do pó é muito pequena sendo

assim, a energia é transferida para uma pequena parte da partícula. Isso resulta em uma temperatura local relativamente alta proporcionando diretamente a formação de uma liga amorfa. Além disso, o calor removido após o impacto é pequeno, devido ao reduzido contato com o restante do material. Por outro lado, no moinho do tipo planetário, o contato entre a superfície das esferas e o material é grande, proporcionando a formação de compostos cristalinos intermediários. A temperatura local após o impacto mecânico é relativamente baixa e, a energia transferida para o material pode ser simplesmente removida pela condutância da parede do container. Essa diferença na temperatura local nos dois equipamentos conduz a diferentes caminhos de reação de amorfização. Para o moinho do tipo planetário, esses produtos intermediários desprendem-se das esferas e da parede do container já parcialmente transformados em uma liga amorfa, na forma de po, a qual se homogeneizará para tempos de moagem superiores.

### 2.3 INDEPENDÊNCIA NO PRODUTO FINAL

Afim de reduzir a temperatura média no interior do container do moinho do tipo planetário durante o processo, Weeber e colaboradores [29] repetiram o mesmo experimento descrito acima empregando somente três esferas de aço ao invés de doze utilizadas anteriormente. Eles constataram que a energia transferida para o material durante o impacto mecânico era de mesma ordem de grandeza que quando as doze esferas foram utilizadas. A Figura 2.3.1 mostra o padrão de raios-x medido após diversos tempos de moagem. Durante a formação da liga, a intensidade das reflexões de Bragg dos elementos decresce e os picos alargam-se para o aparecimento da liga amorfa, como descrito anteriormente nas páginas 25 e 26.

Nesta Figura, está assinalado o pico mais intenso dos compostos intermetálicos metaestáveis formados, os quais são os mesmos vistos na Figura 2.2.2. Para tempos mais longos, observamos um decréscimo na intensidade das reflexões de Bragg dos produtos intermediários e um aumento na intensidade do halo principal da liga amorfa emergente. Após 64 horas de moagem, um pequeno pico do composto intermediário é ainda visível. O máximo do halo principal da liga amorfa está em torno de  $K = 2,88 \text{ \AA}^{-1}$ , que é comparável com o máximo da liga de mesma composição obtida por melt-spinning. Assim, concluímos que os compostos intermetálicos são formados como produtos intermediários mesmo quando a temperatura média é reduzida. A redução de temperatura

torna somente as transições mais lentas. Desta forma vemos que como a composição do material é a mesma, se moermos com doze ou três esferas, o aumento na temperatura local após o impacto mecânico é essencialmente o mesmo. Conseqüentemente, o caminho da reação é o mesmo.

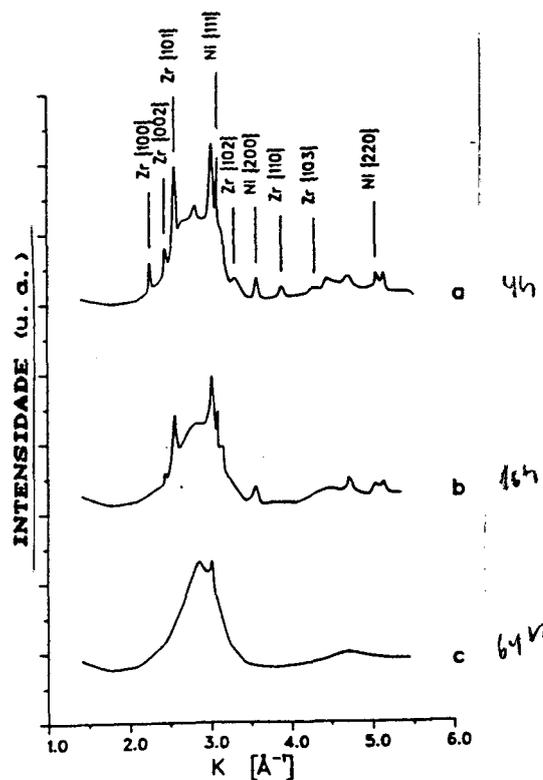


Fig. 2.3.1 Padrão de difração do  $Ni_{82}Zr_{38}$  após (a) 4 h, (b) 16 h, e (c) 64 h de moagem usando o moinho planetário com três esferas [29].

#### 2.4. INFLUENCIA DA ATMOSFERA NO INTERIOR DO CONTAINER

A influência da atmosfera no interior do container sobre o produto final foi estudado por Koch e colaboradores [16] na preparação da liga binária  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  amorfa por MA, partindo da mistura dos elementos níquel e nióbio cristalinos puros, na forma de pó. O equipamento de moagem por eles utilizados era um Spex Mixer/Mill Model 8000. A liga amorfa  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  foi produzida usando dois tipos distintos de atmosferas: ar e hélio. As principais conclusões tiradas desse estudo são ilustradas a seguir:

(a) A Figura 2.4.1 mostra os padrões de raios-x das ligas amorfas  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  produzidas em atmosferas de ar e hélio e também da liga  $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$  preparada pela técnica "melt-spinning". As posições do halo principal para as ligas preparada em atmosfera de hélio e por "melt-spinning" são iguais,  $2\theta = 42,6^\circ$ . O halo principal da liga onde o ar foi usado como atmosfera, está ligeiramente deslocado para a direita ( $2\theta = 43^\circ$ );

(b) Para ambas atmosferas (ar e hélio) foi observado que durante a moagem, o tamanho efetivo dos cristalitos decrescem rapidamente para o valor correspondente a largura do halo principal da liga amorfa eventualmente obtida. Os tamanhos efetivos dos cristalitos foram calculados usando a reflexão do plano (1 1 1) do níquel e fazendo uso da fórmula de Scherrer.

$$L = 0,91 \lambda / (\beta \cos \theta)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura do pico (em radianos) expresso em  $2\theta$  tomada à meia altura. A Figura 2.4.2 mostra a dependência temporal da dimensão efetiva dos cristalitos durante a moagem;

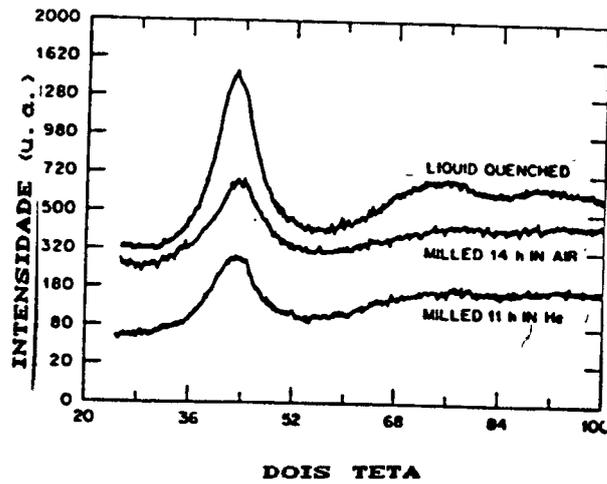


Fig. 2.4.1 Padrão de difração do  $Ni_{60}Nb_{40}$  preparado por "quenched" líquido, MA no ar (14 h) e MA no hélio (11 h) [17].

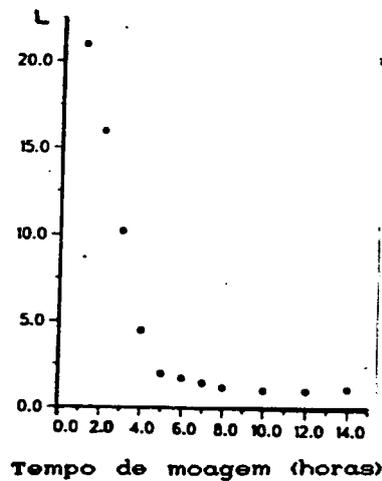


Fig. 2.4.2 Dimensão efetiva do cristalito do níquel versus tempo de moagem no pó do Ni-Nb durante o MA no ar [17].

(d) Medidas de calorimetria diferencial (DSC), mostradas na Figura 2.4.3, evidenciam que o pico exotérmico da cristalização da liga amorfa  $Ni_{60}Nb_{40}$  preparadas por diferentes técnicas não são similares. O início do primeiro pico de cristalização das ligas preparadas por "melt-spinning" e por moagem, usando o hélio como atmosfera, está em torno de 920 K, enquanto que o início do segundo pico de cristalização é 30 K menor para a liga preparada por moagem. Para a liga amorfa  $Ni_{60}Nb_{40}$  preparada por MG, usando o ar como atmosfera, o início do primeiro pico de cristalização está em torno de 850 K e é bastante largo. Estas diferenças podem ser explicadas pelas diferentes concentrações de oxigênio nas ligas. A moagem usando o ar como atmosfera resultou em uma concentração de oxigênio em torno de 3,4 % em peso, enquanto que o uso de hélio como atmosfera resultou em uma concentração de oxigênio de 0,46 % em peso. A presença do oxigênio na liga amorfa diminui a temperatura de cristalização [17].

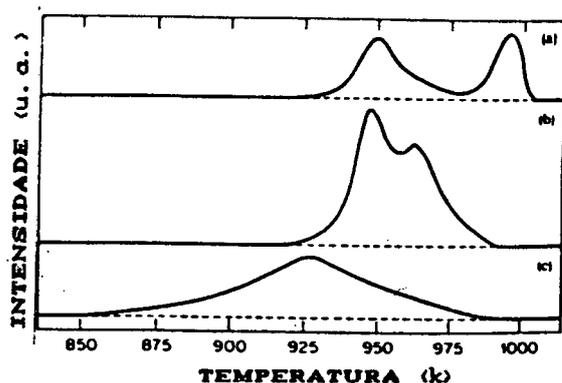


Fig. 2. 4 3. DSC (razão de aquecimento em 40 K/min) do  $Ni_{60}Nb_{40}$  preparado por: (a) "quenching" líquido, (b) MA no hélio e (c) MA no ar [17].

## 2.5. INFLUÊNCIA DE UM TERCEIRO ELEMENTO NA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO

A influência da adição de um terceiro elemento químico na temperatura de cristalização da liga amorfa  $Nb_{75}Ge_{25}$  preparada por moagem mecânica foi estudada por Politis e colaboradores [31]. Estes pesquisadores prepararam a liga amorfa  $Nb_{75}Ge_{15}Al_{10}$ , partindo da mistura dos elementos cristalinos na forma de pó. O tipo de moinho não foi descrito na publicação. As principais conclusões desse estudo estão a seguir:

(a) Medidas de calorimetria diferencial (DSC) para a liga  $Nb_{75}Ge_{25}$  amorfa mostram que o início do pico de cristalização é 624 K, enquanto que para a liga amorfa  $Nb_{75}Ge_{15}Al_{10}$  é 554 K, indicando que a presença do alumínio nesta liga faz diminuir a temperatura de cristalização, conforme mostra a Figura 2.5.1.

(b) Estes pesquisadores observaram que o aumento da concentração do alumínio é tolerável até 12 at. % de Al, como mostram as Figuras 2.5.1 e 2.5.2. Acima deste valor, a rede já apresenta modificações bastante consideráveis, como mostra a Figura 2.5.2 para o padrão de raios-x da amostra contendo 19 at. % de alumínio.

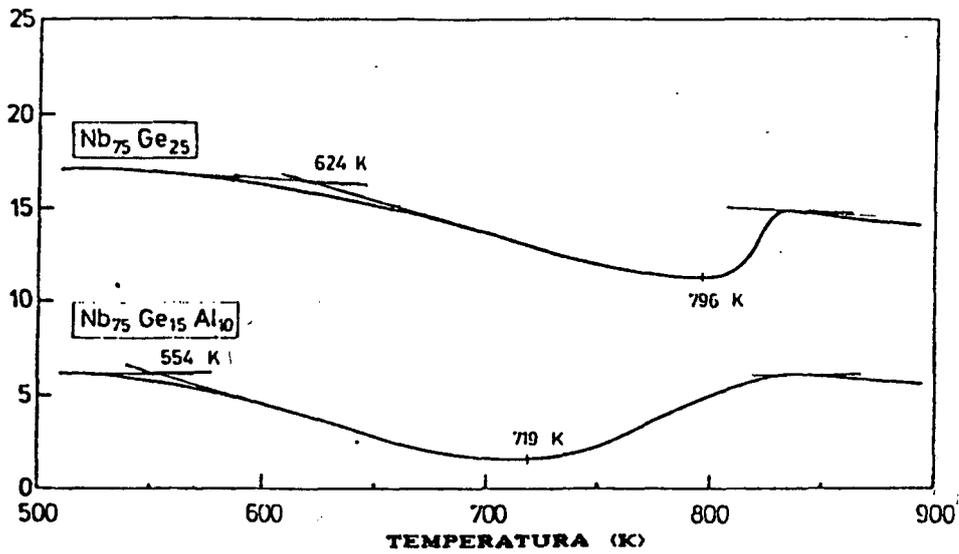
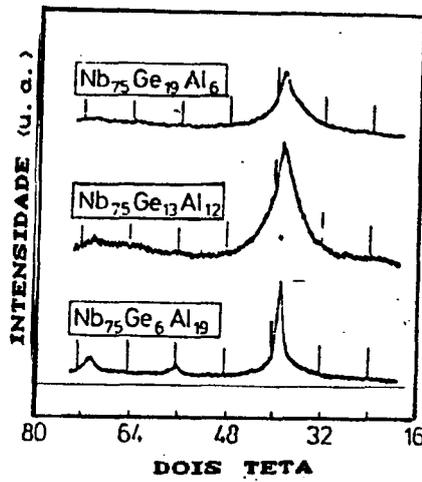


Fig. 2.5.1 A curva de DSC mostra os picos de cristalização para o  $Nb_{75}Ge_{25}$  amorfo ( $T = 624K$ ), e  $Nb_{75}Ge_{15}Al_{10}$  amorfo ( $T = 554K$ ) [31].



