

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**ESTUDO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS: CINÉTICA DE
FORMAÇÃO DA LIGA γ -Ni₂₀Zn₈₀ UTILIZANDO NÍQUEL
NANOCRISTALINO**

Tarciso Antônio Grandi

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina no atendimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

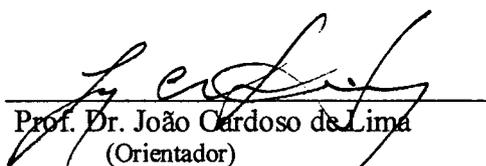
Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima

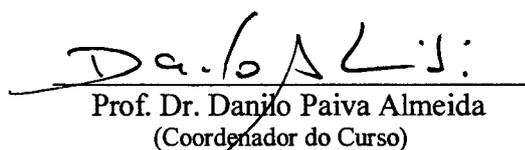
Florianópolis 1999

**ESTUDO DE MATERIAIS NANOCRISTALINOS: CINÉTICA DE
FORMAÇÃO DA LIGA γ -Ni₂₀Zn₈₀ UTILIZANDO NÍQUEL
NANOCRISTALINO**

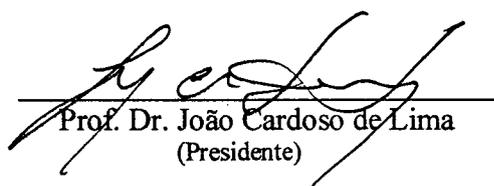
Tarciso Antônio Grandi

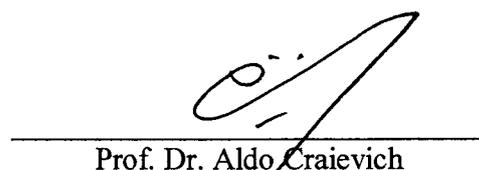
Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Física e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.

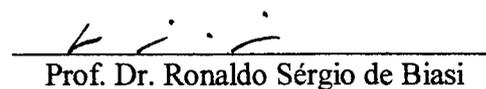

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(Orientador)

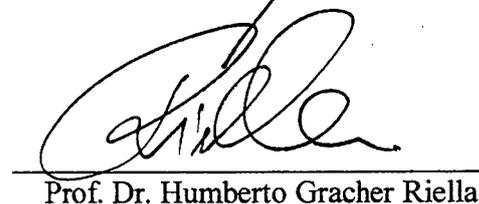

Prof. Dr. Danilo Paiva Almeida
(Coordenador do Curso)

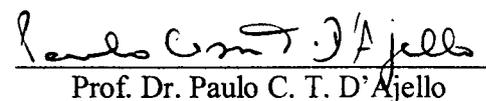
Banca examinadora

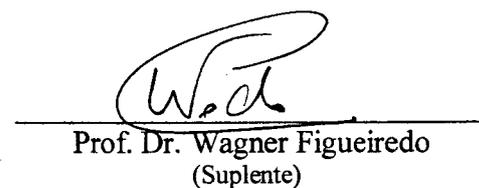

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
(Presidente)


Prof. Dr. Aldo Craievich


Prof. Dr. Ronaldo Sérgio de Biasi


Prof. Dr. Humberto Gracher Riella


Prof. Dr. Paulo C. T. D'Ájello


Prof. Dr. Wagner Figueiredo
(Suplente)

Para Bartira,
Matheus e Pedro.

AGRADECIMENTOS

Ao prof. João Cardoso de Lima, pela orientação, apoio e coleguismo que possibilitaram a realização deste trabalho, meu reconhecimento.

Ao prof. Vitor Hugo Ferreira dos Santos, *in memoriam*, pela ajuda nas medidas e nas discussões, e por todos os anos que juntos trabalhamos, meus agradecimentos.

Agradeço ao prof. Paulo César T. D'Ajello pelas discussões e sugestões que muito contribuíram para este trabalho.

Agradeço à prof^a. Bartira Cabral da Silveira Grandi pelas sugestões e pela revisão do texto.

Agradeço ao Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, bem como aos seus técnicos, pela gentileza ao ceder seus equipamentos para a realização de medidas.

Agradeço aos membros da Banca Examinadora pela participação e sugestões apresentadas.

Agradeço a todos os colegas que, de uma forma ou de outra, me incentivaram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I.....	4
I - MATERIAIS NANOCRISTALINOS.....	4
1. Idéia básica.....	5
2. Métodos de obtenção de materiais nanocristalinos.....	9
2.1. Síntese a vácuo.....	10
2.1.1. Sputtering.....	10
2.1.2. Laser.....	10
2.2. Síntese de fase gasosa.....	10
2.2.1. Condensação de gás inerte.....	10
2.2.2. Aquecimento em fornos.....	10
2.3. Fase condensada.....	11
2.3.1. Metais.....	11
2.3.2. Semicondutores.....	11
2.4. Outros métodos.....	11
2.4.1. Deposição.....	11
2.4.2. Moagem mecânica de alta energia.....	11
3. Difusão em materiais nanocristalinos.....	12

4. Calor específico e propriedades magnéticas em materiais nanocristalinos.....	13
5. A fase γ do sistema Ni-Zn.....	15
6. Objetivos deste trabalho.....	17
CAPÍTULO II.....	19
II – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	19
1. Moagem mecânica.....	20
2. Difratomia de raios-x.....	23
2.1. Espalhamento por um átomo.....	24
2.2. Espalhamento por uma célula unitária.....	24
2.3. Medidas de difração de raios-x.....	26
3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	26
3.1. Calorímetro de fluxo de calor.....	27
3.2. Fundamentos teóricos do DSC.....	29
3.3. Medidas de calor específico.....	32
3.4. Medidas de DSC.....	33
CAPÍTULO III.....	34
III – NÍQUEL NANOCRISTALINO – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
1. Moagem mecânica do níquel.....	35
2. Cálculo da deformação mecânica.....	41
3. A função distribuição radial (RDF).....	42
3.1. Função distribuição radial (RDF) por difração de raios-x.....	43
3.2. Resultados obtidos a partir da RDF para o níquel.....	45
4. Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o níquel.....	48

5. Medida do calor específico do níquel nanocristalino.....	52
6. Estabilidade termodinâmica de materiais nanocristalinos.....	56
CAPÍTULO IV.....	64
IV – A LIGA γ-Ni₂₀Zn₈₀ – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
1. O processo termomecânico (TM).....	65
2. Cinética de formação da liga γ -Ni ₂₀ Zn ₈₀ usando o processo termomecânico...73	
CAPÍTULO V.....	77
V – CONCLUSÕES.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Função probabilidade, $W(r)$, para materiais.....	7
Figura 2. Esquema de um material nanocristalino.....	8
Figura 3. Diagrama de fases do sistema Ni-Zn.....	15
Figura 4. Célula unitária da fase gama do sistema Ni-Zn.....	16
Figura 5. Moinho de bolas SPEX 8000.....	21
Figura 6. Cilindro com esferas para moagem.....	22
Figura 7. Esquema de um DSC de fluxo de calor.....	28
Figura 8. Curva típica medida por um DSC.....	31
Figura 9. Alargamento dos picos de raios-x para níquel moído.....	36
Figura 10. Tamanho médio dos cristalitos do níquel, em função do tempo.....	37
Figura 11. Razão de volumes das componentes interfacial e cristalina em função do tamanho médio dos cristalitos.....	38
Figura 12. Fotos obtidas por microscopia eletrônica do níquel como adquirido e moído durante 30 h.....	40
Figura 13. Fator de estrutura para o níquel.....	46
Figura 14. Função distribuição radial (RDF) para níquel moído 1 h e 15 h.....	47
Figura 15. Curva DSC para níquel moído durante 30 h.....	49
Figura 16. Fluxo de calor, em função da temperatura, para níquel moído durante 30 h.....	50
Figura 17. Energia armazenada para o níquel em função do tempo de moagem.....	51
Figura 18. Calor específico para o níquel.....	53
Figura 19. Diferença do calor específico para o níquel.....	54
Figura 20. Módulo volumétrico, B , em função do excesso de volume para o níquel.....	59
Figura 21. Parâmetro de Grüneisen em função do excesso de volume para o níquel.....	60
Figura 22. Excesso de entropia em função do excesso de volume para o níquel.....	61
Figura 23. Excesso de energia livre de Gibbs em função do excesso de volume para o níquel.....	62
Figura 24. Padrão de difração de raios-x para a liga γ -Ni ₂₀ Zn ₈₀ , preparada por moagem mecânica e pelo processo termomecânico.....	69

Figura 25. Padrão de difração de raios-x para a mistura Ni-80%át.Zn.....	70
Figura 26. Evolução da mistura consolidada Ni-80át.%Zn.....	72
Figura 27. Cinética de formação da liga γ -Ni ₂₀ Zn ₈₀ , em função do tempo, para diferentes temperaturas.....	74
Figura 28. Cinética de formação da liga γ -Ni ₂₀ Zn ₈₀ , em função do tempo, para uma temperatura fixa.....	75

RESUMO

Neste trabalho estudamos os diversos passos da transformação do níquel cristalino para a forma nanocristalina, via moagem mecânica. Foi investigado o armazenamento de energia nas componentes cristalina e interfacial através do refinamento de grão e das deformações introduzidas pelas colisões mecânicas. Levando em conta esta energia, foi desenvolvido em nosso laboratório um processo denominado termomecânico para a obtenção de ligas binárias. Neste processo usamos a energia armazenada na estrutura de defeitos para acelerar a taxa de reação no estado sólido, permitindo a formação mais rápida da liga através de processos difusivos. Este procedimento apresenta algumas vantagens em relação a outras técnicas frequentemente utilizadas na produção desta classe de materiais.

Utilizando níquel nanocristalino, obtido via moagem mecânica, e zinco cristalino, investigamos a cinética de formação da liga γ -Ni₂₀Zn₈₀ produzida por meio do processo termomecânico. Realizamos um estudo sistemático, levando em conta a temperatura de tratamento térmico e tamanho médio dos cristalitos, o qual possibilitou quantificar a relação entre a taxa de reação para a formação da liga e estes parâmetros.

ABSTRACT

In this work we have studied the steps of the transformation from crystalline nickel to nanocrystalline state, obtained via mechanical milling. The stored energy in the both components, crystalline and interfacial, was investigated through analysing the grain refinement and deformations introduced in the lattice by mechanical collisions. Using this stored energy it was developed in our laboratory a process, called thermomechanical, to produce binary alloys. In this process, the stored energy is used to accelerate the reaction rate of alloy formation in the solid state through diffusive processes. This process presents some advantages when compared with techniques used for the production of this class of materials.

Using nanocrystalline nickel, obtained via mechanical milling and crystalline zinc, we have investigated the kinetics of formation of the γ -Ni₂₀Zn₈₀ alloy produced by thermo-mechanical process. We developed a systematic study, taking into account the variation of the heating temperature and the mean crystallite size, which has permitted us to quantify the relationship between the reaction rate of alloy formation and these parameters.

INTRODUÇÃO

Considerados do ponto de vista estrutural, os materiais nanoestruturados são descritos por duas componentes: uma cristalina formada pelos vários cristalitos, com dimensões de poucas dezenas de nanômetros, a qual conserva a estrutura do cristal perfeito, e outra interfacial composta pelos centros de defeitos (contornos de grãos, contornos de interfases, etc.), sendo vista como uma fase altamente desordenada, mas diferindo não só da ordem de curto alcance presente nos vidros como também da ordem de longo alcance presente no estado cristalino. Embora diferindo na ordem estrutural, o número de átomos nestas duas componentes é equivalente.

Metais puros sob severas deformações mecânicas formam estruturas nanométricas. Alguns autores sugeriram que a energia armazenada na componente interfacial pode atuar como força motora no processo de formação de ligas.

A alta densidade de interfaces ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) presente nos materiais nanoestruturados fornece uma alta densidade de caminhos de difusão. Assim, desses materiais espera-se um aumento na autodifusividade em comparação com monocristais e policristais com a mesma composição química.

Levando em conta essas considerações, desenvolvemos em nosso laboratório uma nova técnica, denominada termomecânica, para a preparação de ligas binárias partindo com um dos componentes na forma nanométrica. Ela consiste dos seguintes passos: i) moagem mecânica de um dos componentes para obtenção da forma nanométrica; ii) preparação da mistura na composição nominal desejada; iii) consolidação a frio e iv) tratamento térmico. O processo utiliza a energia armazenada na componente interfacial, gerada via moagem mecânica, e a alta difusividade observada nos materiais nanocristalinos, para acelerar a reação no estado sólido, aumentando a taxa de reação para a formação da liga.

Neste trabalho, utilizando a técnica termomecânica, investigamos sistematicamente a influência da componente interfacial, presente no níquel, na forma nanométrica, no processo de formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$. A cinética resultante é avaliada considerando-se a migração dos átomos (difusão) expressa em termos de variáveis como tamanho médio de cristalitos e temperatura.

No capítulo inicial apresentamos um histórico dos materiais nanocristalinos, incluindo a idéia básica a eles associada, bem como os principais métodos de fabricação. A questão da difusão nesses materiais é apresentada como uma de suas características.

Também apresentamos a fase γ do sistema Ni-Zn uma vez que ela será objeto de nossa atenção na aplicação do processo termomecânico e no estudo do comportamento difusivo do níquel nanocristalino.

O processo de moagem mecânica é apresentado no capítulo II, juntamente com a descrição das técnicas de análise utilizadas para a caracterização do níquel nanocristalino. Neste caso procuramos apresentar, de forma bastante resumida, um pouco da teoria que fundamenta o uso dessas técnicas de análise.

No capítulo III apresentamos os resultados das medidas realizadas no níquel nanocristalino, acompanhados de discussão a respeito. A energia armazenada é discutida e associada tanto ao processo de refinamento de grãos como ao de deformação do material. A estabilidade termodinâmica dos materiais nanocristalinos é apresentada genericamente em termos de uma equação de estado universal, a partir da qual várias grandezas termodinâmicas são obtidas.

Finalmente, no capítulo IV, apresentamos o processo termomecânico e o aplicamos na obtenção da liga γ -Ni₂₀Zn₈₀; a cinética de formação da liga é acompanhada enquanto os tempos característicos de difusão são determinados, em função do tamanho dos cristalitos e da temperatura.

CAPÍTULO I

I – MATERIAIS NANOCRISTALINOS

1. Idéia básica

O cristal perfeito é visto, do ponto de vista energético, como a forma de mais baixa energia livre que um sólido pode assumir, sendo representado por um arranjo ideal periódico tridimensional de átomos. Na prática, esta estrutura perfeita de átomos é muito raramente encontrada ou obtida uma vez que numerosos defeitos estruturais ocorrem, e assim levam a desvios desta forma perfeita. Em muitos casos, antes de se constituírem num empecilho, esses defeitos são até desejados uma vez que estão associados a certas modificações que levam os materiais a apresentarem novas e interessantes características físicas. Esses defeitos podem ser divididos em duas classes: a primeira delas é obtida quando um material é aquecido até que ocorra uma desordem na sua estrutura cristalina e, em seguida, através de resfriamento rápido este estado desordenado é levado à temperatura ambiente. Vidros e ligas parcialmente ou completamente desordenados são exemplos desta classe. Na segunda classe, o desvio da cristalinidade perfeita se deve à incorporação de centros de defeitos tais como lâcunas, discordâncias, contornos de grãos, contornos de interfases, etc. Esses centros de defeitos alteram significativamente a densidade atômica local sendo que, nas regiões centrais de um contorno de interfases a densidade pode apresentar uma redução de até 30%. Estas duas classes de defeitos diferem nas mudanças estruturais apresentadas uma vez que ambas possuem diferentes origens físicas. A primeira delas, obtida por meio de altas temperaturas, é devida à energia térmica armazenada no material, enquanto a outra, obtida pela introdução de centros de defeitos, é causada pela incompatibilidade introduzida na rede cristalina, na forma de centros de defeitos, e não requer qualquer energia térmica. No caso específico de contornos de interfases ou de grãos, existe grande evidência teórica e experimental[1] que a estrutura atômica dessas regiões é constituída por um arranjo atômico periódico bi-dimensional de átomos que não podem ser descritos como uma fina camada de átomos tendo uma estrutura do tipo vítrea, o que indica também a diferença entre as desordens induzidas termicamente e aquelas produzidas pela incorporação de centros de defeitos. Na verdade, a estrutura atômica da região formada por centros de defeitos é um arranjo atômico que tem sua energia minimizada no campo de potencial gerado pelos cristais adjacentes. Como consequência, a estrutura de contornos de grãos depende da orientação relativa dos cristais adjacentes bem como da própria

inclinação dos contornos de grão em relação aos cristais. Em policristais convencionais, onde o tamanho de grãos é tipicamente da ordem de 1 μm , a estrutura atômica dos contornos de grão nem sequer é percebida na maioria das investigações estruturais que fazem uso de técnicas como: difração de raios-x, espectroscópicas e outras, uma vez que a fração de átomos localizados nos contornos de grãos desses materiais é menor que 10^{-4} . Entretanto, se conseguirmos gerar materiais que contenham em seus contornos de grãos uma quantidade de átomos muito grande, digamos 50% do número total de átomos do material, então esses materiais terão suas propriedades físicas dependentes desses contornos.

Os sólidos, do ponto de vista estrutural, podem ser divididos em dois tipos fundamentais, de acordo com suas distâncias características de ordenamento: cristais, possuindo ordem de longo alcance entre seus átomos, e sistemas apresentando equilíbrio metaestável (vidros ou sólidos amorfos), que apresentam apenas ordem de curto alcance entre seus átomos[2]. Como algumas propriedades dos sólidos, tais como potencial interatômico e energia de troca em ferromagnetos 3d, dependem principalmente da configuração de seus vizinhos mais próximos, poderia ser de grande interesse o desenvolvimento de uma nova categoria de materiais sólidos que diferissem dos vidros e dos cristais, no sentido de apresentarem pouca (ou preferencialmente nenhuma) ordem de curto ou de longo alcance. Tal situação está representada na figura 1, onde a função $W(r)$ representa a probabilidade de que os centros de dois átomos se encontrem afastados de uma distância r .

No início da década de oitenta, H. Gleiter[3] sugeriu que sólidos com um novo tipo de estrutura poderiam ser obtidos caso fosse possível produzir um material com tamanhos dos cristais que os compõem da ordem de uma dezena de nanômetros. Para isso, seria necessário que uma fração muito grande de átomos estivesse localizada nas fronteiras dos grãos de um material policristalino - isto traria como consequência um aumento considerável no volume dessa região, o que implicaria em mudanças estruturais no material levando a modificações nas propriedades físicas do mesmo. Os átomos que compõem essa região são provenientes dos grãos do material policristalino de modo que, ao se transferirem para o contorno de grão, ocasionam a diminuição do diâmetro médio dos grãos que passam agora a ter dimensões nanométricas, sendo então apropriadamente chamados de

crystalitos. Esses materiais passaram a ser conhecidos pela denominação de materiais nanocristalinos.

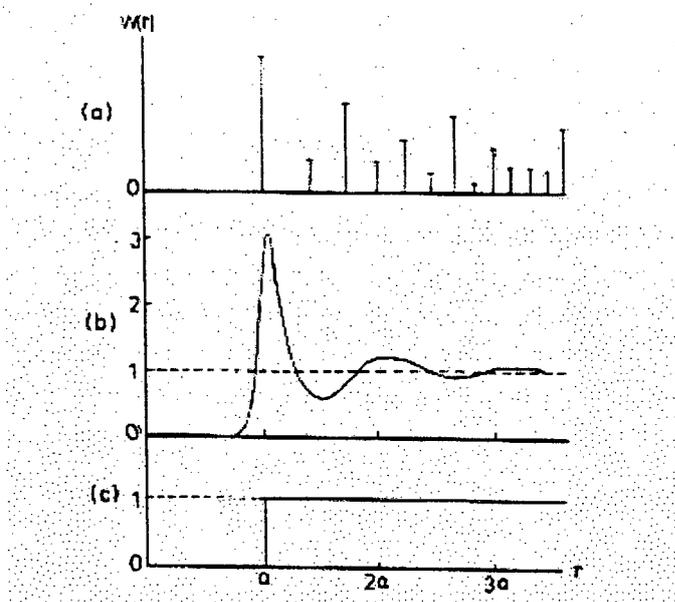


Figura 1. Funções probabilidade, $W(r)$, para distâncias interatômicas de um sistema de um elemento, que expressam a probabilidade que o centro de dois átomos estejam afastados de uma distância r . (a) estrutura cristalina com ordem de longo alcance; (b) estrutura tipo vidro, com ordem de curto alcance; (c) estrutura sem ordem de longo ou curto alcance (referência 2).

Portanto, a idéia básica para se produzir materiais nanocristalinos é gerar um material possuindo uma quantidade de centros de defeitos tal que uma fração elevada (talvez 50% ou mais) de seus átomos esteja situada nas regiões formadas por centros de defeitos. Dependendo do tipo de defeitos (contornos de grãos, contornos de interfases, discordâncias, etc.), materiais nanocristalinos com diferentes estruturas podem ser gerados. No entanto, todos estes materiais têm a seguinte característica microestrutural em comum[4,5]: além de possuírem regiões cristalinas, constituídas pelos cristalitos, formando a chamada “componente cristalina”, eles apresentam também uma “componente interfacial”

formada pela elevada fração de volume contendo os centros de defeitos. A figura 2 mostra a representação bidimensional de um material nanocristalino.

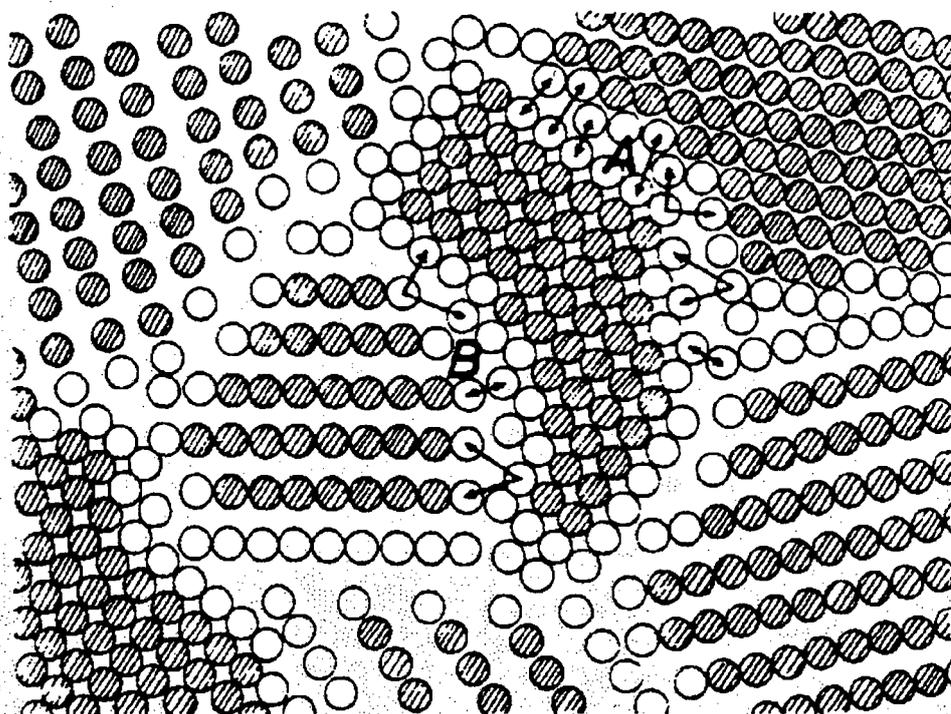


Figura 2. Seção reta esquemática através de um material nanocristalino (modelo de esferas duras). Os diferentes espaçamentos interatômicos no contorno de grão, A e B, estão indicados pelas setas (referência 2).

Os átomos são representados segundo o modelo de esferas duras, sendo que as escuras representam átomos localizados na componente cristalina e possuem o arranjo típico dos cristais, enquanto as vazadas representam átomos na componente interfacial, onde predomina a desordem estrutural. A orientação dos cristalitos não somente determina a forma dos contornos de interfase como também os espaçamentos interatômicos nos contornos de grãos, como está mostrado na figura 2 para os contornos A e B. Como esta região está sob o efeito do campo cristalino gerado pelos cristalitos, a orientação relativa destes cristalitos tem grande importância na determinação de sua estrutura. Um material

nanocristalino com cristalitos de dimensões de poucos nanômetros contém cerca de 10^{19} contornos de grãos, ou interfaces, por cm^3 , e assim a componente interfacial é constituída pela soma de 10^{19} estruturas que podem ser, em princípio, todas diferentes[6]. Se os espaçamentos atômicos em todas as fronteiras são diferentes, a média de 10^{19} diferentes fronteiras apresenta como resultado a inexistência de qualquer espaçamento preferencial, exceção feita apenas para aquele associado com o diâmetro atômico, uma vez que a penetração interatômica é proibida, conforme se conclui pela interpretação da figura 1. Assim, como os espaçamentos interatômicos nos contornos possuem uma ampla distribuição de distâncias, resultando na inexistência de qualquer espaçamento preferencial, a estrutura atômica da componente interfacial é proposta como sendo diferente daquela encontrada nos cristais (ordem de longo alcance) e nos vidros (ordem de curto alcance[3,7]).

Recentemente, a idéia proposta por Gleiter de que a distribuição atômica presente nas fronteiras de grãos seria algo como um gás, tem encontrado certa resistência por parte de alguns pesquisadores[8,9]. Stern[9] et al., por exemplo, realizaram um estudo envolvendo a técnica de estrutura fina de absorção de raios-x (XAFS) no cobre nanocristalino: tal estudo aponta a existência de um contorno de grão similar àquele encontrado para o caso do cobre cristalino. Esta questão central parece não ter sido ainda bem esclarecida.

2. Métodos de obtenção de materiais nanocristalinos

A síntese de materiais nanocristalinos têm sido mais freqüentemente realizada pela junção de pequenos aglomerados de átomos, ou “clusters”, com dimensões nanométricas, por meio de consolidação e sinterização *in situ*. As técnicas utilizadas para a síntese desses aglomerados se dividem em: síntese a vácuo; síntese de fase gasosa e síntese de fase condensada. Também existem métodos de obtenção de materiais nanocristalinos que não requerem a prévia fabricação desses “clusters” : o mais importante deles é o método de moagem mecânica, sobre o qual apresentaremos um maior detalhamento por ter sido o método empregado por nós.

2.1. Síntese a vácuo

2.1.1. Sputtering. Íons de uma determinada substância (gás inerte, por exemplo) são acelerados com altas energias e dirigidos para uma superfície alvo a partir da qual, após o impacto, átomos, íons e aglomerados de átomos são ejetados[10]. A fração de átomos incorporados a esses aglomerados é relativamente baixa, cerca de 10^{-4} ou menos do total de átomos ejetados.

2.1.2. Laser. Esta técnica utiliza dispositivos lasers pulsados, de alta energia, para vaporizar aglomerados de átomos de superfícies sólidas. Para cada material deve ser escolhido um comprimento de onda adequado de modo a extrair a maior quantidade possível de aglomerados.

2.2. Síntese de fase gasosa

2.2.1. Condensação de gás inerte. No caso da condensação de gases inertes a agregação de monômeros volatilizados em aglomerados é obtida a partir de três procedimentos básicos: 1) o estabelecimento de uma certa população de monômeros, 2) o resfriamento dos monômeros por meio de colisões destes com átomos de gases inertes com baixa energia cinética e 3) o crescimento dos aglomerados, que é obtido tanto pela adição de monômeros aos aglomerados individuais como pela união de aglomerados devido a colisões entre eles.

2.2.2. Aquecimento em fornos: É a técnica mais simples para se obter uma população de monômeros. A evaporação direta dentro de uma atmosfera de gás inerte possibilita o surgimento de um aerosol, o que permite o surgimento de aglomerados nas proximidades da fonte de calor. Esse processo tem sido largamente utilizado para a produção de aglomerados que darão origem aos materiais nanocristalinos[11].

2.3. Fase condensada

2.3.1. Metais. Um agente redutor é adicionado a uma solução aquosa ácida de íons metálicos, causando a formação de aglomerados metálicos. Uma quantidade de aglomerados possuindo uma distribuição relativamente estreita de tamanhos pode ser obtida de forma similar àquela obtida na condensação de gases inertes[12].

2.3.2. Semicondutores. A obtenção de cristalitos com diâmetro médio da ordem de 5 nm foi possível realizando-se o controle da temperatura, da concentração e do tipo de solvente durante a precipitação da fase líquida de compostos semicondutores[13].

2.4. Outros métodos

2.4.1. Deposição. Um grande número de autores tem reportado o surgimento de estruturas nanocristalinas durante a produção de filmes finos[14]. Os filmes eram constituídos de cristalitos com dimensões nanométricas e com aproximadamente 30% do volume ocupado por contornos de grão. A técnica de deposição química do vapor (CVD) tem sido uma das técnicas de deposição utilizadas para a produção de materiais nanocristalinos[15].

2.4.2. Moagem mecânica de alta energia. A redução do tamanho de grãos para uns poucos nanômetros, partindo de amostras policristalinas, tem sido alcançada nas últimas décadas através de severas deformações mecânicas utilizando moinho de bolas de alta energia[16-18]. Pela moagem mecânica de alta energia, o tamanho de grão de metais puros bcc (Cr, Nb, W), metais com estrutura hcp (Zr, Hf, Co, Ru) e compostos intermetálicos com estrutura do tipo CsCl (CuEr, NiTi, AlRu, SiRu), e até de sistemas imiscíveis (Fe-Cu, Fe-Ag), podem ser reduzidos a escalas nanométricas. As deformações se localizam, nos primeiros estágios, em bandas de cisalhamento com espessura de até 1 μm . O contato íntimo dos materiais produzem fases cujos grãos, de dimensões nanométricas, são nucleados dentro dessas bandas de cisalhamento. Com o aumento do tempo de moagem

mecânica resulta uma microestrutura de grãos muito finos (5 – 20 nm de diâmetro), randomicamente orientados e separados por fronteiras de grãos de pequeno ângulo. Análises térmicas dessas amostras permitiram uma determinação quantitativa da entalpia armazenada nesses materiais e uma estimativa da energia associada a essas fronteiras de grão. Tem sido encontrado um excesso de entalpia de até 40% do calor de fusão e um excesso de capacidade térmica de até 20%, quando comparadas com o material não deformado, o que excede de longe os valores encontrados em amostras produzidas por processos convencionais de deformação. No entanto, esses valores são comparáveis aos excessos de entalpia e de capacidade térmica encontrados em materiais nanocristalinos produzidos pelos métodos de consolidação de *clusters* descritos acima.

O método de moagem mecânica parece não ser muito indicado para metais muito moles; neste caso tem-se verificado que parte do material adere às paredes do recipiente bem como na superfície das esferas, levando por último a sinterização de grandes partículas de diâmetro de até um milímetro. A moagem mecânica de alta energia é muito conveniente na preparação de ligas nanocristalinas e muitas vezes permite a formação de ligas metaestáveis em composições onde o sistema, de outra forma, seria imiscível. Esse processo apresenta ainda como uma grande vantagem o fato de possibilitar que se produza material nanocristalino em grande quantidade, permitindo que vários quilogramas de material sejam obtidos com apenas algumas dezenas de horas de moagem.

3. Difusão em materiais nanocristalinos

A componente interfacial presente nos materiais nanocristalinos fornece uma grande densidade de curtos caminhos para difusão, o que nos leva a esperar que esses materiais apresentem uma difusividade atômica elevada quando comparados com os monocristais ou policristais convencionais tendo a mesma composição química. Isto foi confirmado em medidas realizadas em amostras de cobre nanocristalino [19,20]. A tabela 1 resume as auto-difusividades medidas para o cobre nanocristalino (possuindo cristalitos com dimensões de 8 nm), na rede cristalina e nos contornos de grão de um bicristal de cobre. As medidas no

cobre nanocristalino foram realizadas utilizando o isótopo ^{67}Cu , o qual foi difundido desde a superfície livre para dentro de uma amostra de cobre nanocristalino, em forma de placa

Tabela 1: Auto-difusividade (m^2/s) no cobre nanocristalino, nos contornos de grãos* e na rede cristalina (* largura assumida como sendo 1 nm) (referência 19).

Temperatura (K)	Cu nanocristalino	Contorno de grão *	Rede
393	1.7×10^{-17}	2.2×10^{-19}	2.0×10^{-31}
353	2.0×10^{-18}	6.2×10^{-21}	2.0×10^{-34}
293	2.6×10^{-20}	4.8×10^{-24}	4.0×10^{-40}

Podemos verificar da tabela 1 que as difusividades medidas no cobre nanocristalino são cerca de 14 a 20 ordens de grandeza maiores do que na rede cristalina e cerca de 2 a 4 ordens de grandezas maiores do que a difusão pelos contornos de grãos. Este enorme aumento na difusividade verificado nos materiais nanocristalinos está diretamente relacionado com a existência da região interfacial nestes materiais. De fato, sabe-se que a densidade atômica existente na região interfacial é bem menor do que aquela encontrada na componente cristalina[20], fato que permite um melhor deslocamento dos átomos em difusão. Simultaneamente devemos considerar que o alto grau de desordem atômica que ocorre nesta região faz com que ali se armazene parte do excesso de energia característico dos materiais nanocristalinos. Esta energia armazenada é utilizada para promover a alta difusividade encontrada nestes materiais. Deste modo, materiais nanocristalinos podem encontrar utilidade tecnológica em áreas onde sólidos com alta difusividade devam ser empregados.

4. Calor específico e propriedades magnéticas em materiais nanocristalinos

Em metais normais (não magnéticos, não supercondutores), sabe-se que o calor específico em baixas temperaturas é dado pela expressão $C = \gamma T + \beta T^3$, sendo γ e β

constantes características do material[21]. O termo linear em T está associado à contribuição eletrônica, e é dominante em temperaturas bastante baixas, enquanto o termo cúbico representa a contribuição da rede e passa a dominar para outras regiões de temperatura. Medidas realizadas em materiais nanocristalinos mostram que o calor específico aumenta quando comparado com os mesmos materiais na forma cristalina. Para o caso do cobre, por exemplo, este aumento pode variar de um fator entre 5 e 10 vezes, dependendo do tamanho do cristalito[22]. Um aumento no calor específico para temperaturas abaixo de 1 K tem sido reportado na literatura, como por exemplo para o caso de pequenos cristais de vanádio. Este aumento foi atribuído aos átomos fracamente ligados na superfície das partículas[23], os quais foram descritos pelo modelo de osciladores de Einstein. Medidas de calor específico a baixas temperaturas estão em andamento para verificar se contribuições ao momento magnético de materiais nanocristalinos podem efetivamente advir de átomos fracamente ligados nos contornos de grãos. É importante enfatizar que comportamento anômalo similar também foi encontrado em medidas realizadas em partículas coloidais de prata e de ouro com, aproximadamente, o mesmo tamanho daquelas de vanádio estudadas[22].

Medidas de magnetização de saturação (M_s) para o ferro nanocristalino, com tamanho de cristalito de 6 nm, revelaram uma redução de até 40% em relação ao ferro cristalino²⁴⁾. Comparativamente, em vidros metálicos contendo ferro, a magnetização de saturação apresenta uma redução de apenas 2% em relação ao ferro cristalino[24]. Redução na temperatura Curie (T_c) do níquel em cerca de 40^oC têm sido relatada, para casos em que o tamanho de cristalito foi reduzido para, aproximadamente, 70 nm[24]. Esta redução de T_c foi atribuída ao níquel das regiões de contornos de grãos, enquanto que para a componente cristalina foi considerado o mesmo valor de T_c do níquel cristalino. O comportamento magnético foi modelado segundo a aproximação de Landau, sugerindo uma redução contínua de T_c com a diminuição do tamanho de grão.

Análises da microestrutura magnética do ferro nanocristalino revelaram que esta difere tanto do ferro no estado cristalino quanto no amorfo. Sabe-se que a microestrutura magnética do ferro nos estados cristalino e amorfo, consiste de domínios ferromagnéticos separados por paredes de domínios. Estudos empregando técnicas de análise tais como Efeito Kerr, sugeriram que cada cristalito presente no ferro nanocristalino é formado por

um único domínio magnético[22]. A magnetização dos cristalitos vizinhos é controlada pelos seguintes fatores: a anisotropia do cristal (que tenta alinhar o momento magnético resultante dos cristalitos na direção de fácil magnetização) e a interação de magnetização entre cristalitos vizinhos (que tenta alinhar a magnetização dos cristalitos adjacentes numa direção comum). Como os cristalitos são, do ponto de vista cristalográfico, orientados aleatoriamente, a estrutura magnética resultante está correlacionada à distância de apenas alguns diâmetros de cristalitos. Grandes distâncias de correlação, necessárias para a formação de domínios magnéticos, são impedidas tanto pela orientação aleatória dos cristalitos quanto pela anisotropia existente.

5. A fase γ do sistema Ni-Zn

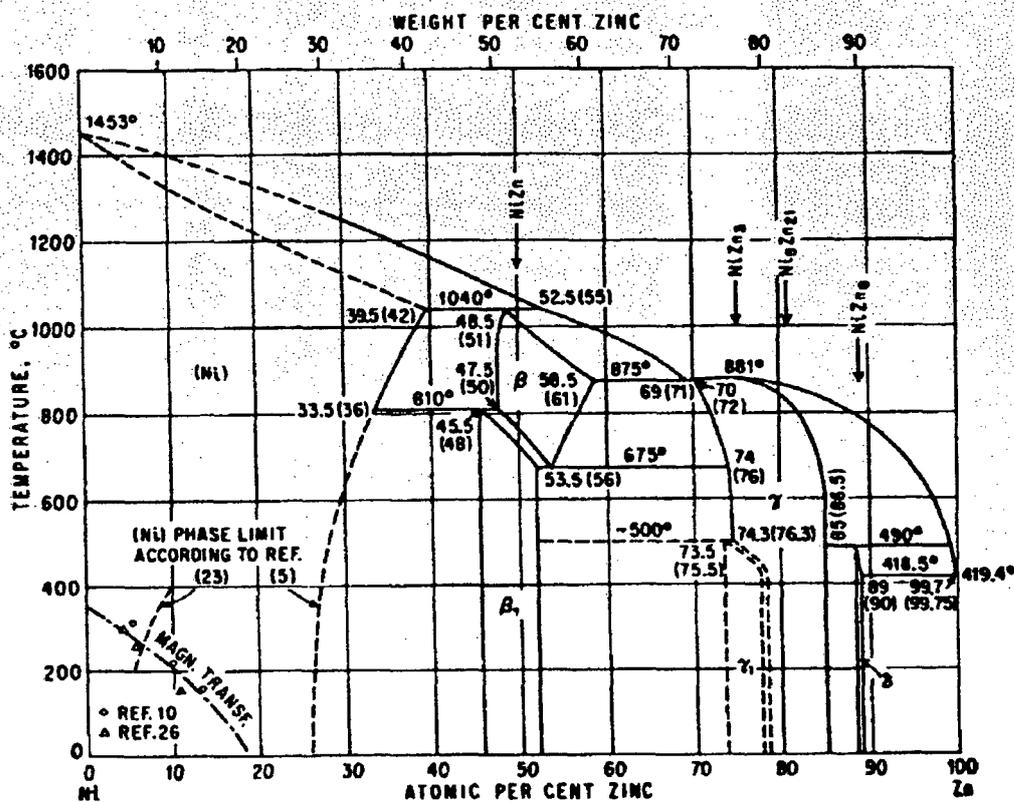


Figura 3. Diagrama de fases do sistema Ni-Zn (referência 27).