2.5.2 Padrão de difração de raios-X para a liga Nb-Ge-Al após moagem de 8 horas [31].

## 2.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE MOAGEM

Nos primeiros estudos sobre os mecanismos responsáveis pela amorfização por MA era suposto uma fusão local do pó após cada impacto mecânico das esferas de aço, com subsequente resfriamento, o que poderia levar a amorfização [32]. Entretanto, a possibilidade da fusão local é hoje excluída [18]. Em lugar, os aspectos termodinâmicos ligados com o armazenamento de energia, na forma de defeitos na rede são vistos como sendo de importância crucial [15, 33]. Sob tais circunstâncias, a temperatura é considerada um dos parâmetros mais críticos no processo de amorfização associado com a moagem de elementos cristalinos puros e de compostos cristalinos estáveis.

A influência da temperatura no processo de moagem foi estudado por Lee e colaboradores [34] no sistema Ni-Zr, iniciando com os elementos cristalinos puros e o composto intermetálico estável  $NiZr_2$ , ambos na forma de pó. O moinho utilizado foi do tipo vibrador, a moagem foi feita em três temperaturas diferentes:

(a)  $-180\text{ }^{\circ}\text{C} < T < -120\text{ }^{\circ}\text{C}$

(b)  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

(c)  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

A Figura 2.6.1 mostra os padrões de difração de

raios-X para a amostra  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  obtida a partir da mistura de níquel e zircônio cristalinos, na forma de pós, após 15 horas de moagem nas três diferentes temperaturas acima. Nesta Figura estão incluídas os padrões de raios-X dos elementos níquel e zircônio puros. Foram também realizadas medidas de DSC nas três amostras obtidas. As principais conclusões retiradas são descritas abaixo.

(a) As linhas de difração do Ni e do Zr puros permanecem finitas na temperatura  $T < -120^{\circ}\text{C}$ , apesar de se observar o desenvolvimento de um halo característico da fase amorfa. A formação da liga e a sua amorfização em temperaturas abaixo de  $-120^{\circ}\text{C}$  é muito lenta, indicando que a interdifusão dos espécimes é muito lenta.

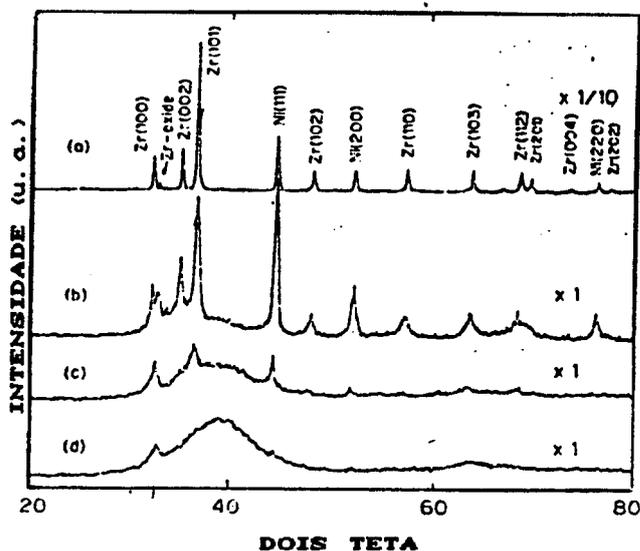


Fig. 2.6.1 Padrão de difração da moagem mecânica do  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  pó por 15 horas em três diferentes temperaturas, (a) mistura de Ni e Zr puros antes da moagem, (b)  $T < -120^{\circ}\text{C}$ , (c)  $T = 25^{\circ}\text{C}$  e  $T = 200^{\circ}\text{C}$  [34].

(b) A 25°C, a formação da liga e o seu grau de amorfização é ainda parcial, as linhas (1 0 1) do zircônio e (1 1 1) e (2 0 0) do níquel estão sobrepostas ao halo da fase amorfa, sugerindo que a formação e a amorfização ainda não ocorreu por inteiro.

(c) A moagem realizada a 200°C exibe a formação da fase amorfa. Desta Figura, é concluído que em temperaturas superiores a temperatura ambiente, os mecanismos que regem as SSAT são mais eficazes.

O padrão de difração de raios-X do composto intermetálico estável  $\text{NiZr}_2$  submetido a moagem por 20 horas nas três diferentes temperaturas acima mencionadas, é mostrado na Figura 2.6.2. Todas as linhas de difração das amostras não variaram suas posições, mas tornaram-se mais alargadas e reduzidas. Isto sugere que a amorfização inicia-se pela introdução de defeitos na rede do  $\text{NiZr}_2$ . O padrão de difração indica que o efeito da temperatura na moagem do composto cristalino é aparentemente menos eficaz do que na moagem dos elementos cristalinos níquel e zircônio puros.

Foram também realizadas medidas de calorimetria diferencial (DSC), nas seis amostras. Esses pesquisadores concluíram que o composto intermetálico  $\text{NiZr}_2$  pode ser mais facilmente energizado quando a moagem mecânica for realizada em temperaturas superiores a temperatura ambiente. Isto mostra que a temperatura é um parâmetro importante no processo de MA.

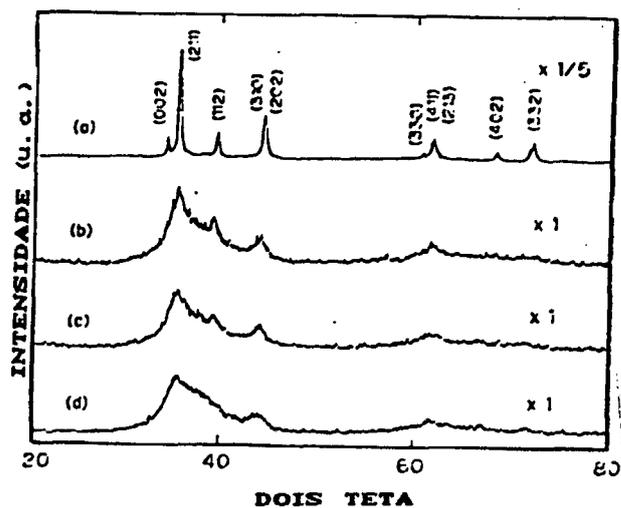


Fig. 2.6.2 Padrão de difração para o composto intermetálico  $\text{NiZr}_2$  por 20 horas de moagem em três diferentes temperaturas. (a) Espectro anterior a moagem, (b)  $T < -120^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 25^\circ\text{C}$  e (d)  $T = 200^\circ\text{C}$  [34].

## **CAPITULO 3**

### **3. EXPERIMENTOS, RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Uma experiência para a obtenção de ligas metálicas por moagem mecânica (Mechanical Alloying) consiste essencialmente dos seguintes equipamentos:

I. Um container cilíndrico de aço com dimensões de 75mm de altura, 44,7 mm e 60 mm de diâmetros interno e externo, respectivamente. Este cilindro contém uma tampa com um O - ring, o qual tem a finalidade de permitir uma boa vedação para a retenção da atmosfera inerte no interior do container;

II. Conjunto de esferas maciças de aço. O número de esferas e seus diâmetros são definidos para cada experiência;

III. Caixa metálica para criação de atmosfera inerte no seu interior. Esta caixa serve para a manipulação da amostra no seu interior, (criação de uma atmosfera inerte no interior do container cilíndrico e retiradas de amostras para análise e acompanhamento da formação da liga), evitando desta forma problemas como oxidação;

IV. Moínho de bolas do tipo planetário ou vibratório. O moinho de bolas existente no Laboratório de Física do estado Sólido é do tipo planetário.

A evolução da formação da liga pode ser acompanhada por diversas técnicas. Nesta tese, foram usadas as técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer e calorimetria. A seguir, apresentaremos a obtenção das ligas  $Fe_{20}Al_{80}$  e  $Fe_{25}Zn_{75}$ .

### 3.1 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BINÁRIA AMORFA $Fe_{20}Al_{80}$

Dentro do programa de Produção e Caracterização de Ligas Binárias anti-corrosivas e anti-oxidantes por MA para aplicações tecnológicas, inclusive altas em temperaturas e, visando também caracterizar os equipamentos usados neste projeto, escolhemos primeiramente fabricar a liga binária  $Fe_{20}Al_{80}$  amorfa, uma vez que Wang e colaboradores [11] já haviam produzido essa liga utilizando o mesmo método e, assim seria possível comparar diretamente nossos resultados com os já publicados por aquele grupo de pesquisadores chineses.

#### 3.1.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pó de ferro e alumínio, com purezas de 99,99 at.% e 99,95 at.% respectivamente, foram misturados na proporção para se

obter a composição  $Fe_{20}Al_{80}$  em um container cilíndrico de aço, juntamente com nove esferas maciças de aço com diâmetros de 10; 15 e 20 mm. A razão entre os pesos das esferas e da mistura era de 19:1. O conjunto foi selado no interior de uma caixa metálica contendo uma atmosfera de gás inerte (Argônio). A seguir, o container contendo a mistura, as esferas e uma atmosfera de gás inerte, foi montado sobre um moinho do tipo planetário. Uma pequena barra de ferro foi colocada acima do moinho para evitar a rotação completa de  $360^{\circ}$ . Esta montagem reduz a rotação do plateau do moinho a aproximadamente  $180^{\circ}$ , nos parecendo uma melhor otimização para a distribuição de energia de impacto das esferas no interior do container cilíndrico.

Pequenas quantidades da mistura inicial foram retiradas após 31, 120 e 220 horas de moagem, respectivamente, para realização de medidas de difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

### 3.1.2. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Afim de entendermos a evolução da formação da liga através da análise de medidas de difração de raios-x, o Quadro 3.1. fornece as posições angulares ( $2\theta$ ) dos máximos dos padrões de raios-x para os elementos puros Fe (bcc,  $a = 2,87 \text{ \AA}$ ) e Al (fcc,  $a = 4,05 \text{ \AA}$ ) cristalinos para a radiação de  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

A amostra retirada após 31 horas de moagem apresentava

partículas de cor esbranquiçada, com dimensão da ordem de 1 mm, em forma de uma lentilha, não permitindo a obtenção de um padrão de raios-x, prejudicando o acompanhamento da formação da liga nos seus estágios iniciais.

Quadro 3.1. Parâmetros estruturais dos elementos puros ferro e alumínio cristalinos, usando radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

$\alpha$ FERRO			ALUMINIO		
h k l	d (Å)	$2\theta$	h k l	d (Å)	$2\theta$
1 1 0	2,0268	44,710	1 1 1	2,3383	38,500
2 0 0	1,4332	65,078	2 0 0	2,0250	44,754
2 1 1	1,1702	82,412	2 2 0	1,4319	65,146
2 2 0	1,0134	99,048	3 1 1	1,2211	78,292
3 1 0	0,9064	116,534	2 2 2	1,1691	82,504
2 2 2	0,8275	137,372	4 0 0	1,0125	99,172
			3 3 1	0,9291	112,136
			4 2 0	0,9056	116,696

Durante a retirada da amostra após 120 horas de moagem, constatou-se o desaparecimento da maioria dos grãos em forma de lentilha e o aparecimento de uma interface Fe/Al de cor negra na superfície das esferas de aço e na parede interna do container cilíndrico. A importância desta interface será discutida mais adiante.

A amostra retirada após 220 horas de moagem não apresentava diferenças visíveis quando comparada com aquela colhida após 120 horas.

As Figuras 3.1 e 3.2 mostram os padrões de raios-X para as amostras retiradas após os tempos de moagem iguais a 120 e 220 horas, respectivamente.

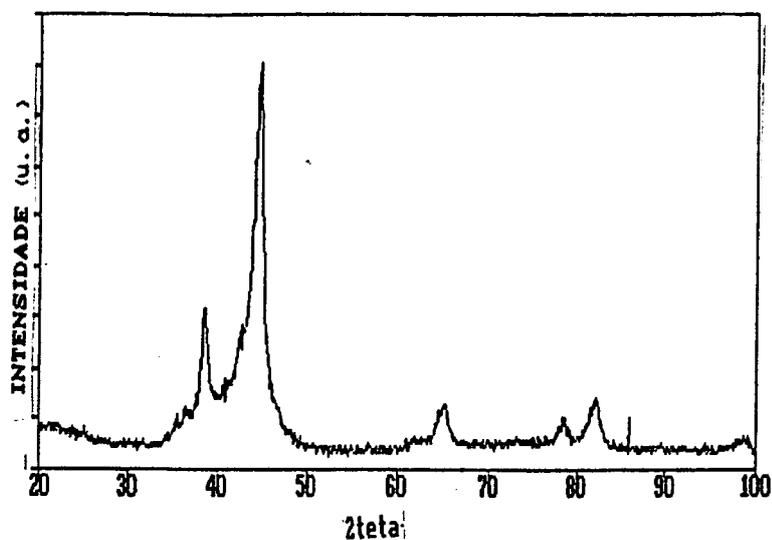


Fig. 3.1 Padrão de difração de raios-x após 120 horas de moagem para o  $Fe_{20}Al_{80}$ .