Um dos primeiros estudos a respeito da fase γ do sistema Ni-Zn foi realizado por Schramm[26], em 1938, empregando a técnica de difração de raios-x e considerando o intervalo composicional de homogeneidade verificado neste sistema. Atualmente, após a contribuição de inúmeros autores, o diagrama de fases do sistema Ni-Zn[27] é bem conhecido e pode ser visto na figura 3. A fase γ , isoestrutural com a fase γ do latão, existe no intervalo composicional estendendo-se de 78% a 85% át. Zn e, possui valores de parâmetro de rede variando entre 0,89034 nm e 0,89310 nm[28].

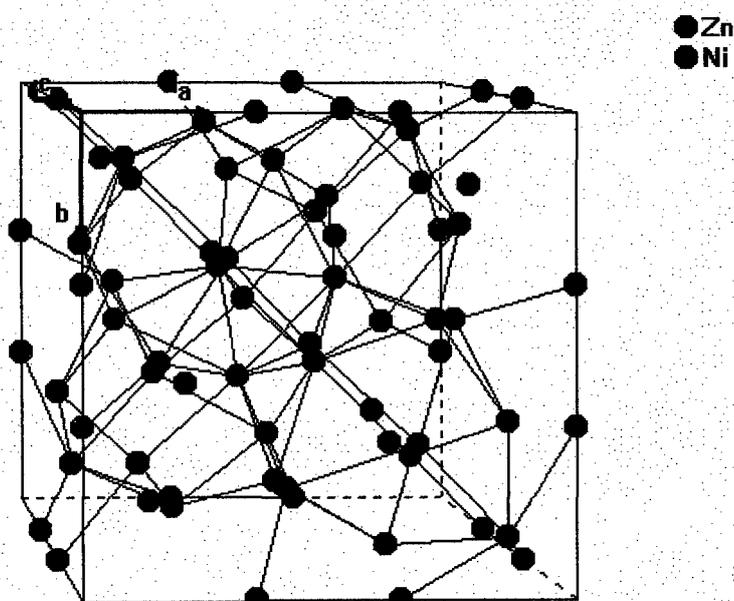


Figura 4. Célula unitária da fase γ do sistema Ni-Zn.

A célula unitária para esta fase é apresentada na figura 4. A rede é do tipo cúbica de corpo centrado (bcc) e sua estrutura é descrita[29] pelo grupo espacial I-43m (n°217). Esta estrutura é descrita como sendo composta por dois *clusters* ou aglomerados de átomos, cada um contendo 26 átomos, distribuídos nas seguintes posições: um Tetraedro Interno (IT), um

Tetraedro Externo (OT), um Octaedro (OH), e um Cubo-Octaedro (CO), formando um conjunto de 52 átomos dispostos nas posições descritas abaixo:

Tabela 2. Posições atômicas associadas à fase γ do sistema Ni-Zn

IT	8(c)	x x x	x = 0.1052		Zn
OT	8(c)	x x x	x = -0.1701		Ni
OH	12(e)	x 0 0	x = 0.3560		Zn
CO	24(g)	x x z	x = 0.3069	z = 0.00437	Zn

A liga γ -Ni₂₀Zn₈₀ foi produzida por nós, utilizando a técnica de *mechanical alloying* (MA), e tem se constituído em objeto de estudos em anos recentes. Exatamente por isto esta liga foi escolhida para ser produzida utilizando o método termomecânico (TM), desenvolvido em nosso laboratório, que será descrito oportunamente.

6. Objetivos deste trabalho

Este trabalho tem por objetivos:

- 1) Produzir níquel nanocristalino utilizando a técnica de moagem mecânica, caracterizá-lo e analisá-lo dos pontos de vista físico e morfológico utilizando diversas técnicas, tais como: difração de raios-x (XRD); calorimetria diferencial de varredura (DSC); microscopia eletrônica de varredura (SEM) e medidas de calor específico. Estamos particularmente interessados em determinar como ocorre o armazenamento de energia num material nanocristalino e como isto se relaciona com o tamanho médio dos cristalitos. Faremos também uma análise da estabilidade termodinâmica neste material, considerando em especial o excesso de volume associado à componente interfacial.

- 2) Estudar a influência do níquel nanocristalino na cinética de formação da liga γ -Ni₂₀Zn₈₀ por meio de processos difusivos. Esperamos poder avaliar a importância da região desordenada (componente interfacial) dos materiais nanocristalinos, vista como elemento acelerador da difusão atômica durante o processo de formação da liga.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

1. Moagem mecânica

Entre as técnicas de produção de materiais nanocristalinos citadas na seção 2, cap. I, a moagem mecânica (MM) é, sem a menor dúvida, a que requer equipamentos menos complexos e por consequência de menor custo. Ela consiste basicamente na utilização de um moinho de bolas, onde um recipiente cilíndrico contendo o material a ser moído, juntamente com um certo número de esferas de aço, é agitado fortemente provocando colisões entre as esferas e o material. O produto dessas colisões resulta num pó muito fino que, transcorrido um certo tempo, e dependendo das condições de moagem, se apresentará com cristais cujos diâmetros médios serão da ordem de poucos nanômetros. Esta técnica tem sido muito usada não apenas na moagem de materiais puros mas também como uma alternativa interessante para a produção de ligas: misturam-se dois ou mais elementos em forma de pó com a finalidade de obter uma liga, sendo esta mistura levada ao moinho onde a reação ocorre. Esta reação no estado sólido é um processo conhecido como *mechanical alloying* (MA) e tem sido utilizada por diversos pesquisadores no estudo dos mais variados sistemas[30-33].

Existe no mercado uma variedade de moinhos que podem ser utilizados para este fim. Para a fabricação do níquel nanocristalino que usamos neste trabalho, fizemos uso de um moinho de alta energia modelo SPEX 8000 que pode ser visto na figura 5.

Uma quantidade de aproximadamente 10 g de níquel em pó, adquirido do fabricante Merck, com pureza de 99,5 át. % e tamanho de partícula <10 μm , foi colocada dentro de um cilindro de aço inoxidável, juntamente com algumas esferas maciças de mesmo material, sendo que a relação entre a massa das esferas para a massa do níquel foi de 4:1. O cilindro de aço bem como uma esfera do tipo utilizado são apresentados na figura 6. O conjunto constituído pelo níquel e as esferas foi colocado no cilindro que por sua vez foi fechado em atmosfera de argônio utilizando um *glove box*, sendo mantido assim por meio de um anel de vedação. Tal procedimento foi seguido visando prevenir a oxidação do material bem como a formação de fases indesejadas tais como nitretos, hidretos, etc.. O conjunto foi montado no moinho SPEX 8000 para moagem durante intervalos de tempo bem determinados. A retirada de amostras para análises foi feita sempre em atmosfera

estudo do níquel nanométrico, sendo que outra parte do material foi separada para a fabricação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$, via difusão.

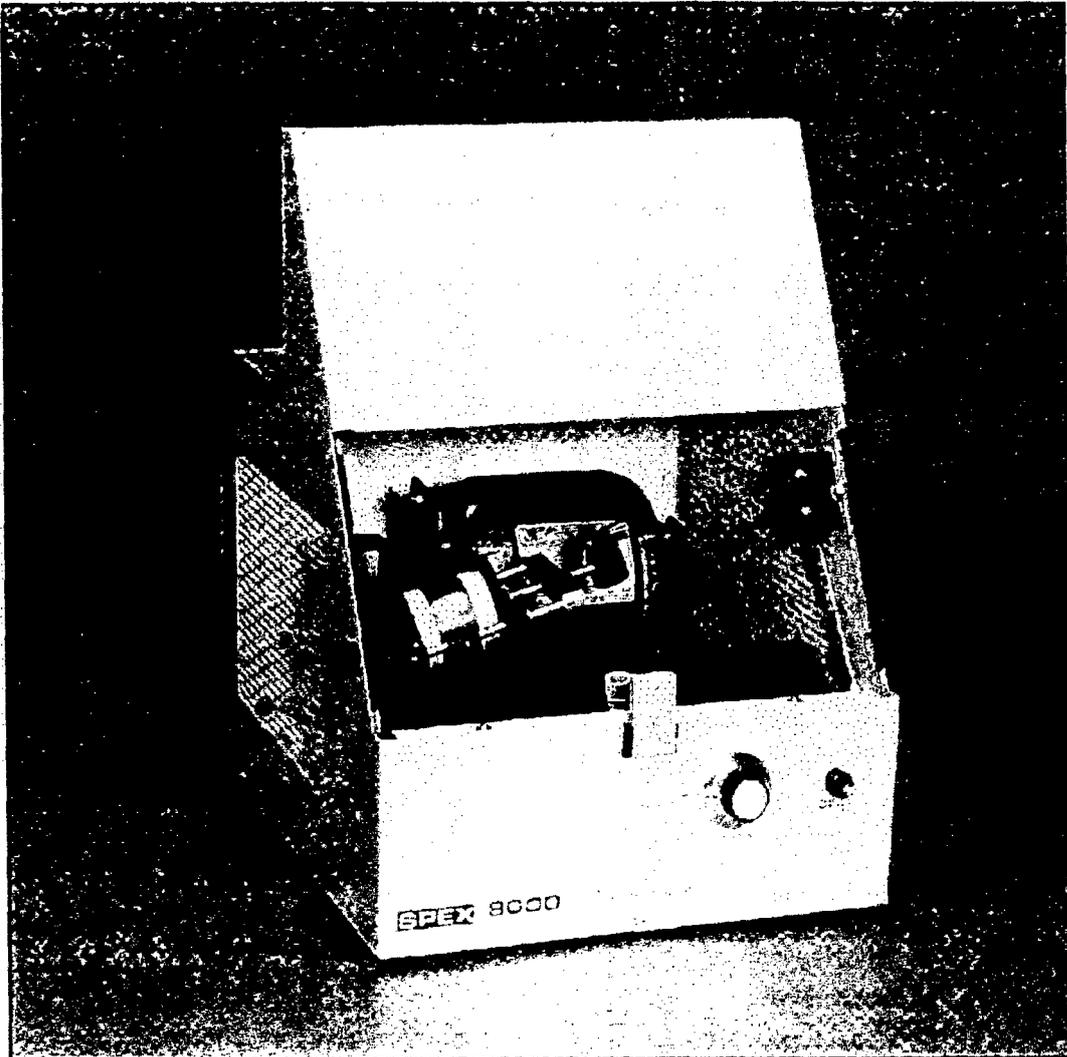


Figura 5. Moinho de bolas SPEX 8000.

O material separado para caracterização foi levado para análises no difratômetro de raios-x e no calorímetro diferencial de varredura sendo que parte dele foi destinado para

estudos morfológicos por meio de microscopia eletrônica de varredura. O restante do material foi utilizado na produção da liga binária $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ num processo envolvendo energia térmica, desenvolvido em nosso laboratório, que denominamos de termomecânico (TM)[34]. Tal processo é descrito na seção 1, capítulo IV.

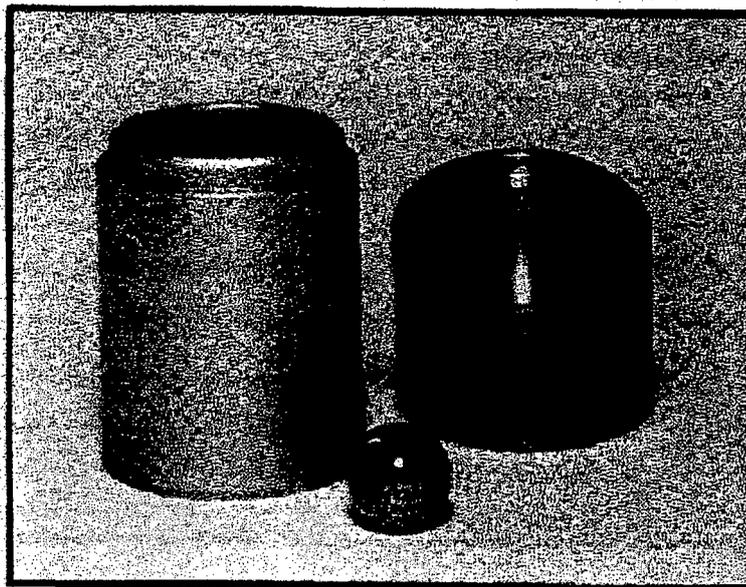


Figura 6. Cilindro e esfera de aço utilizados na moagem mecânica (MM) de pós.

Ao ser retirado do cilindro o níquel apresentava coloração acinzentada e tamanho das partículas maior do que antes do início da moagem. Levado à peneira, o diâmetro das partículas apresentou um valor $<40\ \mu\text{m}$. Este aumento no tamanho das partículas é característico do método MM e ocorre devido a um processo de agregação do material, normalmente observado na moagem de materiais dúcteis.

2. Difractometria de raios-x

A difração de raios-x é reconhecida há muito tempo como a mais importante técnica de identificação de materiais que se apresentam na forma cristalina.

A técnica baseia-se no fenômeno físico de interferência que ocorre quando raios-x, de mesmo comprimento de onda, são refletidos pelos planos de átomos (ou moléculas) que formam o cristal, após percorrerem distâncias diferentes em seu interior. Em geral, ocorre difração somente quando o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem de magnitude da distância entre os centros espalhadores. Esta condição segue a lei de Bragg, representada como:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

onde

n = inteiro,

λ = comprimento de onda do raio-x,

d_{hkl} = distância entre os planos de átomos do cristal com índices de Miller (hkl) e

θ = ângulo de incidência da radiação, em relação à superfície da amostra,

a qual estabelece que, para certos ângulos de incidência, o feixe de raios-x difratado pela rede cristalina estará em fase, dando origem a interferência construtiva. Deste modo, faz-se incidir no cristal um feixe de raios-x, de comprimento de onda conhecido e, variando o ângulo de incidência, obtém-se um difratograma com linhas localizadas em determinados ângulos que caracterizarão o tipo de arranjo cristalino (bcc, fcc, hexagonal, etc.) presente na amostra. Fazendo uso da equação (1), a distância entre os planos cristalinos é determinada, podendo-se assim calcular o parâmetro de rede do cristal. No entanto, é preciso que se faça algumas considerações a respeito dos fenômenos envolvidos no processo de espalhamento de raios-x.

2.1. Espalhamento por um átomo

Quando a radiação eletromagnética encontra um átomo do cristal, cada elétron atômico espalha parte da radiação coerentemente, em concordância com a equação de J.J. Thomson. Esta equação diz que a intensidade I do feixe espalhado por um único elétron de massa m e carga e , a uma distância r do elétron, é dada por

$$I(\alpha) = I_0 (e^4 / r^2 m^2 c^4) \sin^2 \alpha \quad (2)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, c é a velocidade da luz, e α é o ângulo entre a direção do espalhamento e a direção da aceleração do elétron. Desta mesma equação vê-se que o espalhamento provocado por um átomo se deve quase que exclusivamente aos seus elétrons pois, sendo a intensidade do feixe espalhado proporcional ao inverso do quadrado da massa, o núcleo atômico pouco contribuirá relativamente ao elétron.

A radiação espalhada por um átomo numa dada direção não é, em geral, a soma das componentes $I(\alpha)$ das radiações espalhadas pelos elétrons atômicos, uma vez que estes situam-se em pontos diferentes do espaço e, conseqüentemente, suas radiações apresentam diferenças de fase proporcionais às suas posições relativas.

Por este motivo torna-se necessário definir uma quantidade f , o *fator de espalhamento atômico*, para descrever a eficiência do espalhamento de um dado átomo numa dada direção. Este fator é definido como uma razão de amplitudes:

$$f = \frac{\text{Amplitude da onda espalhada por um átomo}}{\text{Amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (3)$$

2.2. Espalhamento por uma cela unitária

O fato de que os átomos estão arranados de modo periódico no cristal significa que a radiação espalhada é severamente limitada para direções definidas. As direções desses

feixes são fixadas pela lei de Bragg ; se esta não é satisfeita para um dado ângulo θ , nenhum feixe difratado pode ocorrer nesta direção.

Admitindo que a lei de Bragg seja satisfeita, pode-se calcular a intensidade do feixe difratado por um cristal. Como a estrutura cristalina pode ser descrita pela repetição da cela unitária, é suficiente considerar o modo pelo qual o arranjo atômico dentro de uma única cela afeta o feixe difratado.

O espalhamento de um feixe de raios-x por um cristal se dá através de planos de átomos que são determinados pelos índices de Miller (hkl).

Para a determinação da radiação espalhada por todos os átomos de uma cela unitária, é necessário relacionar as diferenças entre as distâncias percorridas pelos raios-x espalhados por cada átomo. Isto é conseguido através de um fator geométrico, o chamado *fator de estrutura*, que é uma função da posição de cada átomo na cela e é dado por:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i (hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (4)$$

onde os f_n são os fatores de espalhamento atômico, (hkl) são os índices de Miller do plano considerado, u , v e w dão a posição do átomo dentro da cela e N é o número de átomos da cela unitária.

Assim, como no caso do fator de espalhamento atômico, F é definido como a razão de amplitudes:

$$F = \frac{\text{Amplitude da onda espalhada pelos átomos da cela unitária}}{\text{Amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (5)$$

A intensidade do feixe difratado por todos os átomos de uma cela unitária é proporcional ao módulo de F^2 . Para o cálculo da intensidade do feixe difratado deve-se considerar ainda um fator, chamado de *fator de Lorentz*, que está relacionado ao fato de que, para pequenos desvios do ângulo de Bragg, na equação (1), ainda existe feixe difratado apreciável. Este fator trigonométrico tem a forma:

$$F.L. = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta \quad (6)$$

Resta ainda a considerar o *fator de multiplicidade*, p , que diz respeito à proporção relativa de planos contribuindo para a mesma reflexão, e pode ser definido como o número de diferentes planos, numa família de planos, tendo o mesmo espaçamento entre eles.

Assim, podemos calcular a intensidade relativa do feixe difratado, que será dada por:

$$I \propto F^2 p (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \quad (7)$$

2.3. Medidas de difração de raios-x

No nosso caso específico, a difração de raios-x foi realizada num aparelho do tipo Miniflex, com detetor vertical, fabricado pela Rigaku. A radiação utilizada foi a $\text{Cu } k_{\alpha}$, com comprimento de onda 0,15418 nm. O aparelho possui fenda variável com controle automático de abertura, para alinhamento do feixe de raios-x, sendo que espalhamentos gerados pela radiação k_{β} foram eliminados utilizando-se um filtro de níquel. Antes de serem depositadas no porta-amostra, as amostras do material a serem medidas foram passadas numa peneira para uniformizar o tamanho de partículas, cujo diâmetro passou a ser $<40 \mu\text{m}$.

Este equipamento de medida de difração de raios-x, além de ser completamente automatizado, o que permite definir parâmetros como, por exemplo, intervalo angular da medida e tempo de aquisição de dados para cada ângulo, também possui *software de análise* onde, se for necessário, podemos eliminar a radiação $k_{\alpha 2}$ do feixe difratado bem como a linha de base (*background*) da radiação espalhada.

3. Calorimetria diferencial de varredura

Os chamados calorímetros diferenciais de varredura (DSC) são classificados em dois tipos:

- DSC do tipo fluxo de calor e
- DSC do tipo compensação de potência .

Ambos utilizam um método de medida diferencial que segue o seguinte princípio: a grandeza a ser medida é comparada com outra de mesma espécie cujo valor é conhecido, e difere pouco da primeira. Neste tipo de medida o valor relevante é a diferença entre essas grandezas.

A característica comum de fabricação em todos os DSC é o seu projeto geminado, onde os dois sistemas de mesma espécie a serem medidos estão interligados, de maneira a permitir a medida diferencial da grandeza relevante. O princípio da medida diferencial permite eliminar, em primeira aproximação, qualquer perturbação no sistema, tais como variações na temperatura dos fornos, pois, como afetam as duas amostras, devem ser compensadas quando a diferença entre os sinais individuais for estabelecida.

Outra característica desses tipos de DSC é que o sinal medido é proporcional à taxa de fluxo de calor. Isto permite que transições dependentes do tempo sejam observadas por intermédio da variação da curva da taxa de fluxo de calor.

3.1. Calorímetro de fluxo de calor

O calorímetro diferencial de varredura (DSC) pertence à classe dos calorímetros de fluxo de calor. Neste tipo de calorímetro uma quantidade de calor é trocada entre o forno de aquecimento e a amostra a ser medida, via uma resistência térmica. O sinal medido é a diferença de temperatura; ele descreve a intensidade da troca e é proporcional à taxa do fluxo de calor.

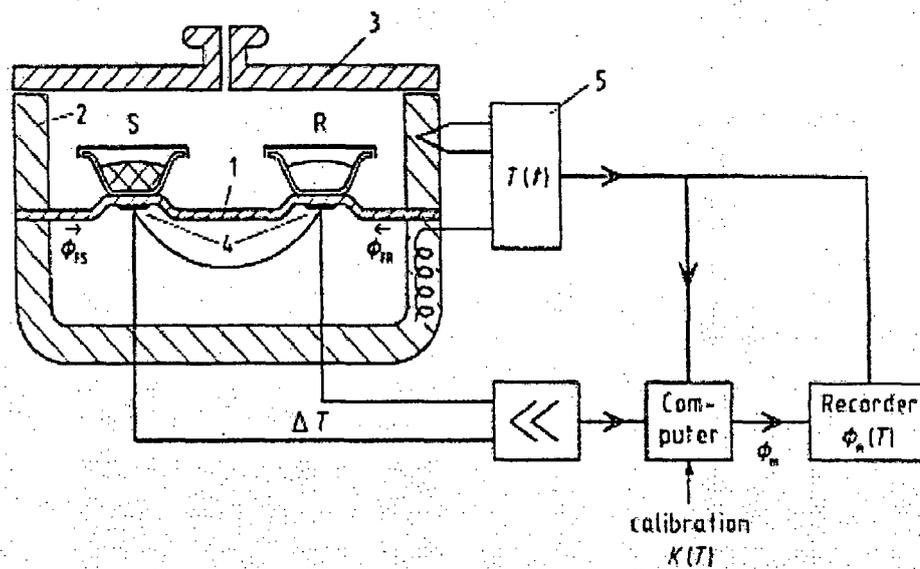


Figura 7. DSC de fluxo de calor com sistema de medida tipo disco. (1) Disco, (2) forno, (3) tampa, (4) termopar diferencial, (5) controlador/programador de temperatura; S: cadinho com a amostra; R: cadinho com a referência; Φ_{FS} : taxa de fluxo de calor do forno para amostra; Φ_{FR} : taxa de fluxo de calor do forno para a referência; Φ_m : taxa de fluxo de calor medida; K: fator de calibração (referência 35).

Entre os calorímetros disponíveis comercialmente, um dos mais utilizados é aquele com suporte de amostra do tipo disco. A principal característica deste sistema de medida é que o principal fluxo de calor vindo do forno para as amostras passa simetricamente através de um disco, cujo material que o constitui possui boa condutividade térmica. O esquema de montagem deste tipo de calorímetro está representado na figura 7 (referência 35). As amostras são posicionadas no suporte em forma de disco de modo a ocupar posições simétricas em relação ao centro. Os sensores de temperatura estão integrados no disco ou acoplados na sua superfície. Cada sensor cobre mais ou menos a área de apoio do respectivo porta-amostra (cadinho ou panela), de tal modo que a calibração do aparelho pode ser realizada independente da posição da amostra dentro do respectivo porta-amostra. Para minimizar as incertezas nas medidas, a disposição da amostra no disco bem como a da referência devem ser mantidas as mesmas, uma em relação à outra.

Os materiais usados como discos podem ser tanto metais quanto cerâmicos, e mesmo quartzo. Quanto aos sensores de temperatura, eles podem ser dos mais variados tipos e desenhos (termopares, termômetros de resistência, etc.).

Quando o forno é aquecido (geralmente de forma linear com o tempo), o calor flui para as amostras através do suporte em forma de disco. Sendo simétrica a disposição do arranjo, o fluxo da calor tanto na amostra como na referência será o mesmo. O sinal diferencial de temperatura, ΔT , será então zero. Se por algum motivo, como por exemplo uma transição de fase que ocorra na amostra, alguma perturbação surgirá neste estado estacionário, gerando um sinal diferencial; este sinal será proporcional à diferença das taxas de fluxo de calor entre a amostra e a referência:

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} \sim \Delta T, \quad (\Delta T = T_S - T_R). \quad (8)$$

O sinal correspondente à medida de ΔT é sempre obtido como uma diferença de potencial elétrico. Assim, nos DSC de fluxo de calor a taxa de fluxo de calor Φ_m (medida) é associada, no computador, ao sinal ΔT através de um fator de calibração que serve também para compensar qualquer fator de assimetria porventura existente no sistema, sendo o sinal de saída, Φ_m , fornecido geralmente em unidades de mW:

$$\Phi_m = \kappa \Delta T. \quad (9)$$

3.2. Fundamentos teóricos do DSC

Num primeiro momento, o DSC de fluxo de calor é representado por um modelo linear, onde são feitas as seguintes aproximações:

- taxas de fluxo de calor constantes (estado estacionário),
- são levadas em consideração apenas as resistências térmicas entre o forno e a amostra (não há interação entre a amostra e a referência),
- são levadas em consideração apenas as capacidades térmicas da amostra (C_S) e da referência (C_R),

- considera-se a temperatura da amostra igual a temperatura medida,
- o sistema está térmicamente isolado da vizinhança.

Neste caso, a quantidade relevante Φ_r (taxa de fluxo de calor da reação, produzida ou consumida pela amostra) passa a ser dada pela equação (9).

Num segundo momento, processos não estacionários passam a ser considerados; eles se manifestam como picos na curva medida. Isto significa que ΔT não é mais constante no tempo.

Assim, podemos escrever a equação que fornece o balanço entre as taxas de fluxo de calor, a qual é válida para a amostra com capacidade térmica C_S , como:

$$C_S (dT_S/dt) = \Phi_{FS} + \Phi_r \quad (\text{exotérmico: } \Phi_r \text{ negativo, endotérmico: } \Phi_r \text{ positivo})$$

Como $\Delta T = T_S - T_R$, obtemos

$$C_S(dT_R/dt) + C_S(d\Delta T/dt) = \Phi_{FS} + \Phi_r \quad (10)$$

Da mesma forma, para a referência temos ($\Phi_r = 0$, por definição):

$$C_R(dT_R/dt) = \Phi_{FR} \quad (11)$$

Fazendo a diferença entre as duas equações acima resulta:

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = (C_S - C_R)(dT_R/dt) + C_S(d\Delta T/dt) + |\Phi_r|, \quad (12)$$

e sendo também válidas as expressões para as taxas de fluxo de calor:

$$\Phi_{FS} = (T_F - T_S)/R_{FS} \quad e \quad \Phi_{FR} = (T_F - T_R)/R_{FR}, \quad (13)$$

onde R_{FS} e R_{FR} são as resistências térmicas globais entre o forno e a amostra e entre o forno e a referência, respectivamente. No caso de haver simetria térmica, como é desejado, $R_{FS} = R_{FR} = R$, e assim temos:

$$\Phi_r = -(\Delta T/R) - (C_S - C_R)(dT_R/dt) - C_S(d\Delta T/dt) . \quad (14)$$

Esta equação relaciona a taxa de fluxo de calor da reação, Φ_r , com o sinal medido ΔT . O segundo termo leva em conta a assimetria do sistema de medida, enquanto o terceiro termo considera a inércia térmica do sistema quando o sinal medido $\Delta T(t)$ aparece.

Na figura 8 apresentamos uma curva típica de uma medida realizada num DSC.

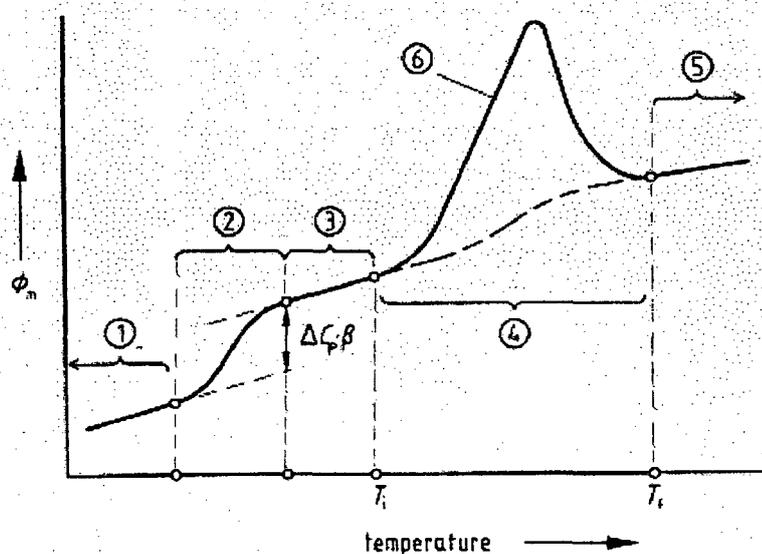


Figura 8. Curva medida por um DSC com degrau na linha de base (mudança em C_p) e pico endotérmico (transição de primeira ordem). ΔC_p é a variação na capacidade térmica da amostra, T_i e T_f são as temperaturas inicial e final do pico, respectivamente, (1) é o segmento inicial da curva, (2) degrau na curva devido a ΔC_p , (3) é a curva medida, (4) é a linha de base interpolada entre T_i e T_f , (5) segmento final da curva medida e (6) pico associado à transição.

3.3. Medidas de calor específico

O conhecimento do calor específico de um material em função da temperatura é a base para a determinação de várias propriedades termodinâmicas. No caso da determinação do calor específico através do uso do DSC, o cadinho (onde a amostra está colocada) pode estar hermeticamente fechado ou não. Se ele não estiver hermeticamente fechado, o calor específico medido será à pressão constante, C_p . Caso contrário, não se pode afirmar com toda a certeza que a medida foi realizada à pressão constante, uma vez que existirá sempre a presença de uma fase gasosa, cuja pressão poderá variar com a temperatura. A rigor, nem C_p nem C_v podem ser obtidos pois ocorrerá sempre expansão térmica em alguma escala. No entanto, a dependência do calor específico da fase condensada com a pressão é, em geral, muito pequena e, como a mudança da pressão em cadinhos selados é pequena, a medida do calor específico é aproximadamente igual àquela obtida a pressão normal. Deste modo, podemos considerar que neste tipo de análise estaremos realizando a medida de calor específico à pressão constante. Então, consideramos que C_p representa a capacidade calorífica a pressão constante enquanto c_p é o correspondente calor específico do material, isto é, a capacidade calorífica por unidade de massa. Assim, podemos escrever a equação básica para a determinação da capacidade térmica[35],

$$\Delta\Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R = C_S(dT_S/dt) - C_R(dT_R/dt) = (C_S - C_R)\beta , \quad (15)$$

onde o índice S e R designam a amostra e a referência, respectivamente. Como as taxas de aquecimento da amostra e da referência não são acessíveis a partir do experimento, elas devem ser substituídas por uma taxa média de aquecimento, β . Portanto, se a capacidade térmica da referência for conhecida (e usada numa curva de calibração), C_S poderá ser determinado através da medida diferencial da taxa de fluxo de calor, $\Delta\Phi_{SR}$.

3.4. Medidas de DSC

Nossas medidas de DSC foram realizadas num calorímetro fabricado pela TA Instruments, modelo 2010. Este equipamento determina a temperatura e o fluxo de calor, associado com as transições dos materiais, em função do tempo e da temperatura. Ele também fornece dados qualitativos e quantitativos a respeito de processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (liberação de calor) durante transições de fase e relaxação estrutural. O intervalo de temperatura de operação deste equipamento está compreendido entre -150°C e 725°C , com taxas de aquecimento e resfriamento variáveis. A medida da temperatura na amostra é feita por meio de um termopar Cromel-alumel, enquanto que a medida da temperatura no forno é feita com termopar Platine1 II. A sensibilidade do calorímetro é de $1\ \mu\text{W}$, sendo que a precisão, tendo como base amostras metálicas, é de 1%.

Todas as amostras medidas neste trabalho estavam em forma de pó, tendo massa de aproximadamente 20 mg. Os cadinhos usados são de alumínio e todas as medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio. Para as medidas de calor específico, a calibração foi feita usando uma amostra de safira (fornecida pelo fabricante do equipamento) como referência, sendo que a célula DSC foi resfriada através de um sistema refrigerador, do tipo RCS, capaz de operar no intervalo de temperatura -70°C até 350°C .

CAPÍTULO III

NÍQUEL NANOCRISTALINO – RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Moagem mecânica do níquel

Neste trabalho, a formação do níquel nanocristalino foi estudada através da diminuição do diâmetro médio dos cristalitos em função do tempo de moagem. Para isto, níquel comercial (pureza > 99,5 át.%) foi moído durante tempos variáveis usando um conjunto formado por um cilindro e esferas de aço inoxidável, conforme mostrado na figura 6. A razão entre a massa das esferas e a de níquel era de 4:1 e foi mantida constante durante todo o processo de moagem. Durante a moagem, a temperatura no interior do cilindro foi mantida constante por meio de um sistema de refrigeração, via ventilação forçada. Em tempos pré-determinados, a moagem foi interrompida e uma porção do pó foi coletada para análises através das técnicas de difração de raios-x (XRD) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Cada amostra coletada, antes de ser analisada foi peneirada, utilizando uma peneira com malha de 40 μm , visando obter amostras com tamanho de partícula padronizado. A fim de evitar oxidação do material, todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte (argônio).

A figura 9 mostra os difratogramas de raios-x para uma amostra de níquel coletada após 20 horas de moagem (A) e para o níquel como adquirido (B), antes da moagem. Desta figura podemos constatar as seguintes modificações introduzidas pela moagem: (i) o alargamento dos picos, causado pela diminuição do tamanho médio dos cristalitos, torna-se evidente na figura; (ii) a linha de base (*background*) do difratograma correspondente ao níquel moído apresenta grande oscilação. Este efeito está associado à existência da região interfacial presente no material nanocristalino que, como se sabe, é uma região do material onde os átomos estão completamente desordenados, o que dá origem a um espalhamento difuso descrito pela linha de base do difratograma.

Para calcularmos o tamanho médio dos cristalitos utilizamos a fórmula de Scherrer[36], já consagrada em determinações desta natureza. Esta fórmula relaciona o tamanho médio dos cristalitos (L) com a largura à meia altura ($\Delta\theta$), medida em radianos, dos picos do difratograma de raios-x , e é expressa como:

$$L = (0,9 \lambda / \Delta\theta \cos\theta) , \quad (16)$$

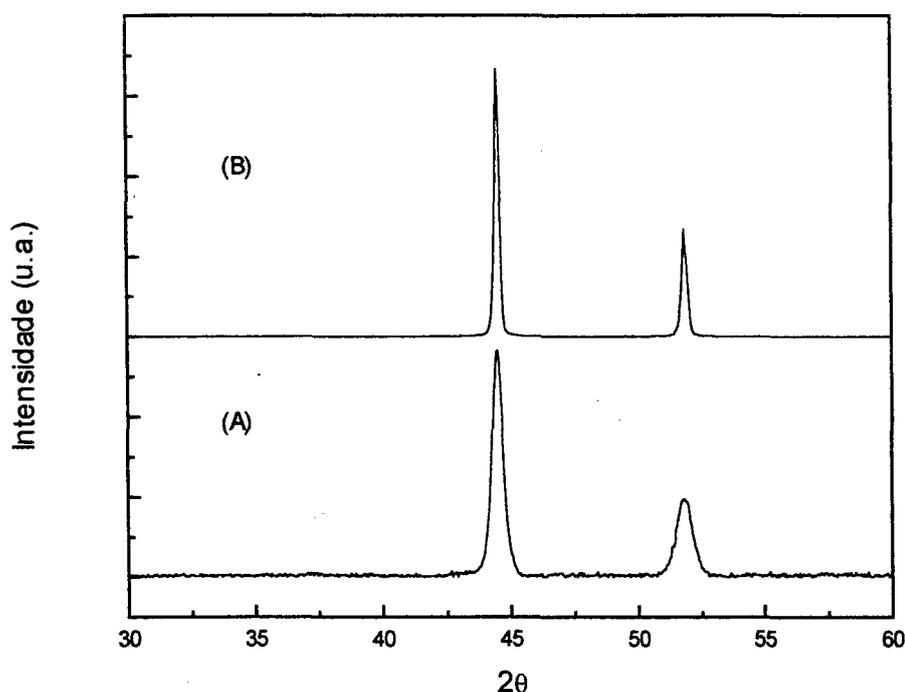


Figura 9. Alargamento dos picos de difração de raios-x para o níquel, devido ao processo de moagem. (A) após 20 horas de moagem; (B) como adquirido.

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (neste trabalho, utilizamos a radiação $\text{Cu K}\alpha$, cujo valor é 0,15418 nm); θ é o valor do ângulo associado ao pico de difração. Esta fórmula é aplicável sempre que o tamanho dos cristais for menor do que 100 nm[37].

O processo de moagem mecânica implica necessariamente, após um certo tempo de moagem, em algum tipo de contaminação da amostra, uma vez que não é possível evitar a ocorrência de desgaste do meio, isto é, das esferas e do próprio cilindro. No entanto, podemos minimizar esta contaminação utilizando um meio de moagem mais resistente ao desgaste, bem como evitando prolongar o processo por tempo demasiadamente longo. Análise usando a técnica de energia dispersiva de raios-x (EDX), realizada na microsonda Phillips EDAX, indicou que, para o tempo de moagem de 30 h, a contaminação da amostra ocorreu principalmente por ferro proveniente do meio de moagem, e era menor do que 3 %.

A figura 10 apresenta o tamanho médio dos cristalitos do níquel em função do tempo de moagem, calculado pela expressão (16) acima. O erro estimado na determinação desses valores foi menor do que 5%.

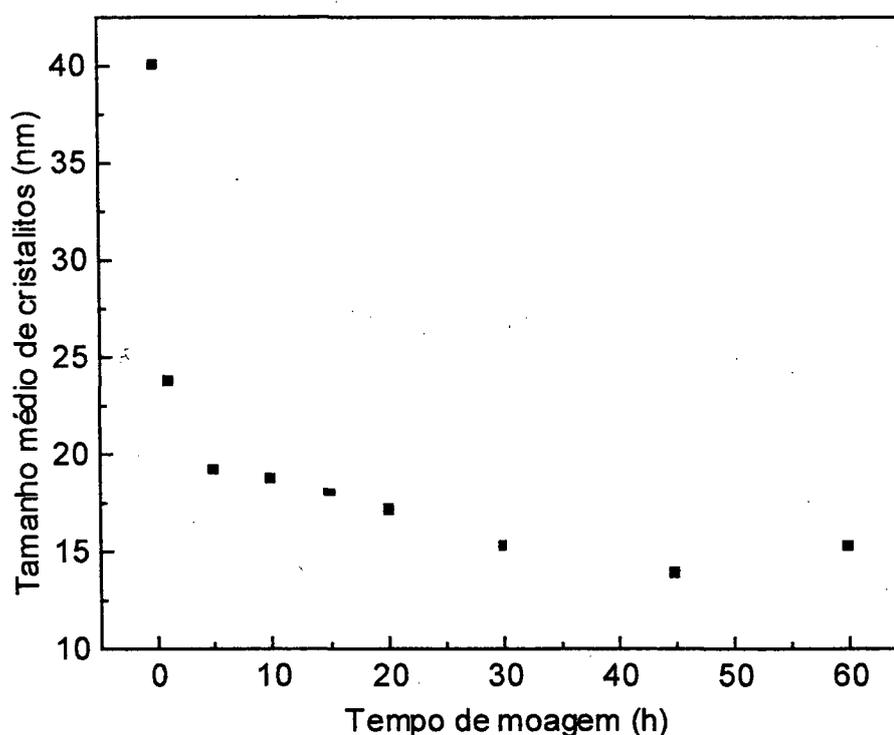


Figura 10. Tamanho médio de cristalitos do níquel em função do tempo de moagem, obtidos através da fórmula de Scherrer, usando a reflexão (111).