A Figura 3.1 mostra que após 120 horas de moagem, surge um largo halo máximo de espalhamento difuso em torno de  $2\theta \sim 44,4^\circ$  juntamente com picos de baixa intensidades do ferro e do alumínio cristalinos. O largo halo máximo de espalhamento difuso indica que a formação de uma fase amorfa Fe-Al já teve início. Deste padrão de difração de raios-X, utilizamos a linha (110) do ferro ( $2\theta = 44,710^\circ$ ) e a linha (200) do alumínio ( $2\theta = 44,754^\circ$ ) para calcular o tamanho de grão médio da mistura, usando a fórmula de Scherrer:

$$\phi = 0,91 \lambda / (B \cos \theta)$$

Onde  $\phi$  é o diâmetro efetivo das partículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $B$  é a largura do pico cristalino (expresso em  $2\theta$ ) a meia altura. O valor encontrado foi de  $\phi \sim 58,2 \text{ \AA}$ .

Para um tempo de moagem igual a 220 horas, o padrão de difração de raios-X, Figura 3.2, apresenta um único largo halo de espalhamento difuso muito intenso, localizado em torno de  $2\theta \sim 44^\circ$  e dois outros, de menor intensidade, localizados em torno de  $2\theta \sim 63,4^\circ$  e  $2\theta \sim 81,7^\circ$ . Este resultado, inicialmente nos conduziu a pensar que os elementos ferro e alumínio cristalinos foram transformados diretamente em uma liga amorfa. Esta questão será respondida através da análise dos espectros Mössbauer.

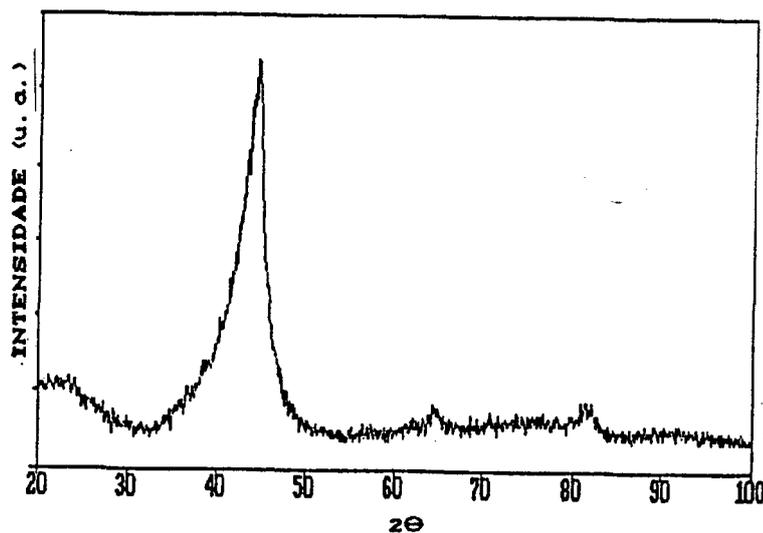


Fig. 3.2 Padrão de difração de raios-x do  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$ , após 220 horas de moagem.

A comparação dos padrões de difração de raios-X ilustrados nas Figuras 3.1 e 3.2, mostra que a altura e a largura dos picos de difração das fases cristalinas diminuem e aumentam, respectivamente, com o tempo de moagem. Estes efeitos são atribuídos à redução do tamanho de grão e ao aumento de tensões nas redes cristalinas, conforme discutido no capítulo 2, nas páginas 24 e 25.

### **3.1.3. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

Os espectros Mössbauer de transmissão do  $^{57}\text{Fe}$  medidos na configuração à temperatura ambiente, para as amostras retiradas após 31, 120 e 220 horas de moagem são mostradas nas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5, respectivamente.

Na tentativa de obtermos algumas informações nos estágios iniciais de formação da liga, vários grãos em forma de lentilha, produzidos após 31 horas de moagem, foram limados utilizando-se uma lima de diamante para evitar contaminações. A quantidade do pó obtido e o tamanho de grão alcançado foram suficientes para permitir a realização de medidas de espectroscopia Mössbauer.

As linhas sólidas nestes espectros representam as curvas ajustadas. No processo de ajuste dos espectros, foi usado o método de Gauss-Newton e linhas Lorentzianas.

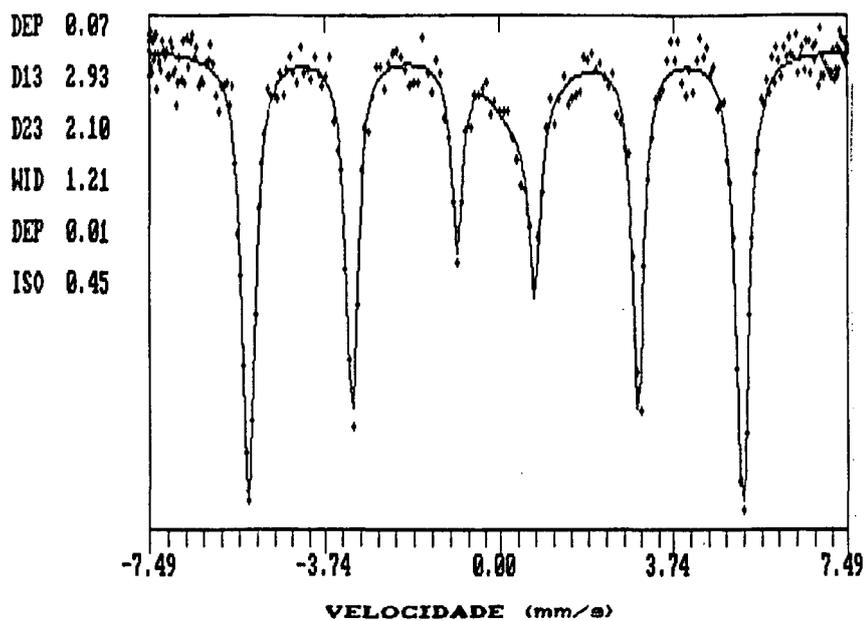


Fig. 3.3 Espectro Mossbauer para a amostra  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  com 31 horas de MA.

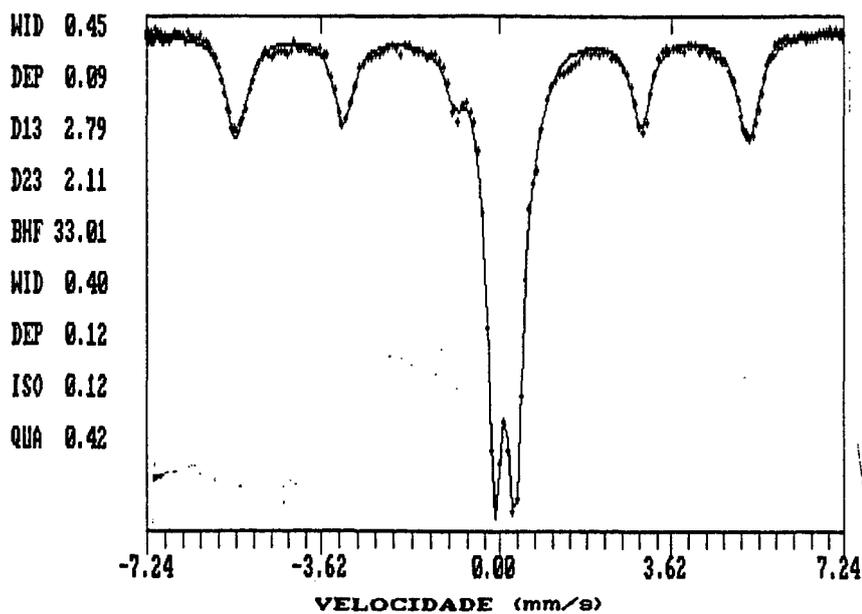


Fig. 3.4 Espectro Mossbauer para o  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  com 120 horas de MA.

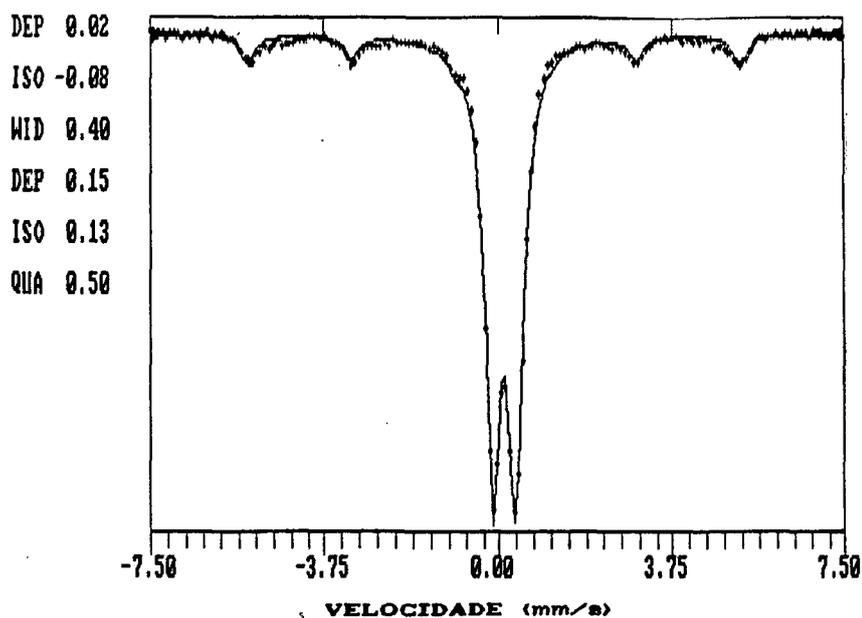


Fig. 3.5 Espectro Mossbauer para o  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  com 220 horas de MA.

Os parâmetros Mössbauer foram calculados a partir dos ajustes desses espectros, os valores obtidos para estes parâmetros são mostrados no Quadro 3.2.

Quadro 3.2: Parâmetros Mossbauer para a formação da liga  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  após vários tempos de moagem.

Amostra	Tempo de moagem (horas)	Parâmetros			Fração amorfa %
		$\gamma$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	
A	31				
B	120	0,397 (0,43)	0,229 (0,22)	0,423 (0,45)	57
C	220	0,400 (0,48)	0,239 (0,22)	0,498 (0,51)	88

Neste Quadro  $\delta$  é o isomer shift,  $\Delta E_Q$  é o desdobramento quadrupolar e  $\gamma$  é a largura de linha.

Os parâmetros Mössbauer foram calculados a partir dos ajustes desses espectros e, os valores obtidos para estes parâmetros são mostrados no Quadro 3.2.

Os valores dentro dos parênteses são aqueles obtidos por Wang e colaboradores [11] para tempos de moagem iguais a 130 e 180 horas de moagem. Como podemos observar os valores obtidos neste trabalho concordam razoavelmente bem com aqueles em [11] encontrados.

O espectro Mössbauer obtido para 31 horas de moagem, Figura 3.3, mostra a presença do sexteto típico do ferromagnetismo do ferro puro presente na mistura Fe-Al. Podemos também observar a presença de um ombro no pico central. Entre 120 e 220 horas de moagem, Figuras 3.4 e 3.5, os espectros Mössbauer mostram a superposição do sexteto e de um dubleto quadrupolar central. A intensidade do dubleto quadrupolar, o qual corresponde a fase amorfa, torna-se progressivamente preponderante sobre o sexteto a medida que o tempo de moagem aumenta, enquanto que o sexteto diminui de intensidade e alarga-se. Este alargamento resulta dos defeitos e tensões na rede cristalina induzidos pelos impactos mecânicos. A preponderância do dubleto quadrupolar e a diminuição de intensidade do sexteto, significa que a quantidade da fase amorfa na amostra aumenta com o tempo de moagem.

A presença do sexteto, embora com baixa intensidade, no espectro Mössbauer para a amostra com 220 horas de moagem, coloca em evidência a presença de uma fração muito pequena de  $\alpha$ -Fe cristalino na matriz amorfa. Uma avaliação da fração de fase

amorfa produzida, com o aumento do tempo de moagem, foi realizada a partir da integração das linhas de absorção Mössbauer. Os resultados desta análise estão exibidos na sexta coluna do Quadro 3.2, onde podemos observar que mesmo após 220 horas de moagem, ainda temos 12 % do ferro cristalino inicial presente na matriz amorfa. A Figura 3.6 mostra a fração de fase amorfa na amostra versus tempo de moagem.

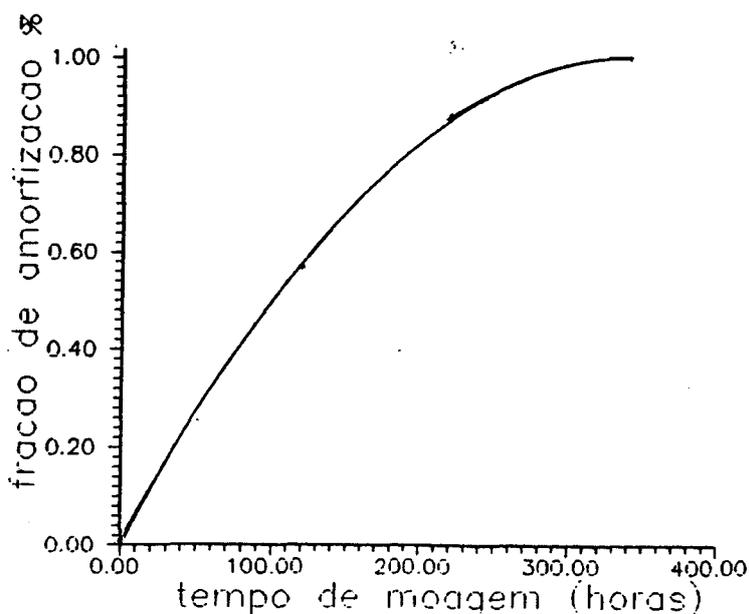


Fig. 3.6 Fração de fase amorfa versus tempo de moagem.

Apesar dos poucos pontos para a construção da Figura 3.6, o comportamento mostra que a fração da fase amorfa cresce rapidamente nos primeiros estágios da moagem (de 0 a 0,57) e depois cresce mais lentamente com o tempo de moagem (após de 120 horas).

Uma tentativa pode ser feita para interpretar a mudança na taxa de reação de produção da fase amorfa. Durante os primeiros períodos de moagem (0 à 120 horas), uma interface Fe/Al surge, onde ocorre a reação de estado sólido, nela existe um grande número de grãos de ferro e alumínio. A ação mecânica induz defeitos e tensões nesta interface, favorecendo a interdifusão dos elementos ferro e alumínio, aumentando deste modo a taxa de reação. Após 120 horas de moagem, uma fração considerável do material já tornou-se amorfa e o contato direto entre partículas cristalinas do ferro e alumínio é então impedido, reduzindo assim a taxa de reação. Os resultados mostram que a taxa de produção de fase amorfa é controlada pela reação de difusão na interface e muda com o tempo de moagem. Este efeito foi também observado por Weeber e colaboradores [35] e discutido no capítulo 2.

A conclusão acima só foi possível após comparação das taxas de formação da fase amorfa obtida neste trabalho com aquelas obtidas por Wang e colaboradores [11]. Esta comparação mostrou que o nosso moinho do tipo planetário é menos eficiente que o sistema usado por eles. A eficiência do sistema de moagem usado por aqueles pesquisadores permitiu após 180 horas de moagem que todo o ferro e alumínio cristalino inicial já haviam sido totalmente consumidos para a formação da liga amorfa  $Fe_{20}Al_{80}$ .

O Quadro 3.2 mostra que o desdobramento quadrupolar  $\Delta E_q$  das linhas centrais aumentam com o tempo de moagem. Isto reflete a existência de um ambiente químico local desordenado na liga amorfa Fe-Al. Este aumento de  $\Delta E_q$  com o tempo de moagem, resulta da mudança progressiva do ambiente químico dos átomos de ferro.

Esta mudança progressiva do ambiente químico é atribuída a uma mudança de composição durante a formação da liga amorfa, devido ao fato que a composição da fase amorfa ainda não atingiu a composição da mistura inicial, isto é, exaurindo totalmente o ferro e o alumínio cristalino.

De acordo com Kundig e colaboradores [36], Schurer e colaboradores [37] e Richards e colaboradores [38], a fase amorfa Fe-Al obtida neste trabalho é uma fase amorfa superparamagnética.

### 3.1.4 SIMULAÇÃO DA ORDEM DE CURTO ALCANCE DA LIGA BINÁRIA AMORFA



Nesta seção, nós não estamos interessados em discutir de forma aprofundada a teoria das Funções de Distribuições Radiais usada para análise estrutural de materiais desordenados. Uma excelente descrição é dada por S. Z. Beer [39].

A descrição de todas as posições atômicas em materiais amorfos é impossível, devido a ausência da periodicidade na estrutura atômica de longo alcance. A estrutura atômica local desses materiais pode ser descrita quantitativamente pela Função de Distribuição Atômica Radial, a qual indica a probabilidade média de encontrar um outro átomo a uma distância radial num volume específico, de um átomo na origem.

A Função de Distribuição Atômica Radial é obtida através da Transformada de Fourier do Fator de Estrutura Total, o

Esta mudança progressiva do ambiente químico é atribuída a uma mudança de composição durante a formação da liga amorfa, devido ao fato que a composição da fase amorfa ainda não atingiu a composição da mistura inicial, isto é, exaurindo totalmente o ferro e o alumínio cristalino.

De acordo com Kundig e colaboradores [36], Schurer e colaboradores [37] e Richards e colaboradores [38], a fase amorfa Fe-Al obtida neste trabalho é uma fase amorfa superparamagnética.

### 3.1.4 SIMULAÇÃO DA ORDEM DE CURTO ALCANCE DA LIGA BINÁRIA AMORFA



Nesta seção, nós não estamos interessados em discutir de forma aprofundada a teoria das Funções de Distribuições Radiais usada para análise estrutural de materiais desordenados. Uma excelente descrição é dada por S. Z. Beer [39].

A descrição de todas as posições atômicas em materiais amorfos é impossível, devido a ausência da periodicidade na estrutura atômica de longo alcance. A estrutura atômica local desses materiais pode ser descrita quantitativamente pela Função de Distribuição Atômica Radial, a qual indica a probabilidade média de encontrar um outro átomo a uma distância radial num volume específico, de um átomo na origem.

A Função de Distribuição Atômica Radial é obtida através da Transformada de Fourier do Fator de Estrutura Total, o

qual é obtido a partir da intensidade espalhada difusamente pelos materiais amorfos.

A fim de tentarmos compreender as correlações atômicas na liga amorfa  $Fe_{20}Al_{80}$  obtida neste trabalho, um programa usando o modelo de empacotamento de esferas duras para a solução de Percus-Yevick [40] foi construído e, então foi simulada a Intensidade espalhada difusamente a uma energia igual a 8042 eV ( $K\alpha$  do cobre) por um conjunto de dois tipos diferentes de átomos composto de tamanhos diferentes, representando neste caso, os elementos ferro e alumínio.

O modelo de Percus-Yevick está baseado no empilhamento de esferas duras de tamanhos diferentes distribuídas aleatoriamente.

A Figura 3.7 apresenta a intensidade espalhada difusamente simulada para esta energia usando o modelo de Percus-Yevick.

Uma comparação da intensidade simulada com a intensidade medida experimentalmente Figura 3.2, mostra que este modelo reproduz os dois halos presentes na curva experimental nas posições  $2\theta = 44,4^\circ$  e  $81,7^\circ$ , porém ele não reproduz o halo localizado em torno de  $63,4^\circ$ . Por outro lado, sabemos a partir da análise dos espectros Mössbauer que existe cerca de 12% do ferro cristalino inicial dissolvido na matriz amorfa Fe-Al, o que nos faz acreditar na não existência deste halo na liga amorfa  $Fe_{20}Al_{80}$ . Devido à fraca intensidade e à má resolução dos padrões de raios-X publicados por Wang e colaboradores [11] para a liga amorfa Fe-Al de mesma composição para tempos de moagem superiores

a 60 horas, esta dúvida não pode ser dirimida.

Baseados nas informações apresentadas acima, acreditamos que a estrutura atômica local da liga binária amorfa  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  obtida neste trabalho, pode ser descrita por um modelo de empilhamento de esferas duras de tamanhos diferentes, representando os átomos de ferro e alumínio.

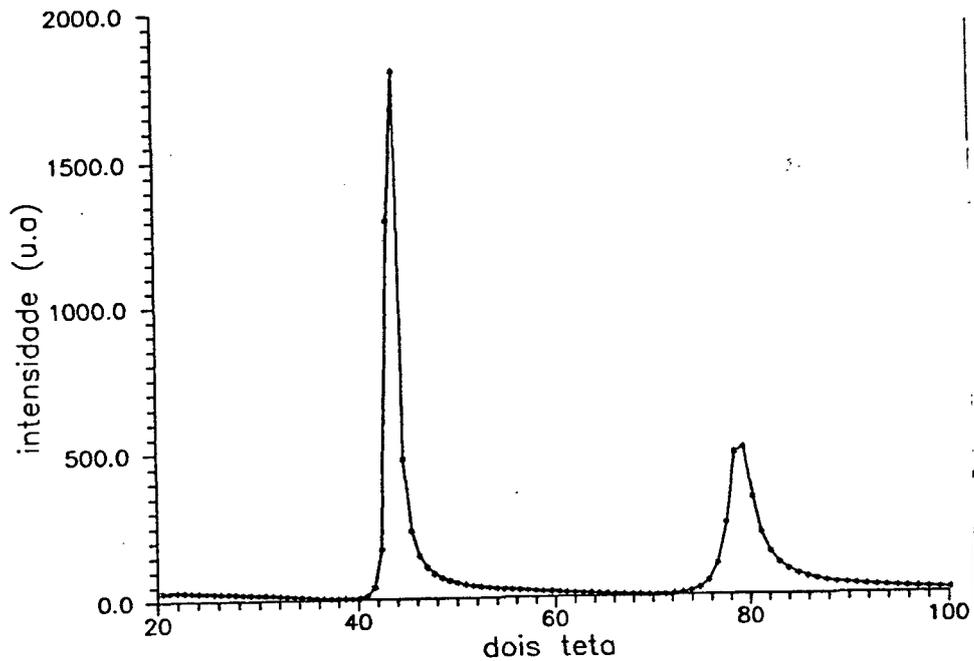


Fig. 3.7 Simulação da intensidade espalhada difusamente, usando  $\text{K}\alpha$  Cu, para o sistema Fe-Al (40).

### 3.2 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA LIGA BINÁRIA CRISTALINA



O segundo sistema de interesse dentro do nosso programa de pesquisa é o sistema binário Fe-Zn, devido ao seu uso na indústria e, em particular na indústria automotiva como material de revestimento anti-corrosivo de chapas de aço. A qualidade do revestimento anti-corrosivo depende da concentração de zinco na liga. Estudos adicionais tem mostrado que sistema Fe-Zn é um excelente candidato para aplicações como material anti-corrosivo, em altas temperaturas. Duas outras razões adicionais foram consideradas: primeira, é a dificuldade de se produzir ligas com a composição desejada quando os elementos constituintes possuem pontos de fusão bastantes diferentes, como é o caso do zinco (420 °C) e do ferro (1536 °C). Assim, MA parece ser um excelente método, visto que as temperaturas empregadas estão sempre abaixo das temperaturas de fusão dos elementos constituintes. A segunda razão, é que verificamos a não existência na literatura de estudos sobre este sistema usando a técnica MA. Portanto, os resultados deste estudo são contribuições originais.

Os poucos sistemas contendo zinco estudados por MA até o momento foram Cu-Zn [41, 42, 43], Mg-Zn [44] e Si-Zn [9]. Para o sistema Cu-Zn, estudado em larga faixa de composições, todos os produtos finais resultaram em uma fase cristalina. Para o sistema Mg-Zn, a única composição estudada até o momento ( $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ )

resultou em uma fase amorfa, após 58 horas de moagem. O sistema Si-Zn, estudado em uma região rica em silício ( $70 \leq Si < 100$ ) apresentou como produto final uma mistura de fase amorfa, silício e zinco cristalinos.

### 3.2.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Pó de ferro e zinco com purezas de 99,99 at.% e 99,98 at.% respectivamente, foram misturados na proporção para se obter a composição  $Fe_{25}Zn_{75}$  no mesmo cilindro de aço, usado para a preparação da liga  $Fe_{20}Al_{80}$ , descrita anteriormente, juntamente com nove esferas maciças de aço com diâmetro de 10 mm e uma outra com diâmetro de 20 mm. A razão entre os pesos das esferas e da mistura foi de 5 : 1. O conjunto foi selado em uma atmosfera inerte de argônio. A moagem foi feita à temperatura ambiente em um moinho do tipo planetário anteriormente usado para a obtenção da liga  $Fe_{20}Al_{80}$ . O experimento de moagem foi interrompido em diversos intervalos e, em cada intervalo, uma pequena quantidade da mistura inicial foi retirada. Esta manipulação foi realizada no interior de uma bolsa plástica com luvas (glove box) em uma atmosfera inerte de argônio. A evolução da formação da liga foi seguida pelas técnicas de difração de raios-X, usando a radiação de  $K\alpha$  do cobre, espectroscopia Mössbauer e Calorimetria (DSC).

### 3.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MAGNÉTICA E TÉRMICA DA LIGA $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ OBTIDA POR MA

#### 3.2.2.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Pequenas quantidades da mistura inicial foram retiradas após 170, 360, 400 e 854 horas de moagem, respectivamente. Durante a coleta da primeira amostra, após 170 horas de moagem, foi observado que a maior parte da mistura estava colada nas esferas e na superfície interna do container, formando uma interface de cor metálica fosca. Weeber e colaboradores [35] observaram uma interface com uma tonalidade metálica lustrosa durante a preparação da liga amorfa Ni-Zr por esta técnica. Schwarz e colaboradores [45] observaram um tom alaranjado para esta interface na preparação da liga Ni-Ti. As outras poucas partículas que não estavam coladas nas esferas e nem na parede interna do cilindro possuíam a forma de flocos. Na coleta das amostras após 360, 400 e 854 horas de moagem, nós observamos que a mistura, na forma de pó, desprendia-se tanto das esferas como da parede interna do cilindro e as partículas na forma de flocos diminuam de tamanho. Estas características já foram discutidas no Capítulo 2.