Desta figura podemos observar que o tamanho dos cristalitos apresenta uma rápida diminuição já na primeira hora de moagem, atingindo um valor abaixo de 25 nm. Com o aumento do tempo de moagem podemos verificar que a diminuição ocorre mais lentamente. Para tempos superiores a 30 horas de moagem, observa-se que o tamanho dos cristalitos tende a se estabilizar em torno de 15 nm. Mesmo que o tempo de moagem seja aumentado não ocorre diminuição posterior no tamanho de cristalito. Tal comportamento já foi

verificado na moagem mecânica de vários elementos puros e foi documentado na literatura por Eckert et al.[38]. De acordo com estes pesquisadores, a explicação para esta estabilização é que o tamanho final dos cristalitos obtidos por moagem mecânica é, em geral, determinado pela competição entre a deformação plástica severa e um processo do tipo recuperação do material. Uma vez que a estrutura nanocristalina é atingida, deformações posteriores só podem ocorrer por deslizamento de fronteiras de grãos, o que não leva a nenhum refinamento da microestrutura existente no material. Por outro lado, após a estabilização do tamanho médio do cristalito, a continuação do processo de moagem causa considerável deformação na componente cristalina do material. Este fato é muito importante para o processo de armazenagem de energia e será levado em consideração no decorrer deste trabalho.

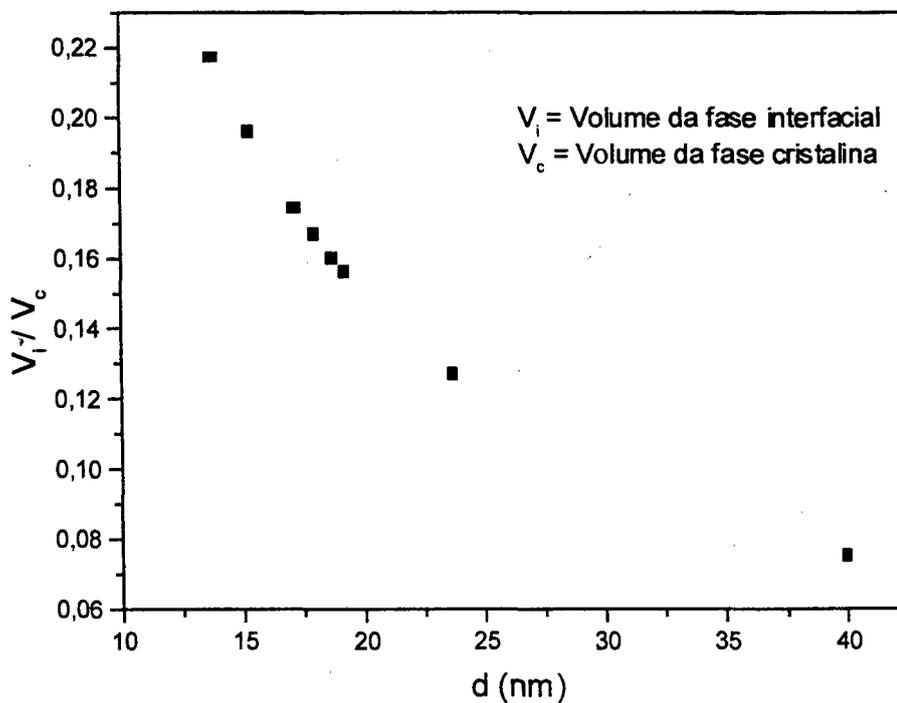


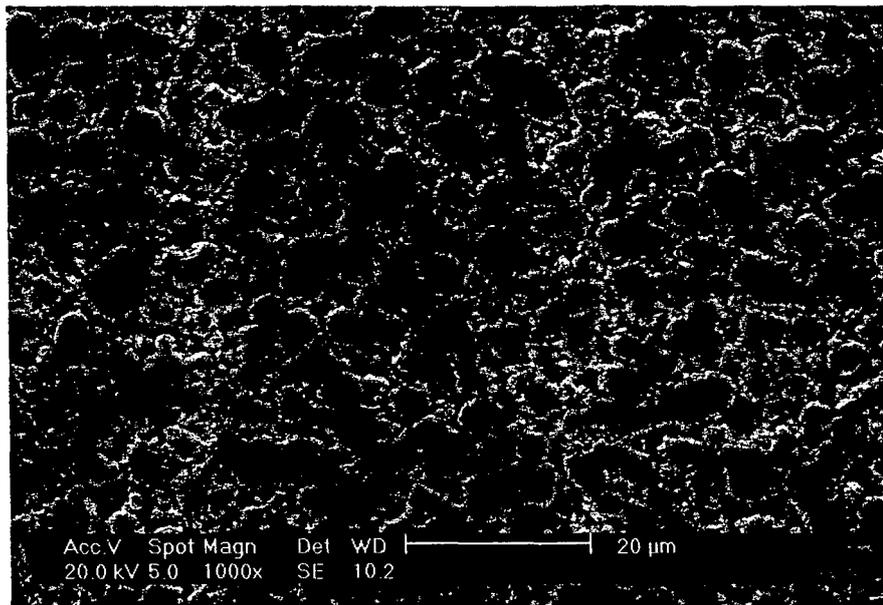
Figura 11. Variação da razão entre o volume da componente interfacial, V_i , e o volume da componente cristalina, V_c , em função do tamanho médio dos cristalitos para o níquel.

A razão entre o volume da componente interfacial, V_i , e o volume da componente cristalina, V_c , pode ser estimada por $3\delta/d$, onde d é o diâmetro médio dos cristalitos e δ é a espessura média das interfaces, sendo geralmente considerada como sendo da ordem de 3 a 5 camadas atômicas[6], isto é, da ordem de 1 nanometro, aproximadamente. A figura 11 apresenta a variação desta razão de volumes em função do tamanho médio dos cristalitos para o níquel.

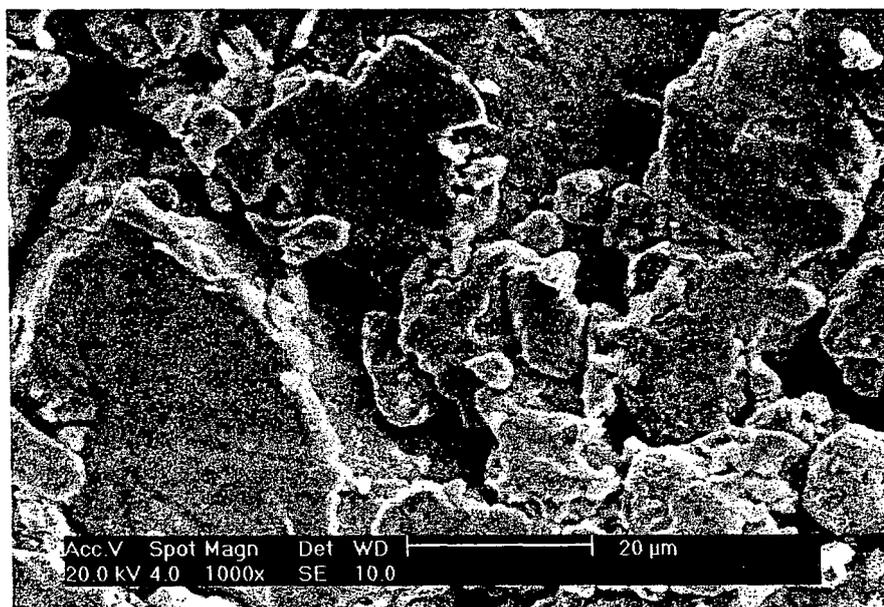
É bem conhecido o fato que elementos puros, em especial aqueles possuindo elevado ponto de fusão, formam estruturas nanocristalinas sob severas deformações mecânicas[39]. Por isso mesmo tem sido sugerido que a energia armazenada na região interfacial dos materiais nanocristalinos pode atuar como força motora na formação de ligas[40]. Com base nesta sugestão desenvolvemos um processo onde foi possível evidenciar o efeito desta energia armazenada no processo de aceleração da taxa de formação de ligas binárias; chamamos este processo de termomecânico (TM), e oportunamente detalharemos seu procedimento.

O processo de moagem mecânica também apresentou um fato interessante no que se refere às características microscópicas da amostra, particularmente no que se refere ao tamanho da partícula. Como já indicamos anteriormente, o tamanho inicial das partículas do níquel como adquirido era $\leq 10 \mu\text{m}$, conforme especificação do fabricante. No entanto, após a moagem verificamos que o tamanho médio de partícula havia aumentado para um valor $\leq 40 \mu\text{m}$. Este aumento é explicado como sendo ocasionado pela agregação de partículas de níquel devido às colisões das esferas, resultando num processo semelhante a uma soldagem à frio, conforme é relatado na literatura em processos de formação de ligas por métodos mecânicos.

Nas figuras 12a e 12b apresentamos as fotos obtidas através do microscópio eletrônico de varredura Phillips para o níquel antes da moagem, com aumento de 1000x, e para uma amostra de níquel após 30 horas de moagem, nas mesmas condições. A mudança no tamanho da partícula fica bastante evidenciada quando as duas figuras são comparadas.



(A)



(B)

Figura 12. Fotografia obtida no microscópio eletrônico para pó de níquel como adquirido (A), e para pó de níquel moído durante 30 horas (B), ambas com aumento de 1000x.

2. Cálculo da deformação mecânica

A fórmula de Scherrer (equação 16) permite determinar apenas o tamanho médio dos cristalitos, através do alargamento dos picos de um padrão de difração de raios-x. No entanto o processo de moagem mecânica introduz um efeito adicional na componente cristalina, além de diminuir seu tamanho. Este efeito está associado às deformações introduzidas na rede cristalina pela energia transmitida pelas colisões das esferas com as partículas do material. Essas deformações são caracterizadas, principalmente, pelo deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio na rede cristalina, gerando uma estrutura deformada onde a energia final é maior do que aquela existente antes da moagem. Assim, o material nanocristalino possui um excesso de energia devido ao surgimento da região interfacial (que ocorre simultaneamente com a diminuição do tamanho do cristalito), e também uma certa quantidade de energia também é armazenada na fase cristalina pelas deformações introduzidas pela moagem mecânica, mesmo após a estabilização do tamanho médio de cristalito.

Embora seja possível determinar a magnitude desse efeito pelo uso de técnicas sofisticadas, como, por exemplo, pelo uso de séries de Fourier desenvolvido por Warren, os dados experimentais devem ser cuidadosamente obtidos para o tratamento ser bem sucedido. Frequentemente podemos obter informação suficiente a respeito das deformações introduzidas pela análise do perfil dos picos de difração. A análise destes picos é feita assumindo um modelo teórico onde uma função gaussiana é adotada para descrever a variação do perfil do pico contra o ângulo de difração [referência 36, p. 661]. Basicamente, o procedimento é o seguinte:

Convertendo o ângulo de difração 2θ para o espaço recíproco, o vetor de onda k é obtido pela equação:

$$k = 4\pi(\sin\theta) / \lambda , \quad (17)$$

onde θ é o semi-ângulo de difração e λ o comprimento de onda da radiação utilizada. Pode ser demonstrado que o alargamento do pico de difração, Δk , é proporcional a k . Assim, o

alargamento do pico no espaço k , após feitas as devidas correções no difratograma (como a eliminação da radiação $k\alpha_2$ presente no feixe de raios-x), é dado pela expressão[38] :

$$(1 / \Delta k) \approx L - 6,25 \langle e^2 \rangle L (k / \Delta k)^2 , \quad (18)$$

onde L é o tamanho médio do cristalito e $\langle e^2 \rangle^{1/2}$ é a raiz quadrática média da deformação do cristal. Esta expressão fornece a variação percentual da deformação da rede cristalina em relação ao cristal não deformado. A utilização da equação 18, com os dados obtidos do difratograma de raios-x para o níquel moído durante 30 horas, indica que a deformação cristalina é da ordem de 0,4%, valor que concorda com aquele encontrado por Eckert e colaboradores[38].

3. A função distribuição radial (RDF)

Uma maneira de diferenciar o estado cristalino do estado amorfo num material é através da periodicidade apresentada pelos seus átomos. Embora não exista uma clara linha divisória entre um caso e outro, podemos arbitrariamente designar o estado cristalino como sendo aquele que apresenta uma periodicidade tridimensional através de distâncias apreciáveis, digamos seis ou mais unidades de translação. Caso não seja satisfeita esta condição o material é dito não cristalino. Esta última designação pode ser aplicável a materiais que possuem grau de deformação tão elevado que gera um padrão de difração difuso.

Quando medimos um padrão de difração de um material não cristalino (líquido ou vítreo, por exemplo), a não existência de regularidade estrutural remove do padrão desses materiais qualquer diferenciação no sentido direcional, implicando que a informação disponível através da intensidade permite a determinação da magnitude dos vetores interatômicos, mas não sua direção. Essas informações estruturais locais podem ser representados por uma função distribuição radial (RDF), que especifica a densidade de átomos como uma função da distância radial medida a partir de um átomo qualquer do sistema, tomado como referência. A intensidade da onda espalhada, neste caso, é expressa

como uma função do número de onda k , relacionado com o ângulo de espalhamento através da equação 17.

3.1 Função distribuição radial (RDF) por difração de raios-x

O fator de estrutura para um sólido amorfo, no espaço recíproco, $I(k)$ pode ser calculado a partir da intensidade espalhada coerentemente $I_c(k)$, a qual por sua vez é obtida a partir da intensidade medida experimentalmente, proveniente de N átomos, usando a definição apresentada por Faber e Ziman[41]:

$$I(k) - 1 = [I_c(k) - \langle f^2(k) \rangle] / \langle f(k) \rangle^2, \quad (19)$$

onde k é o módulo do vetor de onda relacionado com o ângulo de espalhamento através da equação 17, $\langle f(k) \rangle^2$ e $\langle f^2(k) \rangle$ são o fator de espalhamento médio quadrático e fator de espalhamento quadrático médio, respectivamente. Para o caso do sólido contendo dois ou mais tipos de átomos o fator de espalhamento médio do sólido será uma soma dos fatores de espalhamento atômicos dos diferentes tipos de átomos constituintes, ponderados pelas suas respectivas concentrações; como um exemplo para um sistema binário teríamos $\langle f(k) \rangle = c_1 f_1 + c_2 f_2$, sendo c_j as concentrações e f_j os fatores de espalhamento dos constituintes.

O fator de estrutura total $I(k) - 1$, é a soma ponderada dos fatores de estrutura parciais e é expresso por:

$$I(k) - 1 = \sum_i \sum_j [(c_i c_j f_i f_j) / \langle f \rangle^2] (I_{ij}(k) - 1) \quad (20)$$

onde os fatores de estrutura parciais, $I_{ij}(k) - 1$, representam as transformadas de Fourier em seno das funções de distribuições de pares atômicos, ij .

A transformada de Fourier em seno da equação 20 fornece a função distribuição radial reduzida $G(r)$:

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = 2/\pi \int_0^{\infty} k[I(k) - 1] \text{sen}(kr) dk , \quad (21)$$

onde $\rho(r)$ é a função densidade radial e ρ_0 é a densidade média. $\rho(r)$ é a soma ponderada de três funções densidade radial parciais, $\rho_{ij}(r)$, conforme a equação abaixo:

$$\rho(r) = \sum_i \sum_j (c_i f_i f_j) \rho_{ij}(r) / \langle f \rangle^2 . \quad (22)$$

Numa discussão sobre sólidos amorfos torna-se necessário introduzir a função distribuição radial (RDF), definida pela equação:

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) . \quad (23)$$

Os picos que se apresentam na RDF representam as camadas de átomos associadas aos vizinhos mais próximos (sempre em relação à origem, centrada em um átomo qualquer do sistema). A análise da curva RDF permite extrair dois dados importantes: o número de átomos localizados a certa distância da origem, i.e., constituindo a camada atômica (chamado número de coordenação, no caso de se tratar dos primeiros vizinhos), e a localização do centro desta camada em relação à origem. O número de coordenação é calculado a partir da área do primeiro pico da função RDF, e é obtido pela equação[42]:

$$N = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r) dr = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr , \quad (24)$$

onde os limites da integração, r_1 e r_2 , referem-se aos mínimos imediatamente anterior e posterior ao primeiro pico da RDF, respectivamente.

As três funções distribuição radial parcial, $\rho_{ij}(r)$, que aparecem na equação 22 podem, em princípio, ser determinadas a partir de três medidas independentes da intensidade espalhada coerentemente, $I_c(k)$. Isto é obtido através da variação da energia da radiação usada para medir os difratogramas de raios-x. A mudança na intensidade do

difratograma está associada a variações nos termos anômalos f' e f'' do fator de espalhamento atômico que dependem da energia do feixe de raios-x conforme mostra a expressão a seguir:

$$f(k, E) = f_0(k) + f'(E) + if''(E). \quad (25)$$

onde $f_0(k)$ é independente da energia, $f'(E)$ representa efeitos de ressonância enquanto $f''(E)$ está relacionado com efeitos de absorção da radiação pela amostra[43].

3.2 Resultados obtidos a partir da RDF para o níquel

O efeito do processo de moagem mecânica no níquel policristalino foi seguido através do uso da função distribuição radial. Para isto, escolhemos duas amostras de níquel: uma moída durante 1 hora e outra moída por 15 horas. Os fatores de estrutura, em função do vetor de onda k (ver equação 17), para essas duas amostras foram obtidos a partir de seus difratogramas de raios-x, seguindo o procedimento indicado por Wagner[42], e mostrados na figura 13. Os valores usados para os termos anômalos f' e f'' para o níquel, para o comprimento de onda de 0,15418 nm, são aqueles publicados por Sasaki[44]. Da figura 13, podemos observar que o fator de estrutura obtido para o níquel moído por 15 horas apresenta uma redução de cerca de 47% em relação àquele obtido para o níquel moído durante 1 hora. Isto é determinado pela razão das intensidades do pico mais intenso. Esta redução é atribuída ao surgimento da componente interfacial no níquel nanocristalino. Como o fator de estrutura é calculado de modo a fornecer o resultado em termos atômicos, podemos concluir que a percentagem de átomos que se deslocou do cristal para a região interfacial, devido ao processo de refinamento introduzido pela moagem mecânica, é da ordem de 47% do número total de átomos da amostra. A contribuição destes átomos para o padrão de difração da amostra se dá de forma difusa, devendo se incorporar à linha de base (*background*) do difratograma. Também podemos observar um pequeno desvio da posição de todos os picos, em direção a menores valores de k , no fator de estrutura correspondente à amostra moída por 15 horas.

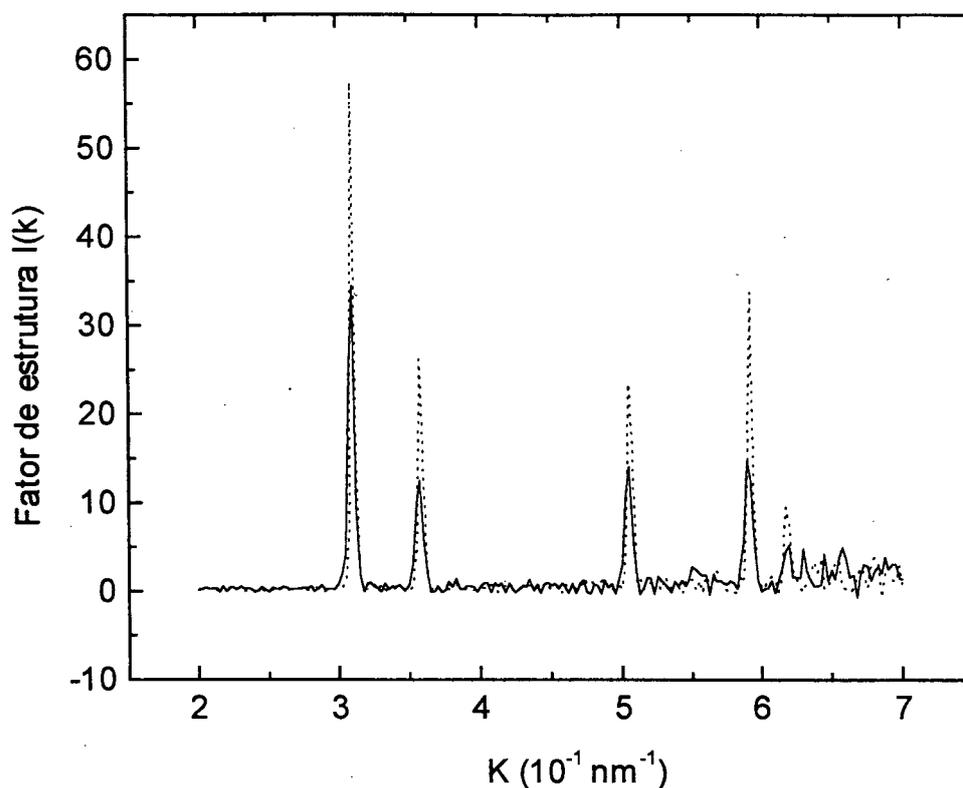


Figura 13. Fator de estrutura, $I(k)$, para níquel moído durante 1 hora (linha tracejada), e moído durante 15 horas (linha cheia).