Os padrões de difração de raios-X destas quatro amostras, isto é, após 170, 360, 400 e 854 horas de moagem, são essencialmente idênticos, porém bastante diferentes dos padrões

de raio-X para os elementos ferro e zinco cristalinos. Para as amostras com 400 e 854 horas de moagem, alguns picos estão ligeiramente melhores resolvidos.

A fim de identificarmos os padrões medidos para essas quatro amostras, mostramos no Quadro 3.3. as posições angulares ( $2\theta$ ) dos máximos dos padrões de raios-X para os elementos ferro (bcc,  $a = 2,87 \text{ \AA}$ ) e zinco (hcp,  $a = 2,66 \text{ \AA}$  e  $c = 4,95 \text{ \AA}$ ) cristalinos, para a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

As Figuras 3.8, 3.9 e 3.10 apresentam os padrões de raios-X para as amostras após 170, 400 e 854 horas de moagem, respectivamente. A Figura 3.11 é idêntica a Figura 3.9, porém com uma melhor resolução dos máximos de difração menos intensos, em particular, aqueles localizados no intervalo angular entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$ .

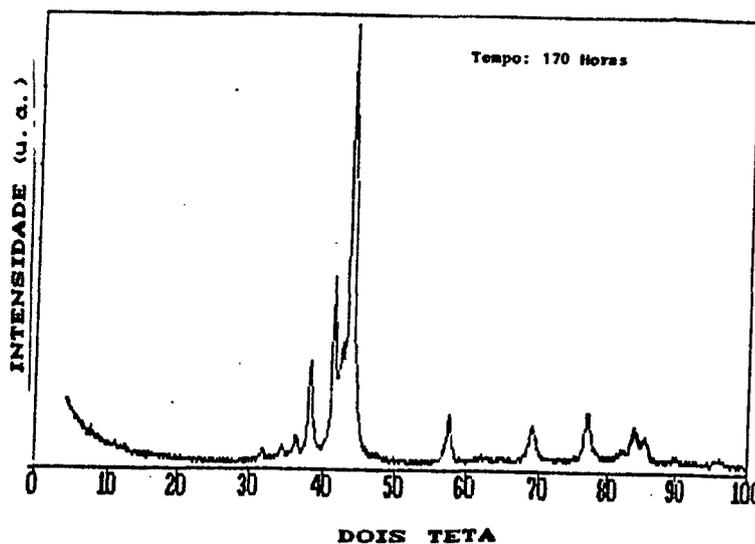


Fig. 3.8 Padrão de difração de raios-x do  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  após 170 horas de MA.

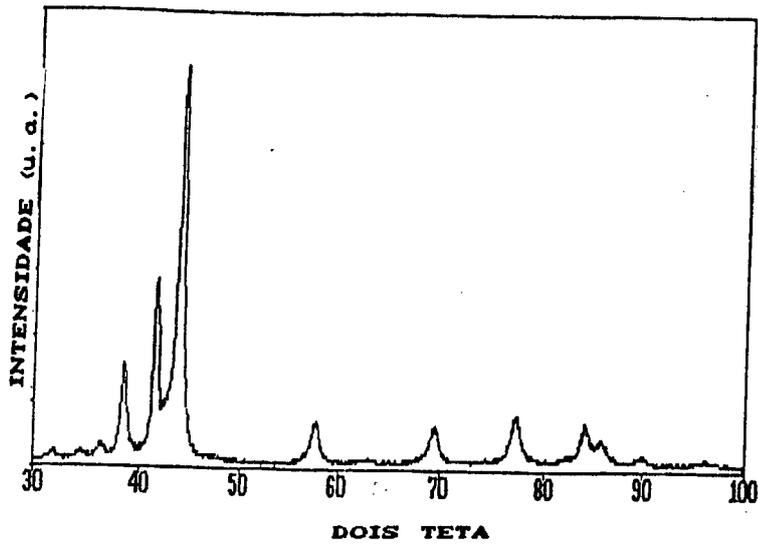


Fig. 3.9 Padrão de difração de raios-x do  $Fe_{25}Zn_{25}$ , após 400 horas de MA.

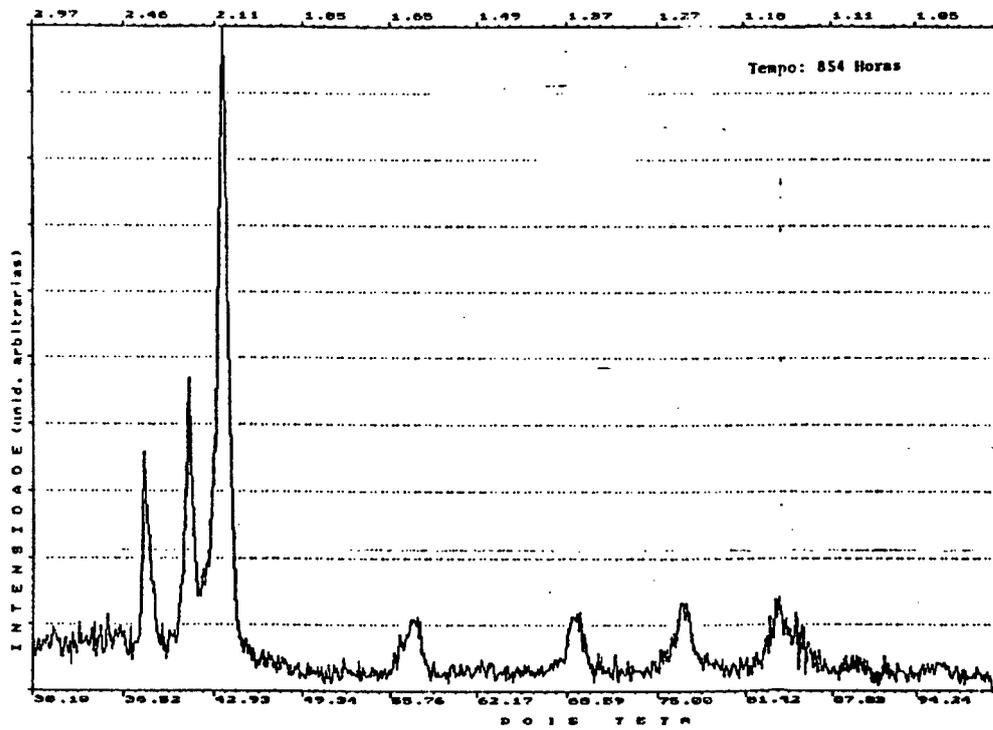


Fig. 3.10 Padrão de difração de raios-x para o  $Fe_{25}Zn_{75}$  com 854 horas de MA.

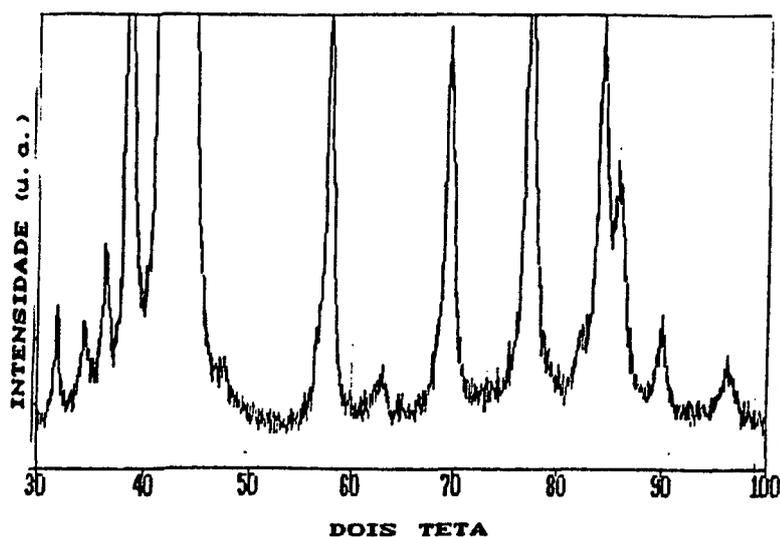


Fig. 3.11 Padrão de difração de raios-X para o  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  após 400 horas de MA.

Uma comparação direta da Figura 3.11 com os valores mostrados no Quadro 3.3, mostra a presença de dois máximos de difração antes de  $2\theta = 36,34^\circ$  (posição angular para o primeiro máximo do zinco cristalino). Outra característica marcante deste padrão é a presença de um máximo em  $2\theta \simeq 57,6^\circ$ , o qual não está presente nos padrões de raios-X para o ferro e o zinco cristalino. O máximo de baixa intensidade localizado em  $2\theta \simeq 62,8^\circ$  apresenta um pico do lado esquerdo, além de estar deslocado para a esquerda em relação ao máximo do ferro cristalino localizado em  $2\theta = 65,08^\circ$ . A mesma observação é feita com relação ao máximo localizado em  $2\theta \simeq 96,3^\circ$ , deslocado para a direita com relação ao máximo do zinco cristalino em  $2\theta = 94,89^\circ$ . Tendo em vistas as evidências descritas acima, nós concluímos que

Tendo em vistas as evidências descritas acima, nós concluímos que após 170 horas de moagem existe a presença de uma outra fase cristalina, além da simples mistura de ferro e zinco cristalinos. Esta nova fase cristalina parece ser estável, uma vez que sua presença é revelada no padrão de raios-X da amostra após 854 horas de moagem.

Uma análise das estruturas cristalinas dos compostos intermetálicos estáveis, ricos em zinco, presentes no diagrama de fases apresentado na Figura 1.3, mostra que a fase  $\Gamma$  é isotópica com o  $\gamma$ -latão (tipo  $D_{4-3}^8$ ), o qual possui estrutura cúbica do tipo corpo centrado (bcc). Os valores dos parâmetros de rede para a fase  $\Gamma$  variam linearmente de  $a = b = c = 8,974 \text{ \AA}$  para a concentração de 68,7 at.% de zinco até  $a = b = c = 9,018 \text{ \AA}$  para a concentração de 76,3 at.% de zinco. O composto  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{Zn}_{10}$  possui estrutura cristalina cúbica do tipo corpo centrado com  $a = b = c = 8,95 \text{ \AA}$ .

Baseado nas informações estruturais acima, realizamos a indexação dos padrões de difração de raios-X medidos a uma estrutura cristalina cúbica do tipo corpo centrado (bcc). Os passos para a indexação são descritos a seguir:

I. Selecionamos um máximo de difração no padrão medido e calculamos a distância interplanar correspondente a este máximo fazendo uso da lei de Bragg

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $\theta$  é o semi ângulo de difração medido;

Quadro 3.3.: Parâmetros estruturais para os elementos Fe e Zn cristalinos para a radiação K $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

$\alpha$ - FERRO (bcc, $a = 2,87 \text{ \AA}$ )			ZINCO (hcp, $a = 2,66 \text{ \AA}$ e $c = 4,95 \text{ \AA}$ )		
h k l	$d = \lambda / 2 \sin \Theta$	$2\Theta$	h k l	$d (\text{\AA})$	$2\Theta$
1 1 0	2,0268	44,710	0 0 2	2,470	36,34
2 0 0	1,4332	65,078	1 0 0	2,308	38,99
2 1 1	1,1702	82,412	1 0 1	2,091	43,23
2 2 0	1,0134	99,048	1 0 2	1,687	54,33
3 1 0	0,9064	116,534	1 0 3	1,342	70,05
2 2 2	0,8275	137,372	1 1 0	1,332	70,66
			0 0 4	1,237	77,02
			1 1 2	1,1724	82,14
			2 0 0	1,1538	83,76
			2 0 1	1,1236	86,55
			1 0 4	1,0901	89,92
			2 0 2	1,0456	94,89
			2 0 3	0,9454	109,12
			1 0 5	0,9093	115,94
			1 1 4	0,9064	116,53
			2 1 0	0,8722	124,22
			2 1 1	0,8589	127,67
			2 0 4	0,8437	132,05
			0 0 6	0,8245	138,45
			2 1 2	0,8225	139,19

II. Fizemos uso de um programa de computador, desenvolvido para indexar todos os máximos de difração para uma estrutura cristalina selecionada entre as quatorze redes tridimensionais de Bravais e, com o conhecimento do Fator de Estrutura podemos, encontrar os parâmetros de rede iniciais capazes de reproduzir a distância interplanar encontrada no item anterior e os conjuntos de índices de Müller associados aos planos atômicos responsáveis pelos máximos de difração medidos.

III. Com o conhecimento do parâmetro de rede inicial e de todos os índices de Müller permitidos para a estrutura inicialmente selecionada, fizemos uso de um segundo programa de computador, para refinar os parâmetros da rede de Bravais associados com a estrutura cristalina. Este programa está baseado no ajuste pelo método dos mínimos quadrados não lineares e necessita dos seguintes parâmetros de entrada:

- o comprimento de onda usado para medir o padrão de raios-X;
- o parâmetro de rede inicial;
- o conjunto de índices de Müller associados aos planos atômicos responsáveis pelos máximos de difração medidos e as respectivas posições angulares dos máximos, medidos agora diretamente no padrão de raios-X;
- O programa de computador possui um parâmetro de controle

chamado de DIFF, o qual é igual ao ângulo Theta observado (experimental)

menos o angulo Theta calculado. A medida que este parâmetro tende para zero, indica que o valor dos parâmetros de rede refinados são os mais próximo da realidade para aquela estrutura cristalina.

IV. Uma vez obtido os parâmetros de rede refinados, fizemos uso novamente do primeiro programa de computador para indexar corretamente o padrão de difração de raios-X medido.

O Quadro 3.4 mostra os resultados encontrados após o refinamento.

```

Fe25Zn75 apos 360 horas de moagem mecanica.
Esta amostra nao foi tratada termicamente.

      ZERO      LAMBDA      A      B      C      ALPHA      BETA      GAMMA
      .000      1.5410      9.0111  9.0111  9.0111  90.000    90.000    90.000

DMAILLE RECIPR. :      .11097      .11097      .11097      90.000    90.000    90.000

VOLUME (A#3) :      731.698

O  H  K  L  TH(OBS)  TH-ZERO  TH(CALC)  DIFF.
3  1  0  0  15.688  15.688  15.688  .000
2  2  2  2  17.229  17.229  17.230  -.000
3  2  1  1  18.660  18.660  18.659  .001
4  0  0  0  20.000  20.000  20.000  -.000
3  3  0  0  21.270  21.270  21.270  -.000
4  1  1  1  21.273  21.273  21.270  .003
4  2  0  0  22.480  22.480  22.482  -.002
3  3  2  2  23.645  23.645  23.644  .000
4  4  0  0  28.930  28.930  28.927  .003
5  3  0  0  29.905  29.905  29.906  -.001
4  4  2  2  30.865  30.865  30.866  -.001
6  2  2  2  34.553  34.553  34.554  -.000
6  3  3  3  38.930  38.930  38.927  .003
7  3  2  2  42.320  42.320  42.320  -.000
8  0  0  0  43.162  43.162  43.161  .001
8  2  0  0  44.835  44.835  44.838  -.003
6  6  2  2  48.195  48.195  48.195  -.000

OSORT(SUM(TH D-C)**2)/(NREF-NPAR)**1000 =      .0278
FACTEUR R :      .0000
    
```

Quadro 3.4: Resultados encontrados após refinamento.

Do Quadro 3.4 ,podemos observar que temos um excelente acordo entre o padrão de difração de raios-X medido e o calculado para uma estrutura cristalina cúbica do tipo de corpo centrado (bcc). Os valores finais encontrados para os parâmetros de rede após o refinamento foram  $a = b = c = 9,0111\text{Å}$ , os quais estão em excelente acordo com os dados da literatura [41] para a fase  $\Gamma$  do sistema Fe-Zn.

Assumindo que os valores  $a = b = c = 9,0111 \text{ Å}$  são representativos da estrutura cristalina do composto intermetálico obtido por MA, usamos a primeiro programa para indexar os máximos de difração observados aos seus respectivos planos cristalinos. Esta indexação é mostrada no Quadro 3.5.

Os valores das posições angulares (no Quadro 3.5 são mostrados os valores de  $\theta$ ) obtidos pela indexação com os valores finais dos parâmetros de rede, concordam de forma excelente com as posições angulares observadas no padrão de difração de raios-X medidos, permitindo ratificar que a estrutura cristalina do composto intermetálico obtido é mesmo cúbica do tipo corpo centrado, com parâmetros de rede iguais a  $a = b = c = 9,0111 \text{ Å}$ .

O plano cristalino (4 0 0) mostra um valor de  $2\theta = 40^\circ$  no Quadro 3.5, enquanto que no padrão medido a posição do máximo de difração correspondente está ligeiramente deslocado para a esquerda ( $2\theta \simeq 39^\circ$ ). Este desvio se deve ao fato da presença de vários outros máximos localizados no intervalo entre  $2\theta = 40^\circ$  e  $50^\circ$ . Os máximos constantes no Quadro 3.5 que não são visíveis na Figura 3.11 são de fraca intensidades, não sendo distinguíveis do ruído eletrônico.

Fe<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub> após 360 horas de moagem mecânica.

Esta amostra não foi tratada termicamente.

COMPRIMENTO DE ONDA PARA INDEXAÇÃO = 1.54100 ANGSTROMS

ÂNGULO THETA MIN. PARA INDEXAÇÃO = 15.000

ÂNGULO THETA MAX. PARA INDEXAÇÃO = 50.000

REDE CUBICA DE CORPO CENTRADO

PARAMETROS DE REDE FINAL

A = 9.0111 B = 9.0111 C = 9.0111

ALPHA = 90.0000 BETA = 90.0000 GAMMA = 90.0000

VOLUME DIR= 731.70

A<sub>2</sub> = .1110 B<sub>2</sub> = .1110 C<sub>2</sub> = .1110

ALPHA<sub>2</sub> = 90.0000 BETA<sub>2</sub> = 90.0000 GAMMA<sub>2</sub> = 90.0000

DISTANCIAS RETICULARES E ÂNGULOS DE BRAGG PARA OS VALORES DOS PARAMETROS DE REDE FINAIS

H	K	L	D	THETA	H	K	L	D	THETA
3	1	0	2.8496	15.688	5	5	2	1.2263	38.927
2	2	2	2.6013	17.230	6	4	2	1.2042	39.782
3	2	1	2.4083	18.659	7	3	0	1.1832	40.632
4	0	0	2.2528	20.000	7	3	2	1.1444	42.320
3	3	0	2.1239	21.270	6	5	1	1.1444	42.320
4	1	1	2.1239	21.270	8	0	0	1.1264	43.161
4	2	0	2.0149	22.482	7	4	1	1.1092	43.999
3	3	2	1.9212	23.644	8	1	1	1.1092	43.999
4	2	2	1.8394	24.765	5	5	4	1.1092	43.999
4	3	1	1.7672	25.849	8	2	0	1.0928	44.837
5	1	0	1.7672	25.849	6	4	4	1.0928	44.837
5	2	1	1.6452	27.926	6	5	3	1.0770	45.675
4	4	0	1.5930	28.927	8	2	2	1.0620	46.514
5	3	0	1.5454	29.906	6	6	0	1.0620	46.514
4	3	3	1.5454	29.906	7	5	0	1.0475	47.353
4	4	2	1.5019	30.866	7	4	3	1.0475	47.353
6	0	0	1.5019	30.866	8	3	1	1.0475	47.353
5	3	2	1.4618	31.809	6	6	2	1.0336	48.195
6	1	1	1.4618	31.809	7	5	2	1.0203	49.040
6	2	0	1.4248	32.737	8	4	0	1.0075	49.888
5	4	1	1.3904	33.652					
6	2	2	1.3585	34.554					
6	3	1	1.3286	35.445					
4	4	4	1.3006	36.328					
5	5	0	1.2744	37.201					
7	1	0	1.2744	37.201					
5	4	3	1.2744	37.201					
6	4	0	1.2496	38.068					
6	3	3	1.2263	38.927					
7	2	1	1.2263	38.927					

Quadro 3.5: Máximos de difração do sistema Fe-Zn com 360 horas de MA.

### 3.2.2.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA POR ESPECTROSCÓPIA MÖSSBAUER

Considerando que os padrões de difração de raios-X medidos para as quatro amostras com tempos de moagem iguais a 170, 360, 400 e 854 horas são idênticos, confirmando a estabilidade do composto cristalino obtido, usamos a amostra obtida para 360 horas de moagem como representativa do composto na caracterização magnética.

O espectro Mössbauer obtido à temperatura ambiente, no modo de transmissão para esta amostra, é visto na Figura 3.12. Estudos magnéticos das fases  $\epsilon$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma_1$  e  $\Gamma$  presentes no diagrama de fase do sistema Fe-Zn, mostradas na Figura 1.3, foram realizados por Mingyuan Gu e colaboradores [47]. Estes pesquisadores observaram um espectro similar a este mostrado na Figura 3.12, para a fase  $\Gamma$ , que foi analisado como constituído de dois dubletos, associados aos dois sítios não equivalentes (IT e OT) ocupados pelos átomos de ferro na célula unitária, mostrada na Fig. 1.1.

No processo de ajuste do espectro Mössbauer, foi usado o método dos mínimos quadrados não linear.

Os parâmetros Mössbauer foram calculados a partir do ajuste do espectro e, os valores obtidos para os parâmetros são mostrados no Quadro 3.6.

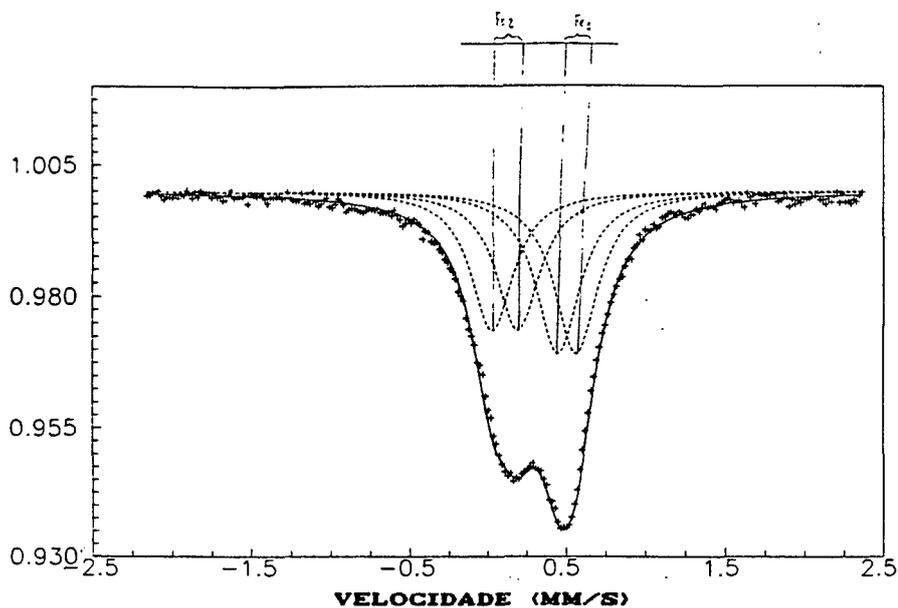


Fig. 3.12 Espectro Mossbauer do  $Fe_{25}Zn_{75}$  com 360 horas de MA, antes do tratamento térmico. as cruces são os pontos experimentais, a linha contínua é o espectro ajustado, e as linhas tracejadas são os sub-espectros.

Quadro 3.6: Parâmetros Mossbauer dos dois sítios não equivalentes na liga  $Fe_{25}Zn_{75}$  como obtida por MA. Os valores dentro dos parêntesis são da referência (47).

FASE	POSIÇÃO	DESVIO ISOMÉRICO (mm/s)	DESDOBRAMENTO QUADRUPOLAR (mm/s)	Largura ( $\gamma$ ) (mm/s)
$\Gamma$	$Fe_1$ (OT)	0,529 (0,403)	0,079 (0,115)	0,35 (0,228)
	$Fe_2$ (IT)	0,145 (0,052)	0,123 (0,345)	0,41 (0,288)

As diferenças observadas entre nossos resultados e os de Mingyuan Gu e colaboradores, se deve a diferença de

concentração de ferro (25 % at. e 22,6 % at., respectivamente). A redução no desdobramento quadrupolar observada aqui pode ser explicada pelo aumento da simetria local em ambos os sítios de ferro. O aumento observado para o desvio isomérico, refletindo o aumento na densidade de carga eletrônica no volume nuclear, pode ser entendido como o aumento da contribuição da banda de condução ao substituir átomos de zinco por átomos de ferro.

### 3.2.2.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Com o objetivo de eliminar defeitos e tensões na rede cristalina do composto obtido e, também de estudar possíveis transições de fases estruturais, a técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial (Differential Scanning Calorimetry- DSC) foi empregada. O Calorímetro utilizado neste trabalho, pertencente ao Departamento de Química da UFSC, é do tipo Shimadzu, modelo 50, equipado com software que permitiu automatizá-lo através do uso de um computador do tipo IBM-PC. Uma pequena quantidade da amostra (8,90 mg), retirada após 360 horas de moagem, foi colocada em um cadinho de grafite e uma varredura de 30 °C até 600 °C, com uma taxa de aquecimento igual a 10 °C/min foi realizada.

A Figura 3.13 mostra os traços de DSC medidos. A linha de base foi obtida da seguinte maneira: A temperatura ao atingir 600 °C, o Calorímetro foi resfriado lentamente. Uma segunda varredura foi realizada nas mesmas condições e, a linha de base

está exibida na Figura 3.14.