A figura 14 mostra as funções distribuição radial para o níquel moído durante 1 hora (curva tracejada) e 15 horas (curva cheia) obtidas a partir da transformada de Fourier em seno da função $F(k) = k[I(k)-1]$, multiplicada por um fator de amortecimento cuja forma é $\exp(-\alpha^2 k^2)$, onde $\alpha^2 = 0,01 \text{ nm}^2$, e que tem por finalidade garantir a convergência em $I(k)$. Conforme já foi mencionado, na curva da RDF a distância interatômica média e o número de coordenação para cada camada atômica são determinados pela posição do máximo e pela área abaixo da curva, respectivamente.

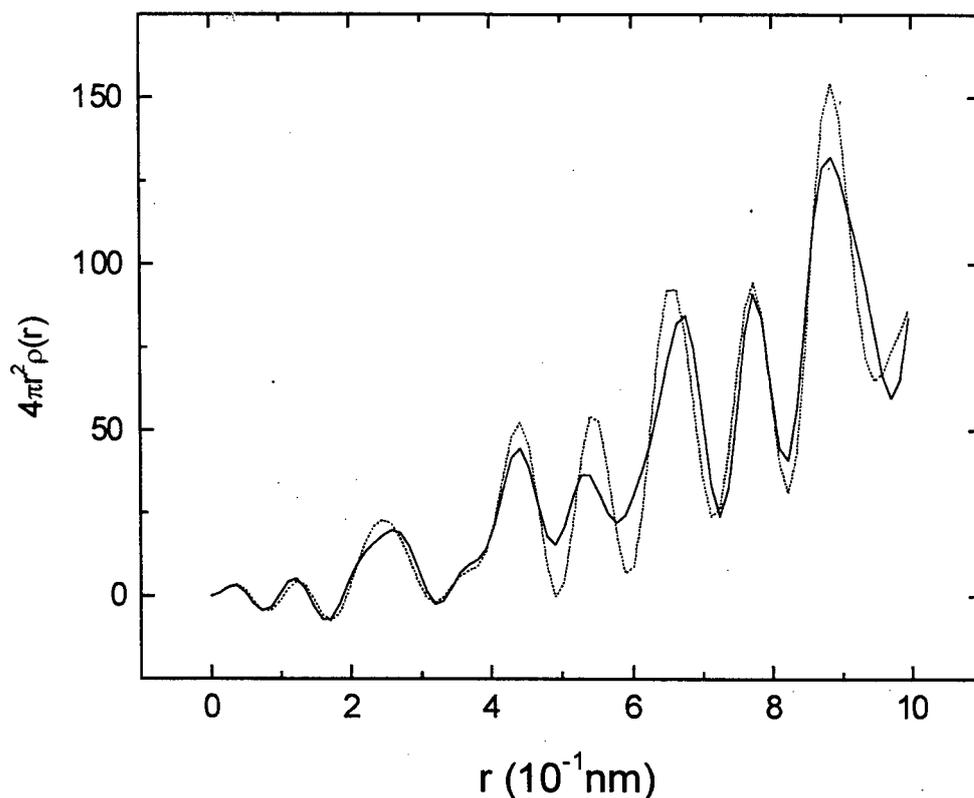


Figura 14. Função distribuição radial (RDF) para o níquel moído durante 1 hora (curva tracejada), e durante 15 horas (curva cheia).

Apesar de efeitos de terminação, devidos ao relativamente pequeno intervalo em k ($k_{\text{máx.}} = 0,765 \text{ nm}^{-1}$), observamos da figura que a RDF para o níquel moído por 1 hora (linha tracejada) apresenta a camada correspondente aos primeiros vizinhos simétrica e bem isolada das demais. A distância dos primeiros vizinhos, determinada pelo máximo do pico, é $r_1 = 0,244 \text{ nm}$, enquanto o número de átomos a essa distância, determinado pela equação 24, é $N_1 = 12$, conforme devemos esperar uma vez que a cela unitária do níquel é do tipo fcc. Por outro lado, a RDF para o níquel moído durante 15 horas (linha sólida) apresenta a camada correspondente aos primeiros vizinhos dividida em duas sub-camadas: a primeira à distância de aproximadamente $0,223 \text{ nm}$, formando um ombro, e outra localizada

aproximadamente a 0,259 nm. Neste caso o número de primeiros vizinhos é de $N_1 \approx 13$ átomos. Este desdobramento da camada indica uma tendência de aumento de desordem com a diminuição do tamanho médio dos cristalitos. Conclusão similar foi também apontada por Stern[9] e colaboradores estudando o cobre nanocristalino. Desta figura também podemos notar um ligeiro desvio da camada localizada a cerca de 0,533 nm na direção de valores menores de k , enquanto parece que um deslocamento também ocorre na camada localizada em torno de 0,674 nm. Esses deslocamentos atômicos se devem, provavelmente, aos campos de tensões gerados pelos desajustamentos entre os diversos cristalitos. Estes campos estendem-se desde as fronteiras de grãos até o interior dos cristalitos, deslocando os átomos de suas posições ideais na rede[22].

4. Medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o níquel

Uma quantidade de aproximadamente 20 mg de níquel moído foi utilizada para a realização da medida de DSC. A amostra foi depositada numa cápsula de alumínio e fechada. Todas as medidas foram realizadas em fluxo de argônio (50 ml/min.) e com taxa de aquecimento de 10 K/min. A figura 15 apresenta a curva do DSC para o níquel moído durante 30 horas. A curva apresenta o formato característico de todas as medidas efetuadas para o níquel moído por diferentes tempos: inicialmente verificamos a existência de um pico de relaxação estrutural compreendido entre (100°C e 150°C), seguido de outro nesta mesma região, porém com menor liberação de energia, para em seguida, na região próxima a 400°C, iniciar o processo de crescimento do grão.

A determinação da energia armazenada pelo processo de moagem mecânica pode ser feita considerando a curva obtida pela diferença entre duas medidas consecutivas na mesma amostra, sob as mesmas condições. Admitindo que a área sob a curva representa a energia armazenada pelo processo de moagem mecânica[45], podemos concluir que a energia armazenada depende do tamanho de grão do níquel nanocristalino.

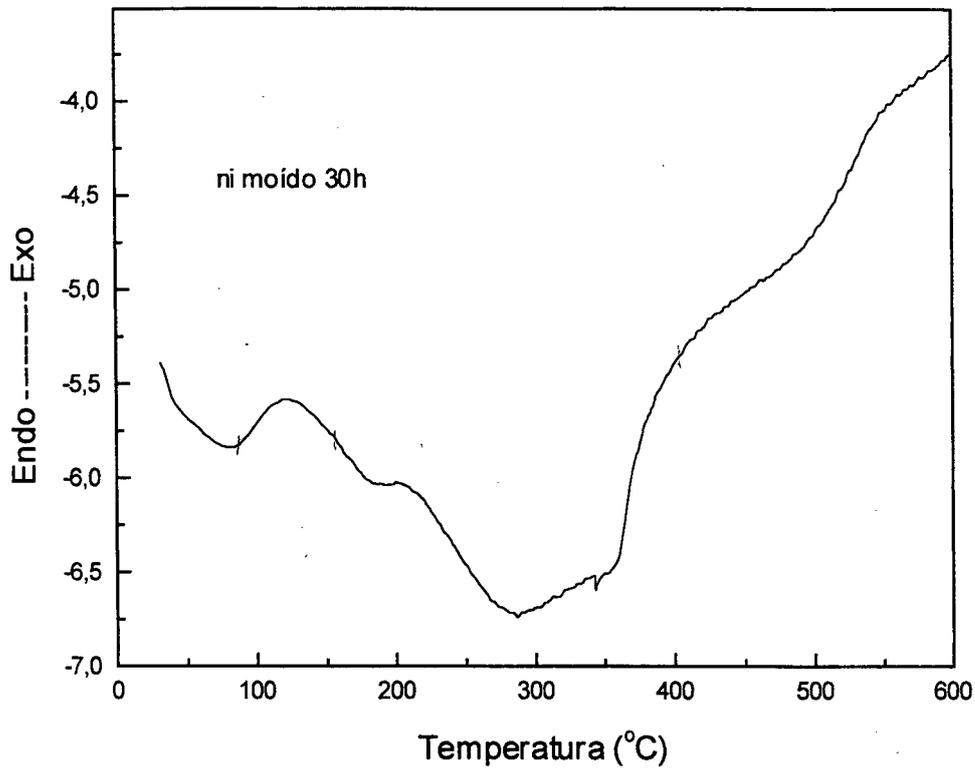


Figura 15. Medida da calorimetria diferencial de varredura (DSC) para o níquel moído durante 30 horas.

Para a determinação da energia armazenada utilizamos o procedimento indicado pela equação 26,

$$E \text{ (J/g)} = (m K)^{-1} \int_{t_1}^{t_2} P(W) dt , \quad (26)$$

onde,

m é a massa da amostra em gramas;

K é a constante de calibração da célula;

P é a potência em watts e

t_1 e t_2 são os tempos inicial e final da medida.

Ressaltamos que o equipamento de medida permite traçar a curva potência contra tempo, uma vez que estes dados são obtidos simultaneamente com a medida da temperatura.

Na figura 16 apresentamos o fluxo de calor em função da temperatura para o níquel moído durante 30 horas. Esta figura apresenta a diferença entre a primeira e a segunda medida para a mesma amostra, conforme o procedimento já descrito. Pelo uso da equação 26 obtivemos o valor da energia armazenada pelo processo de moagem para esta amostra como sendo de $22,2 \text{ Jg}^{-1}$, o que está de acordo com resultados encontrados na literatura[38]. Nesta figura, a temperatura da transição ferromagnética do níquel está indicada por uma seta.

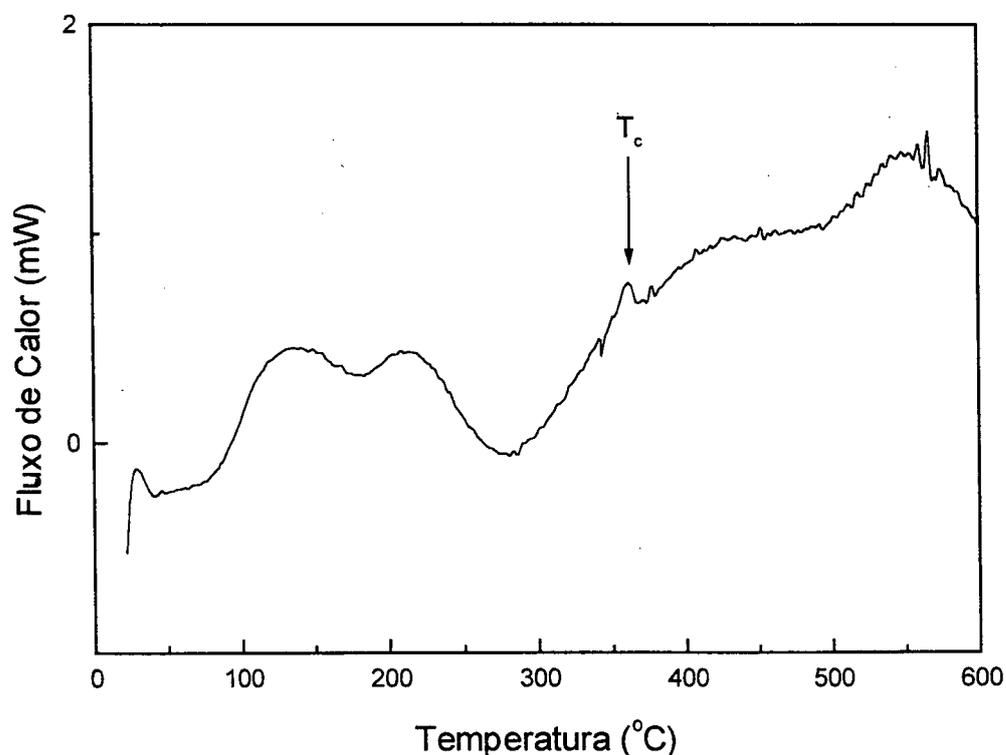


Figura 16. Fluxo de calor, em função da temperatura, para o níquel moído durante 30 horas.

Embora o tamanho médio dos cristaliticos estabilize após 30 horas de moagem, era um dos objetivos deste trabalho verificar se com a continuação da moagem o processo de armazenamento de energia ainda acontecia. Para isto adotamos o mesmo procedimento para amostras moídas durante 60 h, 90 h e 120 h. Deste modo foi possível determinar a curva que fornece a energia armazenada em função do tempo de moagem (isto é, também em função do tamanho médio de cristaliticos, enquanto este estiver mudando). O resultado é apresentado na figura 17.

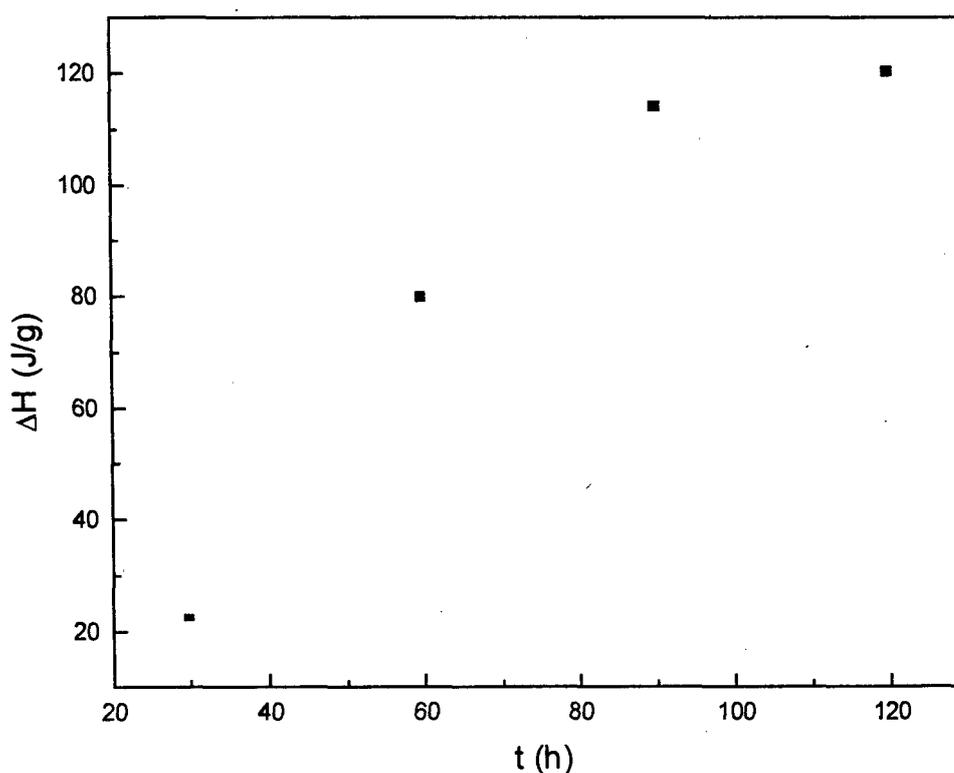


Figura 17. Energia armazenada para o níquel em função do tempo de moagem.

A análise desta figura permite concluir que a energia armazenada tem um comportamento assintótico, convergindo para um valor aproximando de 120 Jg^{-1} . Embora o tamanho médio dos cristaliticos atinja o valor limite de aproximadamente 15 nm após 30

horas de moagem, conforme verificamos na figura 10, a energia armazenada continua a crescer com o aumento do tempo de moagem. Acreditamos que este comportamento seja devido, basicamente, aos deslocamentos atômicos na componente cristalina introduzidos pelo processo de moagem e já verificados quando da análise das curvas de RDF, conforme mostrado na figura 14.

5. Medida do calor específico do níquel nanocristalino

Devido à grande fração de volume de interfaces nos materiais nanocristalinos, podemos esperar que suas propriedades, como por exemplo o calor específico, representem não apenas a parte cristalina do sólido mas também traduza a participação das regiões interfaciais. Se a contribuição da parte cristalina do nanocristal for conhecida, a contribuição devida à região de interfaces pode ser determinada e comparada com algum modelo existente. Korn[46] e colaboradores mediram o calor específico do paládio nanométrico (6 nm) no intervalo de temperatura entre 150 K e 300 K e fizeram a diferença com o paládio policristalino. Eles encontraram que a funcionalidade da diferença do calor específico, Δc_p , dada pela equação,

$$\Delta c_p = c_p(\text{nanocristalino}) - c_p(\text{policristalino}) \quad (27)$$

ajustava-se a uma reta, quando representada em função da temperatura. Esse excesso de calor específico foi atribuído à parte desordenada do material, isto é, à região interfacial.

Em nosso estudo utilizamos o mesmo procedimento seguido por Korn para determinar o calor específico devido à região interfacial do níquel nanocristalino. O calor específico, c_p , como uma função da temperatura foi medido no calorímetro diferencial de varredura (modelo 2010, da TA Instruments, Inc.) equipado com estágio de baixa temperatura. O sistema foi calibrado com uma amostra de safira e apresentou desvio menor do que 1% em comparação com os valores tabelados, dentro do intervalo de temperatura estudado (200 K – 320 K). Na figura 18 apresentamos a medida do calor específico para o

níquel nanocristalino, com tamanho médio de cristalito de 15 nm (30 horas de moagem), juntamente com a medida do níquel policristalino, no mesmo intervalo de temperatura, com taxa de aquecimento de 10 K/min.

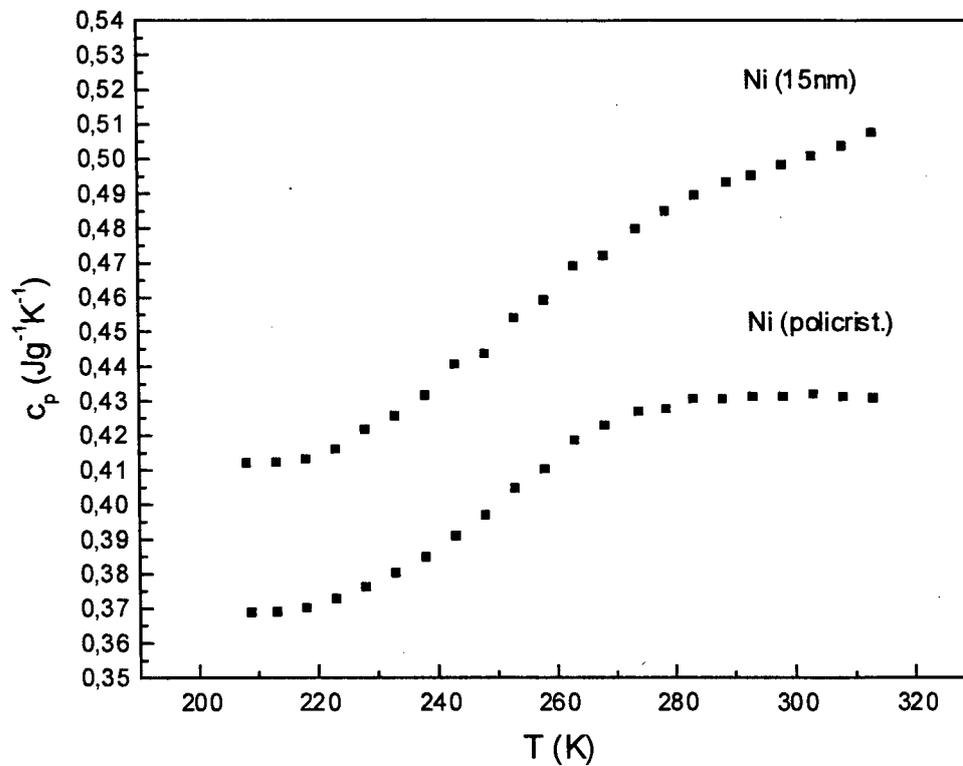


Figura 18. Calor específico, em função da temperatura, para o níquel policristalino e após 30 horas de moagem (15 nm).