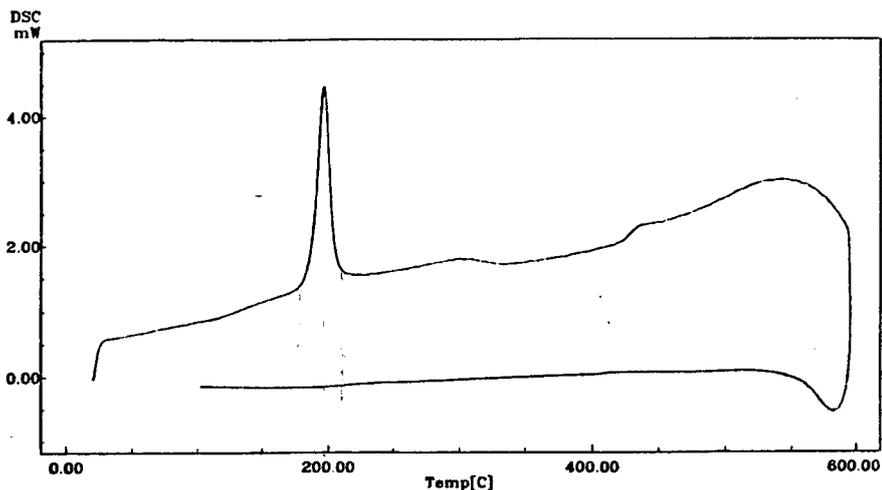


Fig. 3.13 DSC do Fe<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub> com um pico exotérmico em 197 °C após irradiação química e 360 horas de MA.

A Figura 3.13 mostra um pico estreito exotérmico em torno de 197 °C, o qual corresponde a uma transformação para o composto em equilíbrio. A integração da área total sob este pico exotérmico de DSC fornece a entalpia total para o composto, como obtida pela moagem, com relação ao equilíbrio,  $\Delta H_0$ . Tomando as temperaturas de 184,76 °C e 204,22 °C como os limites inferior e superior, respectivamente, a entalpia total medida foi de 5,90 cal/g. Esta entalpia efetiva está associada a uma recuperação dos cristais produzidos na moagem, através do crescimento de grãos, aniquilação de defeitos, e alívio de tensões ou relaxação estrutural.

O tratamento térmico da amostra obtido após 360 horas de moagem foi feita na temperatura de 250 °C por 24 horas (o efeito deste tratamento será discutido na seção 3.2.3), e não mostrou nenhuma transformação de fase no padrão de difração de

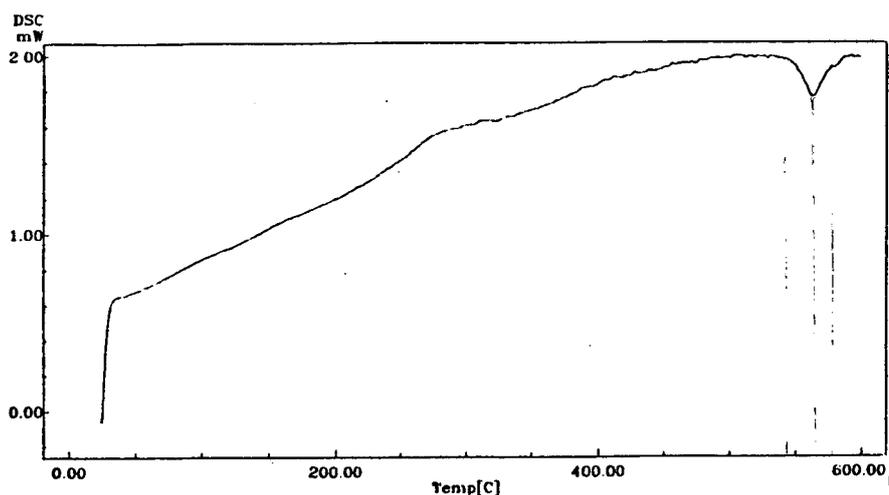


Fig. 3.14 Medida de DSC do  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  com um pico endotérmico em  $563^\circ\text{C}$  após 360 horas de MA. *↳ reação quím. q absorve calor*

raios-X. Assim, a área sob este pico exotérmico corresponde a entalpia de transformação da fase metaestável relaxada para o equilíbrio,  $\Delta H_p$ .

Durante a obtenção da linha de base, Figura 3.14, um segundo pico endotérmico foi observado em torno de  $563^\circ\text{C}$ , o qual não estava presente na primeira varredura, mostrada na Figura 3.13. Este pico endotérmico está, possivelmente, associado a uma transformação estrutural e, será investigado posteriormente.

A integração deste pico endotérmico, tomando as temperaturas de  $548,84^\circ\text{C}$  e  $578,80^\circ\text{C}$  como os limites inferior e superior, respectivamente, fornece uma entalpia total de  $-0,67$  cal/g (possível entalpia de transformação de fase).

### 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA LIGA $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$ TRATADA A $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

A fim de estudar a recuperação irreversível dos cristais produzidas por moagem, em baixas temperaturas, foi realizado um tratamento térmico da amostra colhida após 360 horas de moagem. A amostra foi selada em um tubo de quartzo, evacuado a  $\sim 10^{-5}$  Torr e aquecida a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 24 horas. Em seguida, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada a temperatura ambiente.

O padrão de difração de raios-X da amostra tratada foi medido no laboratório de Cristalografia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-CBPF, usando a radiação de  $K\alpha$  do cobre ( $1,5418\text{ \AA}$ ). O padrão de difração de raios-X medido é mostrado na Figura 3.15.

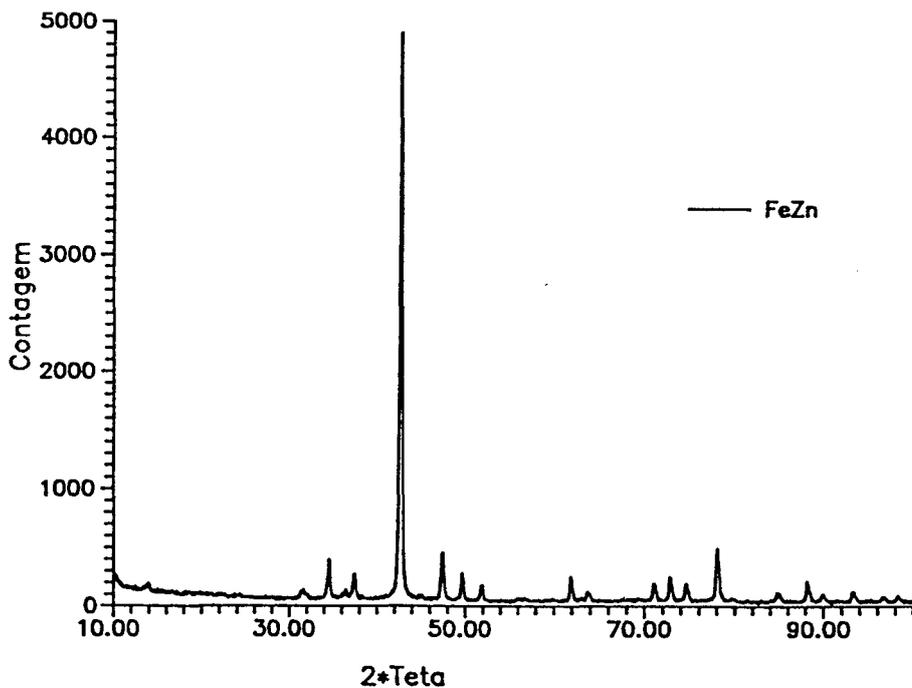


Fig. 3.15 Padrão de difração de raios-x do  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  após tratamento térmico na temperatura de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas.

Da comparação das Figuras 3.11 e 3.15, vemos que é notável o efeito do tratamento térmico para a obtenção da fase  $\Gamma$ . Algumas mudanças merecem destaques e, são resumidas no Quadro 3.6 e comentadas a seguir: O Quadro 3.5 será usado para compreensão das modificações. Os picos correspondentes aos planos atômicos (400),(330),(411) e (420), são transformados em um único pico, localizado em um valor angular médio igual a  $2\theta = 42,621^\circ$ . Os picos correspondentes aos planos atômicos (332), (422), (431), (510), (442), (600), (631), (550), (710), (543), (633), (721), (552), (741), (811), (554), (822), (660), e (752), os quais apresentam pequenos indícios, ou mesmos não são vistos, ou ainda estão superpostos a outros picos na Figura 3.11 são agora bem definidos e visíveis na Figura 3.15. Por outro lado, os picos correspondentes aos planos atômicos (440), (622), e (640) que são bem definidos para a amostra como fabricada (Figura 3.11), agora não são observados ou apresentam pequenos indícios após o tratamento térmico (Figura 3.15).

O padrão de difração de raios-X mostrado na Figura 3.15 foi indexado a uma rede cúbica do tipo corpo centrado (bcc) com parâmetro de rede igual a  $8,9936 \text{ \AA}$ , utilizando o procedimento descrito anteriormente para a indexação do padrão obtido para a amostra como fabricada. Os resultados obtidos são mostrados nos Quadros 3.7 e 3.8.

Uma comparação dos valores do semi ângulo de difração teta ( $\theta$ ) apresentados nos Quadros 3.5 e 3.8, mostram que todos os valores de teta observados para a amostra tratada termicamente estão deslocados para valores maiores de teta de

0,24% a 0,33% dos valores observados para a amostra como fabricada.

O Quadro 3.9 mostra o cartão JCPDS-ICDD número 23-697 para o composto em equilíbrio  $\text{Fe}_4\text{Zn}_9$ , representante da fase  $\Gamma$  e que substituiu aquele para o composto em equilíbrio  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ , o qual representava a fase Epsilon.

Quadro 3.6: Comparação entre as principais mudanças observadas nos padrões de difração de raios-X do  $Fe_{25}Zn_{75}$ .

Antes do tratamento térmico			Após tratamento	
H K L	2 $\theta$ (°)	observação	observação	
4 0 0	38,520	bem definido	desaparece	
3 3 2	47,288	pouco definido	bem definido	
4 2 2	49,530	não é definido	bem definido	
4 3 1	51,698	não é definido	bem definido	
5 1 0	51,698	não é definido	bem definido	
4 4 0	57,854	bem definido	pouco definido	
4 4 2	61,732	pouco definido	bem definido	
6 0 0	61,732	pouco definido	bem definido	
6 2 2	69,108	bem definido	desaparece	
6 3 1	70,890	pouco definido	bem definido	
5 5 0	74,402	pouco definido*	bem definido	
7 1 0	74,402	pouco definido*	bem definido	
5 4 3	74,402	pouco definido*	bem definido	
6 4 0	76,136	bem definido	desaparece	
6 3 3	77,854	pouco definido	bem definido	
7 2 1	77,854	pouco definido	bem definido	
5 5 2	77,854	pouco definido	bem definido	
7 4 1	87,998	superposto	bem definidos	
8 1 1	87,998	superposto	bem definido	
5 5 4	87,998	superposto	bem definido	
8 2 2	93,028	pouco definido	bem definido	
6 6 0	93,028	pouco definido	bem definido	
7 5 2	98,080	pouco definido	bem definido	

\* Ou superpostos.

FeZn75 após 360 horas de moagem mecânica  
 a amostra foi tratada 250 graus durante 24 horas.

PERO	LAMBDA	A	B	C	ALPHA	BETA	GAMMA
000	1.5418	8.9936	8.9936	8.9936	90.000	90.000	90.000
000	.0000	.0002	.0002	.0002	.000	.000	.000
FILE RECIPR. :	.11119	.11119	.11119	.11119	90.000	90.000	90.000
ME (A**3) :	727.442						

I	K	L	TH(OBS)	TH-ZERO	TH(CALC)	DIFF.
2	2	2	17.275	17.275	17.273	.002
2	1	1	18.710	18.710	18.707	.003
3	0	0	21.325	21.325	21.325	-.000
3	2	2	23.707	23.707	23.706	.000
3	1	1	24.830	24.830	24.830	.000
3	2	2	25.920	25.920	25.917	.003
0	0	0	30.953	30.953	30.951	.002
1	1	1	31.898	31.898	31.897	.001
3	1	1	35.543	35.543	35.546	-.003
4	4	4	36.430	36.430	36.432	-.002
1	0	0	37.307	37.307	37.309	-.002
2	1	1	39.040	39.040	39.042	-.002
3	2	2	42.450	42.450	42.449	.001

(SUM(TH O-C)\*\*2)/(NREF-NPAR)\*1000 = .0352

EUR R : .0000

**Quadro 3.7: Resultados encontrados**

após refinamento.

Fe25In75 após 360 horas de moagem e tratada a 250 graus durante 24 horas.

COMPRIMENTO DE ONDA PARA INDEXACAO = 1.54180 ANGSTROMS  
 ANGULO THETA MIN. PARA INDEXACAO = 15.000  
 ANGULO THETA MAX. PARA INDEXACAO = 50.000

REDE CUBICA DE CORPO CENTRADO

PARAMETROS DE REDE FINAL

A = 8.9936 B = 8.9936 C = 8.9936  
 ALPHA = 90.0000 BETA = 90.0000 GAMMA = 90.0000  
 COS ALPHA = .00000 COS BETA = .00000 COS GAMMA = .00000  
 VOLUME DIR = 727.45  
 A# = .1112 B# = .1112 C# = .1112  
 ALPHA# = 90.0000 BETA# = 90.0000 GAMMA# = 90.0000

DISTANCIAS RETICULARES E ANGULOS DE BRAGG PARA OS VALORES DOS  
 PARAMETROS DE REDE FINAL

H	K	L	D	THETA	H	K	L	D	THETA
3	1	0	2.8440	15.727	6	3	3	1.2259	39.042
2	2	2	2.5962	17.273	6	4	2	1.2018	39.900
3	2	1	2.4036	18.707	7	3	0	1.1809	40.753
4	0	0	2.2484	20.052	7	3	2	1.1422	42.449
4	1	1	2.1198	21.325	6	5	1	1.1422	42.449
3	3	0	2.1198	21.325	8	0	0	1.1242	43.293
4	2	0	2.0110	22.540	8	1	1	1.1070	44.136
3	3	2	1.9174	23.706	5	5	4	1.1070	44.136
4	2	2	1.8358	24.830	7	4	1	1.1070	44.136
5	1	0	1.7638	25.917	6	4	4	1.0906	44.978
4	3	1	1.7638	25.917	8	2	0	1.0906	44.978
5	2	1	1.6420	28.001	6	5	3	1.0749	45.820
4	4	0	1.5899	29.005	6	6	0	1.0599	46.663
5	3	0	1.5424	29.987	8	2	2	1.0599	46.663
4	3	3	1.5424	29.987	7	4	3	1.0455	47.507
6	0	0	1.4989	30.951	8	3	1	1.0455	47.507
4	4	2	1.4989	30.951	7	5	0	1.0455	47.507
5	3	2	1.4590	31.897	6	6	2	1.0316	48.354
6	1	1	1.4590	31.897	7	5	2	1.0183	49.203
6	2	0	1.4220	32.828					
5	4	1	1.3877	33.746					
6	2	2	1.3558	34.651					
6	3	1	1.3260	35.546					
4	4	4	1.2981	36.432					
7	1	0	1.2719	37.309					
5	4	3	1.2719	37.309					
5	5	0	1.2719	37.309					
6	4	0	1.2472	38.178					
7	2	1	1.2239	39.042					
5	5	2	1.2239	39.042					

**Quadro 3.8: Máximos de**

difração do Fe<sub>25</sub>Zn<sub>75</sub>

tratado termicamente.

		d Å	Int.	h k l			
9		2.841	20	3	1	0	
Zinc		2.592	80	2	2	2	
		2.402	60	3	2	1	
		2.116	100	3	3	0	
		1.915	80	3	3	2	
ff:	Lambda: Filter: d-sp:	1.833	40	4	2	2	
Bastin et al., Z. Metallkd., 65 656 (1974)	Int: Visual I/Icor:	1.762	20	4	3	1	
		1.540	10	5	3	0	
		1.497	40	6	0	0	
Cubic	S.G.: I-43m (217)	1.456	10	6	1	1	
95	b: c: A: C:	1.349	10	6	2	2	
Ibid.	B: C: Z: 4 mp:	1.325	20	6	3	1	
		1.295	60	4	4	4	
7.521	Dm: SS/FDM: F20=3(.219,35)	1.269	40	7	1	0	
		1.222	60	7	2	1	
	nw8: ey: Sign: 2V:	1.140	20	7	3	2	
		1.105	40	8	1	1	
		1.089	10	6	4	4	
e taken from iron-zinc diffusion couples prepared by welding carefully		1.050	80				
d and cleaned iron (99.9%) and zinc (99.99%) rods in argon and annealing		1.040	80	[	7	5	0]
0 C approximate range of composition 69-72 atomic % Zn at 300 C. Termed							
phase by reference, and epsilon phase elsewhere. Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub> type. PSC:		1.030	80	6	6	2	
To replace 2-1203. Mwt: 811.81. Volume[CD]: 716.92.							

Cartão JCPDS-ICDD.

Uma comparação do Quadro 3.9 com o Quadro 3.8 mostra uma excelente concordância para os valores das distâncias interplanares. Desta maneira, confirmamos que o composto em equilíbrio obtido neste trabalho possui a fase  $\Gamma$  (bcc) e tem parâmetro de rede igual a  $8,9936 \text{ \AA}$ , o que está em excelente acordo com dados na literatura [48] para a fase  $\Gamma$  do sistema Fe-Zn.

Dos Quadros 3.5 e 3.8, vemos que após o tratamento térmico ocorreu uma diminuição de 0,19 % no valor do parâmetro de rede. Esta diminuição se deve a eliminação de defeitos, crescimento de grãos e alívio de tensões ou relaxação estrutural.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas a fabricação e caracterização das ligas metálicas binárias  $Fe_{20}Al_{80}$  e  $Fe_{25}Zn_{75}$  por MA, tendo-se chegado às seguintes conclusões:

1. Com o uso da técnica MA ficou-se distante dos problemas estruturais enfrentados pelos processos convencionais, e tornou-se possível trabalhar com elementos químicos com pontos de fusão muito diferentes, como no caso do ferro e zinco cujas temperaturas de fusão correspondem a  $1535^{\circ}C$  e  $419,5^{\circ}C$ , respectivamente. Em particular, a técnica MA garante a composição desejada, o que não é assegurado pelos outros processos. A simplicidade desta técnica e seu baixo custo, apresentou-se como uma técnica ideal para nossos objetivos;
2. A fabricação e caracterização da liga  $Fe_{20}Al_{80}$ , na fase amorfa, confirma a eficácia do nosso arranjo experimental.
3. O padrão de difração de raios-X para a amostra  $Fe_{20}Al_{80}$ , após 220 horas de moagem, mostra um largo halo de espalhamento difuso que é característico de uma fase amorfa.

4. O padrão de espalhamento difuso medido para a amostra  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  foi simulado usando-se o modelo de Empacotamento Aleatório de Esferas Duras. Foi observado que a Ordem Química de Curto Alcance pode ser bem descrita por este modelo.

5. Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente mostram um dubleto (desdobramento quadrupolar), o qual tem sido atribuído a uma fase superparamagnética.

6. O espectros Mössbauer para a amostra  $\text{Fe}_{20}\text{Al}_{80}$  com 220 horas de moagem, revela a presença de uma pequena quantidade (12 %) de  $\alpha$ -Fe cristalino disperso na matriz amorfa. Isto é confirmado pelo pico existente em  $2\theta = 63,4^\circ$  no padrão de difração de raios-X para esta amostra.

7. Foi observado na interface, formada por camadas adjacentes, que a taxa de reação diminui com o aumento do tempo de moagem.

8. Os padrões de difração de raios-X medidos para tempos de moagem igual ou superior a 170 horas, revelaram a presença de um composto cristalino estável, porém com uma estrutura cristalina bastante tensionada. Foi mostrado que um tratamento térmico a  $250^\circ\text{C}$  por 24 horas é suficiente para se eliminar as tensões e outros defeitos existentes na estrutura cristalina (relaxação estrutural).

9. Os padrões de difração de raios-X para as amostras de  $\text{Fe}_{25}\text{Zn}_{75}$  como fabricada por MA e tratada térmicamente foram indexados a uma rede cúbica do tipo corpo centrado, com parâmetros de rede iguais a  $9,0111 \text{ \AA}$  e  $8,9936 \text{ \AA}$ , respectivamente, característica da fase  $\Gamma$  do  $\gamma$ -latão.

10. Medidas de DSC revelaram a presença de dois picos, sendo um exotérmico localizado em  $197 \text{ }^\circ\text{C}$  e outro pico endotérmico localizado em  $563 \text{ }^\circ\text{C}$ . Neste trabalho, foi examinado somente o pico exotérmico que foi associado a uma relaxação estrutural do material.

11. Mostramos neste trabalho que a combinação das técnicas de Difração de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer e Calorimetria Diferencial de Varredura caracterizam definitivamente as ligas produzidas.

## Bibliografia

- [1] Duwez, P. In: Guntherodt, H. I. e Beck, ed. Glassy Metals I. Berlin, Springer-Verlag, 1981 cap. 2.
- [2] H. S. Chen. Prog. Phys. 43, (1980), cap. 2.
- [3] X. L. Yeh. K. Samwer e W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett. , 42, (1983), 243.
- [4] R. B. Schwars e W. L. Jonhson, Phys. Rev. Lett., 51, (1983), 415.
- [5] J.S.Benjamin. Sci. Amer. 234 (1976) 40.
- [6] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker, M. Katter, Appl. Phy. Lett., 56 (6), (1990), 587.
- [7] L. Schultz, K. Schnitzke, J. Wecker, J. Magn-Mangn, Mat., 83, (1990), 254.
- [8] E. Gaffet, M. Harmelin, Proc. ASM Conf. on Structural Applications of Mechanical Alloying, Myrtle Beach, SC, March 26-29, 1990, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1990,p. 257, Editores: F.H. Froes e J.J. de Barbadillo.
- E. Gaffet, M. Harmelin, Proc. Int. Symp. on Solid State Reaction, Grenoble, February 1990, in J. Phys. C4, Suppl. 14, 51 (1990) 139-150, editores: A. R. Yavari e P. J. Desré.
- [9] C. T. Liu, V. K. Sikka, C. G. MacKamey, Alloy Development of Fe-Al Aluminide Alloys for Structural Use in Corrosive Environnements, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL FPO. 90/119 (Sept. 1990).
- [10] C. G. MacKamey, J. H. De Van, P. F. Tortorelli, V. K. Sikka,

- J. Mater. Res.; 6, 1779 (1991).
- [11] A. W. Wang, K. Q. Xiao, Y. D. Dong, Y. Z. He, J. Non-Cryst. Sol., 124, (1990),82.
- [12] J.K. Brandon, R.Y. Brizard, P.C Chieh, R.H. McMillian, W.B. Pearson. Acta Cryst. B30 (1974) 1412.
- [13] O. Kubaschewski, IRON Binary Phase Diagrams, 1982, Springer-Verlag, p. 5, 172.
- [14] A. Yermakov, E. E. Yurchikov, e V. A. Barinov, Fiz. Met. Metalloved, 54, 1184 (1981); 54, 935 (1982).
- [15] R. B. Schwarz, e C. C. Koch, App. Phys. Lett. 49, 146 (1986).
- [16] R. B. Schawarz e R. R. Petrich, J. of The Less-Common Metals, 140 (1988) 171-184.
- [17] C.C. Koch, O. B. Cavin, C.G. McKamey e J. O. Scarbrough. Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1017.
- [18] R. B Schwarz, C. K. Petrich e C. K. Saw. J. Non-Cryst. Solids 76 (1985) 281.
- [19] C. Politis e W. L. Johnson. J. Appl. Phys. Lett. 60 (1986) 1147.
- [20] E. Hellstern e L. Schultz. Appl. Phys. Lett. 48 (1986) 124
- [21] J. S. Benjamin. Sci. Amer. 234 (1976) 40.
- [22] E. Hellstern e L. S. Schultz. J. Appl. Phys. Lett. 63 (1988) 1408.
- [23] E Hellstern e L. S. Schultz. Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1163.
- [24] J. Eckert, L. Schultz e K. Urban. J. Less-Common Metals 145 (1988) 283.

- [25] A. Thomã, G. Saemann-Ischenko, L. Schultz e E. Hellstern. Jpn J. Appl. Phys. 26 (1987) 977.
- [26] J. Eckert. L. Schultz, E. Hellstern e K. Urban. J. Appl. Phys. 64 (1988) 3224.
- [27] A. W. Weeber e H Bakker. Phys. B 153 (1988) 93.
- [28] W. L. Jonhson, Mater. Sci. Engng. 97, (1988).
- [29] A. Weber, W. J. Haag, A. J. H. Wester e Bakker, J.of the Less-Common Metals, 140 (1988), 119-127.
- [30] K. H. J. Buschow, J. Phys. F., 14 (1984) 593.
- [31] C. Politis, Physica B 135, (1985), 286.
- [32] A. Ye. Yermakov, ye. Ye. Yurchikov e V. A. Barinov; Phys. Met. Mett, 52, (1981) 50.
- [33] C. H. Lee, Mori e U. Mizutani: Proc. 7th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (North-Holland, Amsterdam, 1989)
- [34] C. H. Lee, Mitsuhiro Mori, Toshiharu Fukunaka e Uichiro Mizuani, Japanese J. os Applied Physics, 29, No 3, March,(1990), 540-544.
- [35] A.W.Weeber, A.J.H. Wester, W.J. Haag e H. Bakker, Physica B 145, (1987) 349-352.
- [36] W. Kundig, H. Bommet, Phys. Rev. 42 (1966) 327.
- [37] P.J. Schurer, B. Koopman, F.N. der Woude, Solid State Commun, 59 (1986) 619.
- [38] T.G. Richards, G.P. Johari, Philos. Mag. B58 (1986) 445.
- [39] S.Z. Beer, Liquid Metals, Cap. 6, Editor: Marcel Dekker, Inc. N.Y.,1972.
- [40] Y. Waseda, The Structure of Non-Crystalline Materials, Editor: McGraw-Hill Inc., 1980.

- [41] B.T. McDermott, C.C. Koch, Scripta Metall., 20 (1986) 669.
- [42] C.H. Lee, M. Mori, U. Mizutani, J. Non-Cryst. Solids, 117-118 (1990),733.
- [43] S. Martelli, G. Mazzone, S. Scaglione, M. Vittori, J. Less-Common Met., 145 (1988) 261.
- [44] A. Calka, A.P. Radlinski, Mater. Sci. Eng., A118 (1989) 131.
- [45] R. B. Schwarz e R. R. Petrich, J.of the Less Common Metals, 140, (1988), 171-184.
- [46] J. Schramm, Z. Metalkunde, 30 (1938), 122-130.  
(1985) 3865.
- [47] Mingyuan Gu, G. W. Simmons, A. R Marder, Metallurgical Transactions A, 21A, (1990), 273.
- [48] A. Johansson, H. Ljung, S. Westman, Acta Chem. Scand.,22(9) (1968), 2743.