A análise das curvas permite constatar que o calor específico do níquel nanocristalino aumentou cerca de 11% em relação ao níquel policristalino, para a temperatura em torno de 200 K, enquanto para a temperatura de 320 K este aumento foi de, aproximadamente, 16%.

A diferença do calor específico, calculada a partir da equação 27, está representada na figura 19.

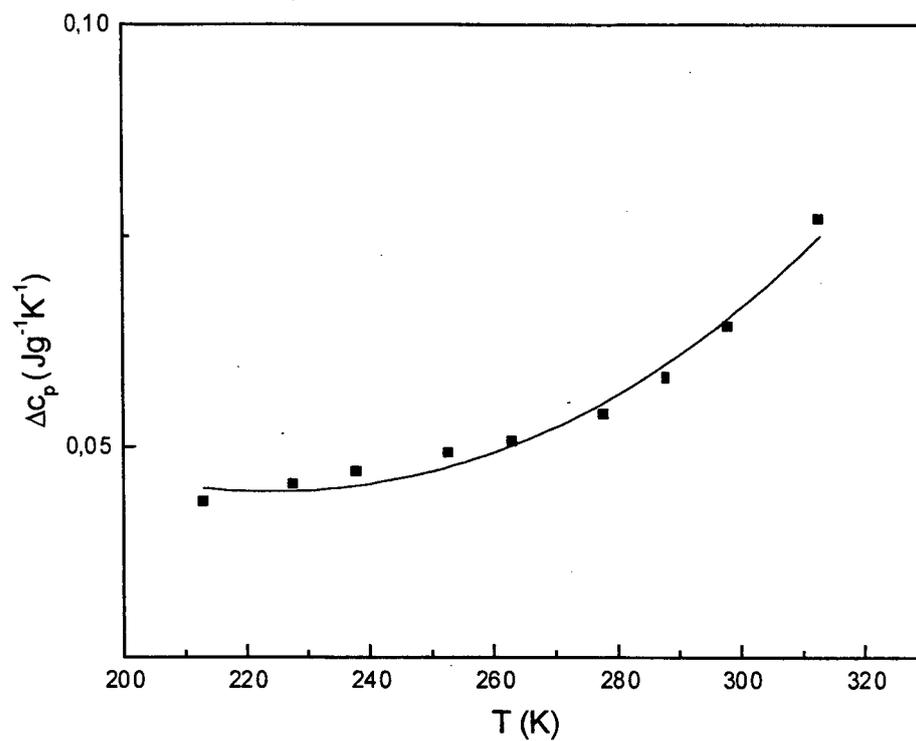


Figura 19. Diferença do calor específico, em função da temperatura, entre o níquel nanocristalino (15 nm) e o níquel policristalino.

A análise da curva de Δc_p mostra que os pontos experimentais podem ser ajustados a um polinômio de terceira ordem do tipo:

$$\Delta c_p = A + BT + CT^3, \quad (28)$$

onde,

$$A = 0,15799 \pm 0,0297 \text{ (Jg}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)},$$

$$B = -0,00076 \pm 0,00017 \text{ (Jg}^{-1}\text{K}^{-2}\text{)},$$

$$C = 5,0382\text{E-}9 \pm 8,1535\text{E-}10 \text{ (Jg}^{-1}\text{K}^{-4}\text{)}.$$

A variação do excesso de calor específico em função da temperatura, expressa por este polinômio, é esperada para metais conforme foi destacado na seção 4 do capítulo I. Devemos notar que essa grandeza diz respeito ao calor específico dos átomos de níquel que estão localizados na região interfacial, isto é, se refere à fase desordenada do níquel nanocristalino, uma vez que a fase cristalina apresenta o comportamento esperado para o níquel policristalino.

O resultado deste excesso de calor específico obtido por Korn apresentou-se como uma função linear da temperatura, para o caso do paládio (ele também informa ser do mesmo tipo a variação encontrada para o caso do cobre). Acreditamos que no nosso caso esta variação é mais forte (com o cubo da temperatura) devido ao fato de se tratar de níquel, um material ferromagnético. De fato, a transformação de níquel cristalino em níquel nanocristalino leva a mudanças no comportamento magnético, o que certamente introduz algum tipo de modificação no comportamento do calor específico quando comparado com os materiais normais. Valiev[25] e colaboradores estudaram o comportamento magnético do níquel quando o tamanho de grão dos cristalitos é reduzido. Partindo de um tamanho de grão de 70 nm e comparando com níquel cujo tamanho de grão era de 1000 nm eles verificaram que a temperatura da transição ferromagnética, T_c , cujo valor é de 631 K para o níquel policristalino[47], é diminuída de cerca de 40 K quando o tamanho do grão é reduzido para 70 nm. A interpretação dada por eles para este comportamento pode ser resumida como segue: o níquel nanocristalino, do ponto de vista magnético, pode ser representado por duas fases, a primeira ferromagnética, com T_c igual ao do níquel policristalino, e representada pelos cristalitos do níquel. A outra fase, formada pela região interfacial, é paramagnética (pelo menos no intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e T_c), ou seja, tem temperatura de Curie abaixo da temperatura ambiente. Esta proposição se baseia no fato que o espectro vibracional dos átomos da região interfacial apresenta um aumento nos seus deslocamentos médios (baixa densidade atômica local), o que pode levar à desordem magnética local. Assim, a temperatura de Curie da primeira fase corresponde ao T_c do níquel cristalino, enquanto a da segunda fase tem um valor muito mais baixo. Ainda que os cristalitos em materiais nanocristalinos magnéticos pareçam ser constituídos de mono- domínios magnéticos, a interação entre eles parece ser insignificante. Esta hipótese tem como suporte dois pontos: primeiramente, esses domínios

ferromagnéticos são rodeados por uma região paramagnética (região desordenada), com largura comparável ao tamanho dos cristalitos; em segundo lugar, a intensidade dos campos criados pelos domínios magnéticos decai rapidamente com a distância (proporcional a $1/r^3$), o que explica por que deve ocorrer um enfraquecimento brusco nas interações magnéticas. O comportamento magnético da região interfacial parece ter muito a ver com a grande variação do excesso de calor específico com a temperatura, conforme mostram nossas medidas, especialmente se considerarmos que a região de temperatura em que foram realizadas está próxima da temperatura Debye [$\theta_D(\text{Ni}) = 450 \text{ K}$], onde os modos vibracionais estão todos excitados.

6. Estabilidade termodinâmica de materiais nanocristalinos

Contornos de grão num material nanocristalino são considerados, de modo geral, como sendo um estado fora do equilíbrio pois apresentam configuração atômica diferente das fases amorfa e cristalina. Existem vários modelos teóricos onde o excesso de volume dos contornos de grãos, quando comparados com o material cristalino, constitui-se no parâmetro mais significativo para a descrição desta região[48]. A componente que constitui o contorno de grão (componente interfacial) é tratada, do ponto de vista termodinâmico, como uma fase separada da fase cristalina. Então, é desenvolvido um modelo para descrever as propriedades termodinâmicas do contorno de grão incluindo o excesso de volume, excesso de entalpia, excesso de entropia, módulo volumétrico (*bulk*) e parâmetro de Grüneisen, tudo como uma função apenas do excesso de volume do contorno em comparação com o cristal. Esses parâmetros podem ser usados posteriormente para descrever as propriedades dos materiais nanocristalinos, tais como: densidade, resistividade, etc..

Com este propósito, uma equação de estado universal foi obtida para descrever todos os elementos metálicos e alguns elementos semicondutores (Ge e Si), desde que submetidos a uma escala apropriada. Este procedimento fornece uma relação universal simples entre pressão e volume na ausência de transições de fase. Utilizando cálculos de primeiros princípios Rose[49] e colaboradores demonstraram que uma relação entre energia

de ligação e volume poderia ser quantitativamente descrita em termos de uma relação de escala universal, além do conhecimento prévio de alguns parâmetros. Esses parâmetros são: o volume específico por átomo V_0 , o módulo volumétrico de equilíbrio B_0 e o parâmetro de escala l , já determinados para a maioria dos elementos metálicos e semicondutores[49]. Este modelo é então utilizado para descrever as propriedades termodinâmicas de átomos localizados em contornos de grãos, em função do excesso de volume desses contornos. Desprezando efeitos de temperatura, a energia de ligação por átomo E é dada, em função do parâmetro de escala a^* , pela relação[50]

$$E = E_c E^*(a^*) . \quad (29)$$

Sendo E_c a energia coesiva e $E^*(a^*)$ a energia de ligação parametrizada dada por

$$E^*(a^*) = \exp(-a^*)(-1 - a^* - 0,05 a^{*3}) , \quad (30)$$

e a^* é o parâmetro de escala definido como

$$a^* = (r_{ws} - r_{wse}) / l . \quad (31)$$

Nestas equações, r_{ws} é o raio de Wigner-Seitz da célula para um determinado valor de a^* , l é o valor de escala característico de cada material e r_{wse} representa o raio de Wigner-Seitz de equilíbrio do material, dados pela referência [49]. O volume atômico V é aproximado por um modelo esférico como sendo igual a $4\pi r_{ws}^3/3$. Daí podemos obter a equação de estado abaixo:

$$P(V) = -(E_c/4\pi r^2 l) dE^*/da^* , \quad (32)$$

que pode ser reescrita em termos dos parâmetros B_0 , ΔV e a^* como

$$P(V) = -3B_0[(V/V_0)^{1/3} - 1] / (V/V_0)^{2/3} \exp(-a^*)(1 - 0,15a^* + 0,05a^{*2}) . \quad (33)$$

A equação acima fornece a pressão em função do excesso de volume, para a região do contorno de grão, na forma universal, exigindo apenas o conhecimento de B_0 , V_0 e l como parâmetros de entrada. Desta equação podemos calcular dois importantes parâmetros que caracterizam a estabilidade termodinâmica e mecânica do contorno de grão: (i) o excesso de entalpia de um átomo localizado no contorno quando comparado com um átomo do cristal e (ii) o módulo volumétrico B do contorno de grão. Da termodinâmica sabemos que o excesso de entalpia é dado por

$$\Delta H(V) = \Delta E(V) - P V, \quad (34)$$

sendo ΔE o excesso de energia e $P = -dE/dV$.

Também o módulo volumétrico B , que é uma medida da rigidez de uma fase considerada ou da energia necessária para produzir uma dada deformação, pode ser determinado em função do volume e é definido pela expressão

$$B(V) = -V dP(V) / dV = -V d^2E/dV^2. \quad (35)$$

A temperaturas finitas, a equação de estado é descrita pela energia livre a qual inclui a contribuição dos fonons. Para fonons, as frequências vibracionais ω são dadas pelo parâmetro de Grüneisen, γ , o qual também é expresso em função do volume como[51]

$$\gamma = -(\partial \ln \omega / \partial \ln V). \quad (36)$$

Uma aproximação que permite determinar o parâmetro de Grüneisen de um contorno, em função do excesso de volume, é expressa pela equação[51]

$$\gamma(V) = 0,5 dB / dP - 1/6. \quad (37)$$

O excesso de entropia $\Delta S(V)$ de uma fase pode ser descrito aproximadamente pela expressão[51]

$$\Delta S(V) = \gamma c_v \ln(V/V_0), \quad (38)$$

onde c_v é a capacidade calorífica a volume constante, cujo valor é da ordem de $3\kappa_b$ por átomo (κ_b é a constante de Boltzmann).

Aplicamos a teoria desenvolvida acima ao níquel nanocristalino para acompanharmos a evolução dos parâmetros B , γ , ΔS e ΔG , em função do excesso de volume, e determinarmos as condições de estabilidade termodinâmica da região de contornos de grão.

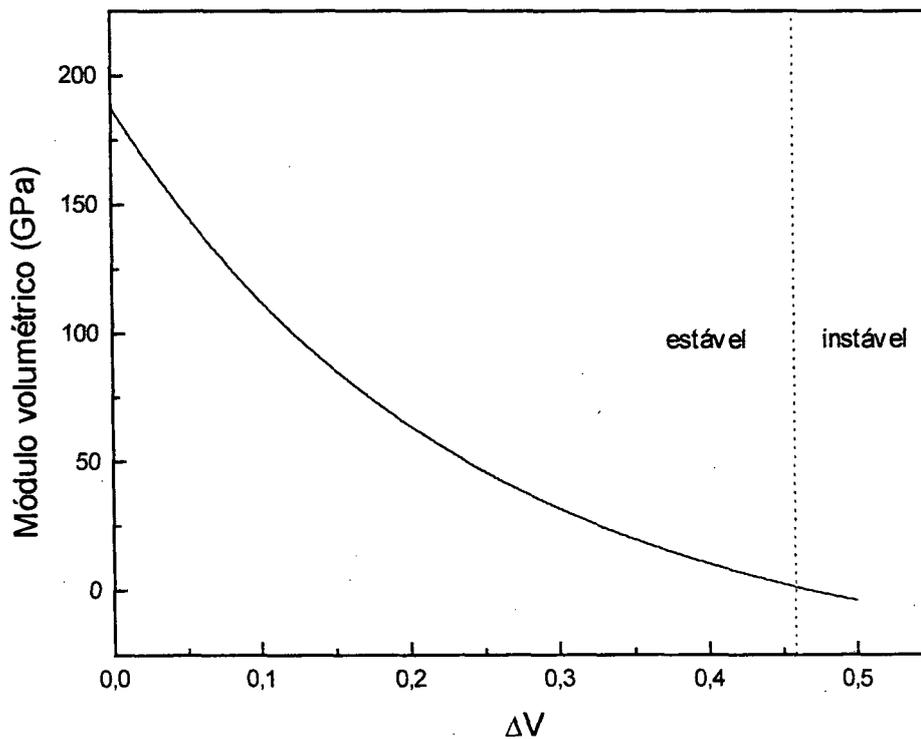


Figura 20. Módulo volumétrico, em função do excesso de volume, para o níquel.

Na figura 20 observamos o módulo volumétrico B em função do excesso de volume para o níquel. O módulo volumétrico diminui desde seu valor de equilíbrio $B = 187$ GPa,

em $\Delta V = 0$, até $B = 0$, no excesso de volume crítico $\Delta V_c = 0,46$. (Rigorosamente deveríamos escrever $\Delta V/V_0$, para termos a variação percentual do volume em vez de ΔV apenas. No entanto, por simplicidade, vamos manter a notação ΔV , entendendo que ela se refere à variação do volume em relação ao volume de equilíbrio V_0). Uma expansão para além do volume crítico deveria resultar num valor negativo para o módulo volumétrico o que violaria o critério de estabilidade de Gibbs[52]. Portanto, os contornos de grão são mecanicamente instáveis para excessos de volume acima de ΔV_c .

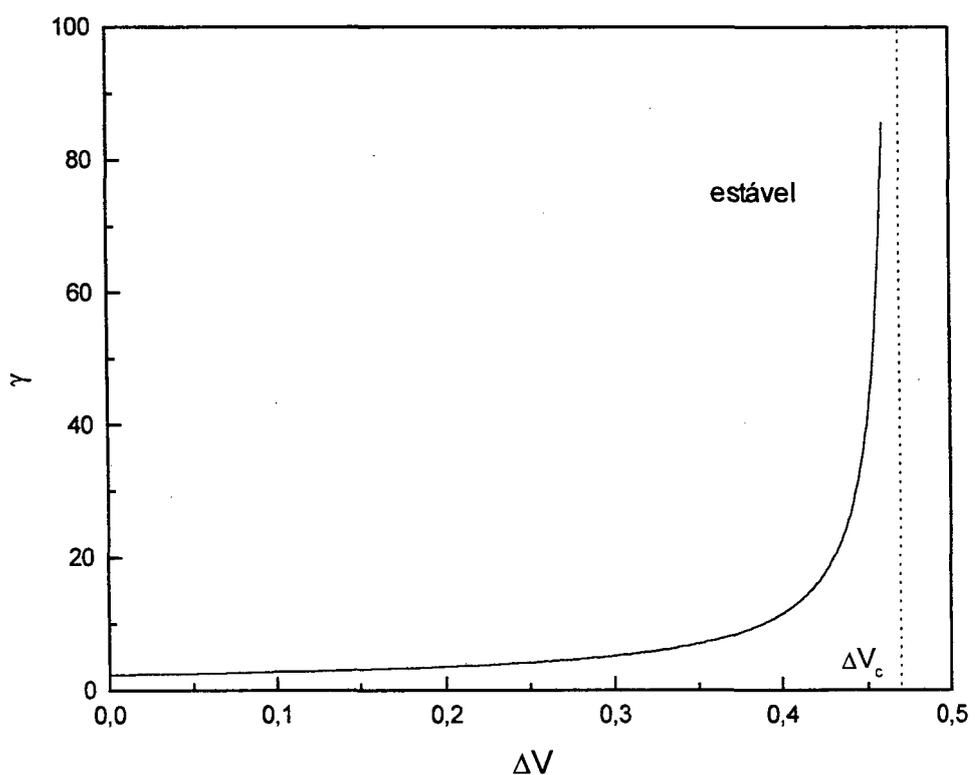


Figura 21. Parâmetro de Grüneisen, em função do excesso de volume, para o níquel.

A figura 21 apresenta o gráfico do parâmetro de Grüneisen, γ , em função do excesso de volume, tomando por base a equação 37. O parâmetro de Grüneisen aumenta desde um

valor próximo a 2 e tende para o infinito quando o excesso de volume aproxima-se do valor crítico ΔV_c , onde o contorno de grão se torna instável. Assim, o parâmetro de Grüneisen é uma medida da estabilidade mecânica da fase, sendo seu comportamento o mesmo para todos os metais.

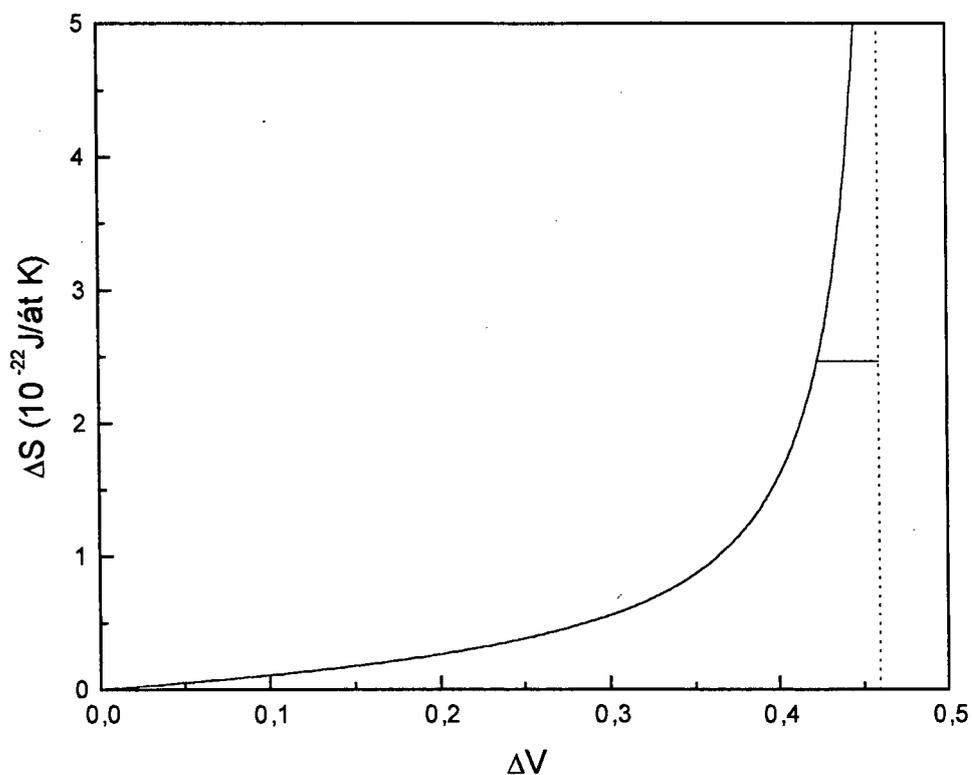


Figura 22. Excesso de entropia em função em função do excesso de volume para o níquel nanocristalino.

Por outro lado, o parâmetro de Grüneisen está relacionado com o excesso da entropia através da equação 38. A figura 22 mostra o excesso de entropia versus o excesso de volume da fase existente no contorno de grão, para o níquel nanocristalino. Desta figura podemos observar o forte aumento do excesso de entropia quando ΔV se aproxima do valor

crítico, demonstrando a aproximação da instabilidade da fase. Como a entropia aumenta, existe a possibilidade de se obter uma estrutura de contorno de grão estabilizada pela entropia para regiões de altas temperaturas. Como a máxima entropia que um conjunto de átomos pode ter é a entropia de um gás, considera-se que a entropia de sublimação (cerca de $2,5 \times 10^{-22}$ J/át.K) seja tomada como o limite superior para o excesso de entropia dos átomos do contorno de grão. Por isso, a figura 22 apresenta um corte nesse valor da entropia.

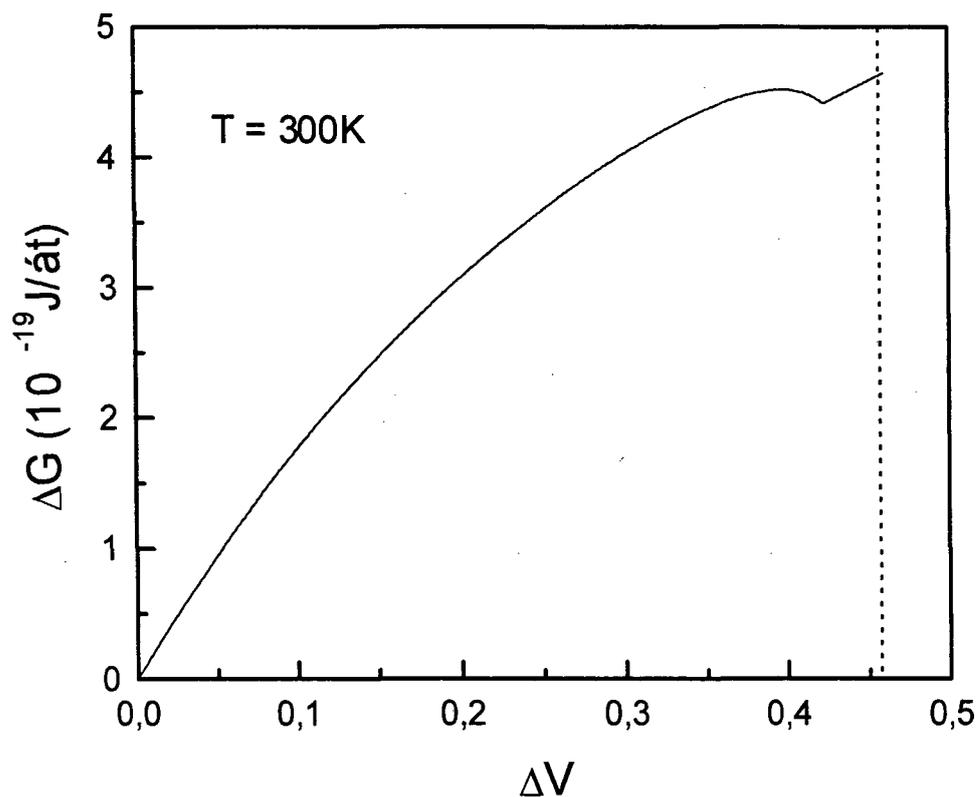


Figura 23. Excesso de energia livre de Gibbs para o níquel em função do excesso de volume.

Para estimarmos a estabilidade termodinâmica da estrutura nanocristalina contendo alta concentração de contornos de grãos, calculamos o excesso de energia livre de Gibbs, $\Delta G(V,T) = \Delta H(V,T) - T\Delta S(V,T)$, para um átomo localizado no contorno de grão em comparação com a energia que ele teria no cristal, utilizando as equações 34 e 38. O resultado está apresentado na figura 23, calculado para a temperatura $T = 300$ K. Como podemos notar, a curva apresenta um mínimo local próximo do excesso de volume crítico, o que significa que a fase de contorno de grão pode ser estabilizada via aumento de entropia para temperaturas elevadas e próximo ao excesso de volume crítico ΔV_c . (Caso a temperatura seja aumentada a forma da curva permanece a mesma, ocorrendo apenas aumento na barreira de energia imediatamente anterior ao mínimo local.) Portanto, a fase desordenada existente no material nanocristalino, isto é, a região de contorno de grãos, encontra-se estabilizada desde que o excesso de volume a ela associada permita que o sistema fique confinado energeticamente à região do mínimo local; neste caso as flutuações de energia são insuficientes para permitir a transição do sistema através da barreira de energia, o que possibilitaria seu deslocamento em direção ao estado cristalino ($\Delta V = 0$). A barreira de energia foi estimada, a partir da curva, como sendo de $0,11 \times 10^{-19}$ J/át ($\approx 0,07$ eV); esta barreira representa um impedimento para a coalescência de contornos de grãos que possuam grande excesso de volume, enquanto que os materiais com baixo excesso de volume, onde não existe essa barreira, coalescem. Desta forma as propriedades termodinâmicas explicam a estabilidade dos materiais nanocristalinos, mesmo a temperaturas bastante elevadas.

CAPÍTULO IV

A LIGA γ -Ni₂₀Zn₈₀ – RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. O processo termomecânico (TM)

Existem duas condições principais que devem ser satisfeitas para que possamos ter a formação de ligas binárias amorfas ou cristalinas: (1) os elementos constituintes devem apresentar, geralmente, um grande e negativo calor de mistura quando comparados com os elementos separadamente, ou ambos devem ter coeficientes de difusão similares, uma vez que a formação de fases cristalinas requer difusão simultânea dos componentes[53] , e (2) pelo menos um dos constituintes deve ser um difusor muito rápido o que dá origem a uma fase amorfa.

Recentemente tem sido mostrado que é possível formar soluções sólidas compostas por elementos imiscíveis (isto é, com calor de mistura positivo) tais como, por exemplo, o sistema Cu-Fe[31], através do uso da técnica de moagem mecânica, muito embora não sejam conhecidos ainda os mecanismos físicos envolvidos neste caso.

Por outro lado, é bem conhecido que átomos situados nos contornos de grãos ou circundados por centros de defeitos possuem mais energia, e portanto maior mobilidade, do que átomos situados em pontos da rede cristalina. Sendo a componente interfacial constituída por centros de defeitos e átomos distribuídos desde a configuração aleatória até aquela com alguma ordem, é de se esperar que os átomos desta componente metaestável apresentem maior mobilidade e também um excesso de energia em comparação com os átomos da componente cristalina. Este aumento da mobilidade atômica pode propiciar o aparecimento de regiões favoráveis a reações de nucleação de fases. Esta situação ocorre no interior da componente interfacial dos materiais nanocristalinos, os quais podem ser produzidos pelo processo de moagem mecânica.

Levando em conta essas particularidades dos materiais nanocristalinos, Shingu e colaboradores[17] sugeriram que a energia armazenada na componente interfacial poderia ser utilizada como força motora num processo de formação de ligas. A alta densidade de interfaces ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) nos materiais nanocristalinos implica numa alta densidade de caminhos de difusão. Deste modo, é de se esperar que a difusividade desses materiais seja aumentada em comparação com aquela apresentada por policristais com a mesma composição química. De fato, de acordo com Birringer e colaboradores[19], a auto

difusividade no cobre nanocristalino (8 nm), em $T = 353 \text{ K}$, é de $10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$, enquanto na rede do mesmo material é de apenas $10^{-34} \text{ m}^2/\text{s}$.

Também, do ponto de vista da fabricação de materiais nanocristalinos sabemos que as técnicas convencionais, tais como fusão por arco voltaico, não permitem a formação desses materiais. Por outro lado, técnicas que podem ser utilizadas para a produção destes materiais (como, por exemplo, pelo uso de lasers ou síntese de fase gasosa) são muito complexas e requerem equipamentos de alto custo. Como uma boa alternativa a esses processos desenvolveu-se a técnica da formação de ligas por meios mecânicos (MA), o que possibilitou a síntese de fases amorfas e cristalinas, além de inúmeras soluções sólidas[32,33,54]. Esta técnica apresenta várias vantagens quando comparada com as mencionadas acima: o equipamento é mais barato e o procedimento é relativamente simples, permitindo a produção de pó em grandes quantidades e facilitando a fabricação de peças massivas via consolidação mecânica[55]. As desvantagens são: perda de controle sobre a composição química ou da estrutura interfacial do produto que usualmente se apresenta num estado mal cristalizado, e risco de contaminação do produto final pelo material liberado do meio de moagem (em geral esferas e cilindro de aço inoxidável).

Considerando as vantagens e desvantagens apontadas acima, além da possibilidade de utilização da energia armazenada na componente interfacial dos constituintes nanocristalinos, desenvolvemos um processo que chamamos de termomecânico (TM). Este processo tem como finalidade a preparação de ligas binárias nanocristalinas, mantendo as vantagens da moagem mecânica e ao mesmo tempo permitindo um melhor controle sobre a composição química da liga, deixando-a, ao final do processo, estruturalmente relaxada e com melhor estado de cristalização. Até mesmo a contaminação pelo meio de moagem é reduzida, uma vez que o tempo de moagem para a obtenção do material na forma nanocristalina é diminuído. Outra vantagem do processo TM está na temperatura relativamente baixa comparada com aquelas usadas nos processos convencionais, e que são necessárias para disparar o processo de migração atômica.

A produção de ligas binárias nanoestruturadas pelo processo termomecânico inicia-se com a utilização de um dos componentes na forma nanocristalina. O processo pode ser esquematizado através de um conjunto de quatro etapas: i) moagem mecânica de um dos componentes para reduzi-lo à forma nanocristalina; ii) mistura, na composição nominal

desejada, deste material na forma nanocristalina com o outro na forma cristalina (como adquirido); iii) consolidação a frio da mistura com os dois elementos; iv) tratamento térmico adequado. O processo usa a energia armazenada na componente interfacial, gerada via moagem mecânica, como força motora para acelerar a reação de estado sólido, aumentando a taxa de reação para a formação da liga[34].

A preparação de ligas binárias pelo processo TM requer que um dos elementos constituintes esteja na forma nanocristalina, geralmente aquele com maior ponto de fusão ou maior módulo volumétrico. Tem-se verificado experimentalmente que os elementos apresentando estas características são mais facilmente reduzidos à estrutura nanométrica, via moagem mecânica. Devemos notar que não é necessário que o outro componente esteja também na forma nanocristalina; o material pode ser utilizado na forma de pó, como foi adquirido. Isto é muito importante pois metais com alta ductilidade, tais como alumínio, zinco, etc., não podem ser obtidos na forma nanométrica por meio de moagem mecânica. Quando eles são moídos separadamente ocorre uma espécie de sinterização seguida de soldagem a frio, o que dá origem a partículas com diâmetro ≥ 1 μm . Este último efeito aumenta o tempo de moagem quando se deseja produzir uma liga partindo da moagem de ambos os elementos simultaneamente, como é o caso do processo MA; além disto perdemos o controle da composição química, pois o risco de contaminação através do meio de moagem aumenta.

Para verificar o funcionamento do processo TM e também investigar a influência da componente interfacial nas nanopartículas de níquel, geradas via moagem mecânica, estudamos a formação da liga binária $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$. A cinética resultante foi analisada considerando a migração de átomos (difusão) em termos de variáveis como tamanho médio dos cristalitos e de temperatura de tratamento térmico.

No desenvolvimento do processo TM para a formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ utilizamos parte de níquel moído conforme o procedimento descrito no capítulo III seção 1. Para estudarmos apenas o efeito da estrutura de defeitos gerada pela moagem mecânica juntamente com o tamanho dos cristalitos, livre de qualquer influência produzida pelo tamanho de partícula do níquel, este foi padronizado em duas séries de misturas. Após a moagem mecânica por 30 horas, uma quantidade de cerca de 10 g de níquel apresentou tamanho médio de partícula ≤ 40 μm . Este material foi peneirado e dividido em duas

porções: uma delas foi aquecida a 973 K durante quatro horas, dando origem a níquel cristalino livre de defeitos, e a outra parte permaneceu na forma nanocristalina.

Com níquel nessas duas formas (cristalina e nanométrica) foram preparadas duas séries de misturas na composição nominal Ni-80 át.% Zn, uma usando níquel nanométrico e outra usando níquel cristalino. Em ambas as séries foi utilizado zinco comercial (pureza > 99,5 át.%; tamanho de partícula $\leq 10 \mu\text{m}$). Estas misturas foram consolidadas a frio sob pressão de 50 MPa durante 20 minutos. As pastilhas resultantes foram colocadas em tubos de quartzo que, após serem evacuados à pressão menor do que 10^{-3} Torr, foram preenchidos com argônio à pressão de ≈ 1 atm e em seguida selados. Na seqüência, estes tubos contendo as pastilhas foram levados a um forno tubular e mantidos à temperatura de 573 K por períodos variando entre 30 e 240 minutos, seguido de resfriamento lento (desligamento do forno).

A fim de comparar o produto final obtido pela aplicação do processo TM com aquele obtido por moagem mecânica (MA), produzimos a liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ por MA. O procedimento seguido para o processo MA foi feito de forma padrão: pós de níquel e zinco, como adquiridos, foram misturados e postos, juntamente com as esferas, num cilindro selado em atmosfera de argônio e moídos por 173 horas. Análise de raios-x revelaram a existência do padrão correspondente à liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$. Para promover a relaxação estrutural e melhorar a cristalização, a liga foi tratada termicamente à temperatura de 623 K durante 117 horas.

Tanto a amostra preparada por TM quanto aquela preparada por MA apresentaram a mesma coloração cinzenta. A figura 24 apresenta os padrões de difração de raios-x para a liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ preparada por TM, por um tempo de tratamento térmico de 240 min (curva A), e por MA, seguido por um tratamento térmico (curva B) e sem tratamento térmico (curva C). Esses padrões são bastante diferentes daqueles correspondentes ao níquel e ao zinco cristalinos.

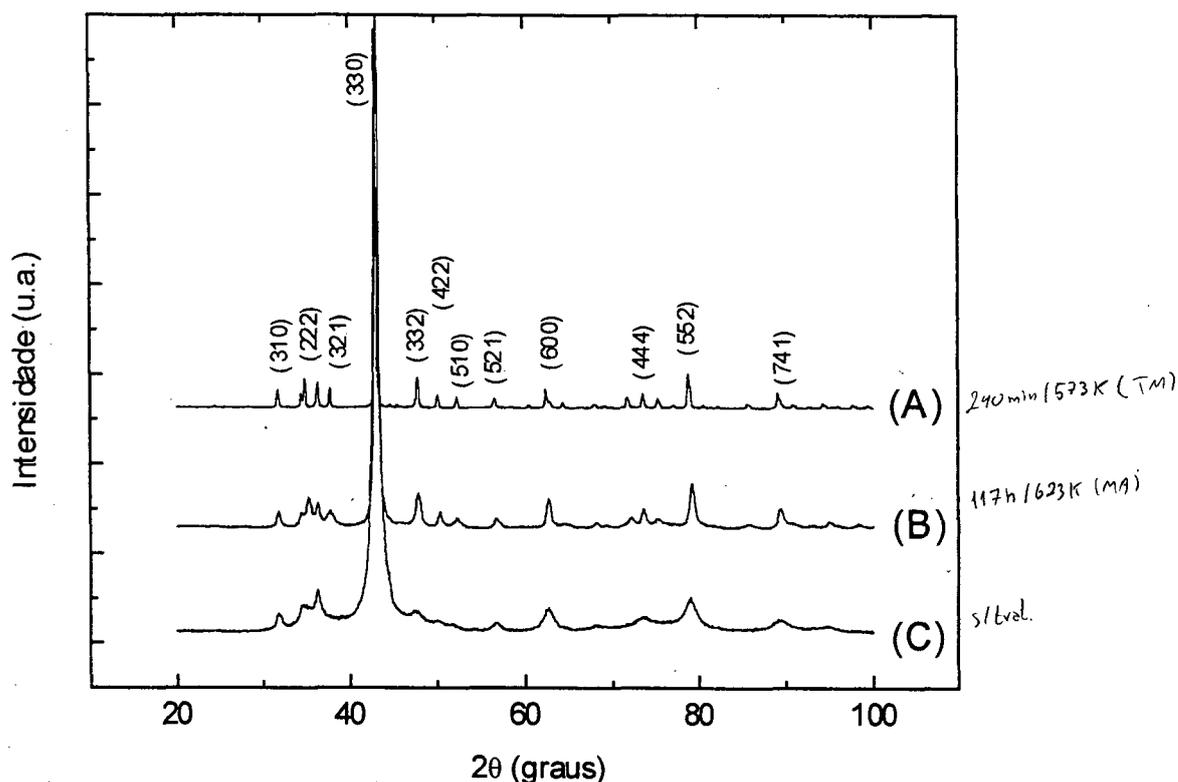


Figura 24. Padrão de difração de raios-x para a liga γ -Ni₂₀Zn₈₀ : (A) preparada pelo processo TM usando tempo de aquecimento de 240 min a 573K; (B) preparada por MA, seguida por tratamento térmico a 623K durante 117 h, e (C) preparada por MA, sem tratamento térmico.

Desta figura vemos que os padrões para essa liga, preparada pelos dois processos, são similares, sugerindo que o estágio de aquecimento, intrínseco no processo TM, reduz os tempos de moagem e de tratamento térmico usualmente necessários na preparação da liga nanoestruturada via processo MA. Pela composição nominal das misturas, esperamos obter a fase γ descrita no diagrama de fases, figura 3 cap. I. Os padrões de raios-x mostrados na figura 24 foram comparados com o cartão JCPDS-ICDD (6-653) para esta fase. A concordância dos dados foi excelente. Esses padrões foram indexados a uma rede cúbica de corpo centrado (bcc) com parâmetro de rede $a = 0,89252$ nm (TM), e $a = 0,89271$ nm

(MA), utilizando um procedimento de ajustes por mínimos quadrados. Como já foi dito na seção 5, capítulo I, o parâmetro de rede desta fase varia entre 0,89034 e 0,89310 nm.

Os valores médios do tamanhos de cristalitos das ligas preparadas pelos processos TM e MA, calculados pela fórmula de Scherrer, considerando o pico (411), foram de 28,0 nm e 17,2 nm, respectivamente. Considerando estes resultados, o processo TM apresenta-se como de grande potencial para a produção de ligas binárias nanoestruturadas. Usando o processo TM, o constituinte escolhido para ser obtido na forma nanocristalina é o mais quebradiço, o que reduz o tempo de moagem, minimizando uma eventual contaminação da amostra pelo meio de moagem. Em contrapartida, o tempo de moagem necessário para se obter uma liga pelo processo MA pode ser longo, aumentando o risco de contaminação.

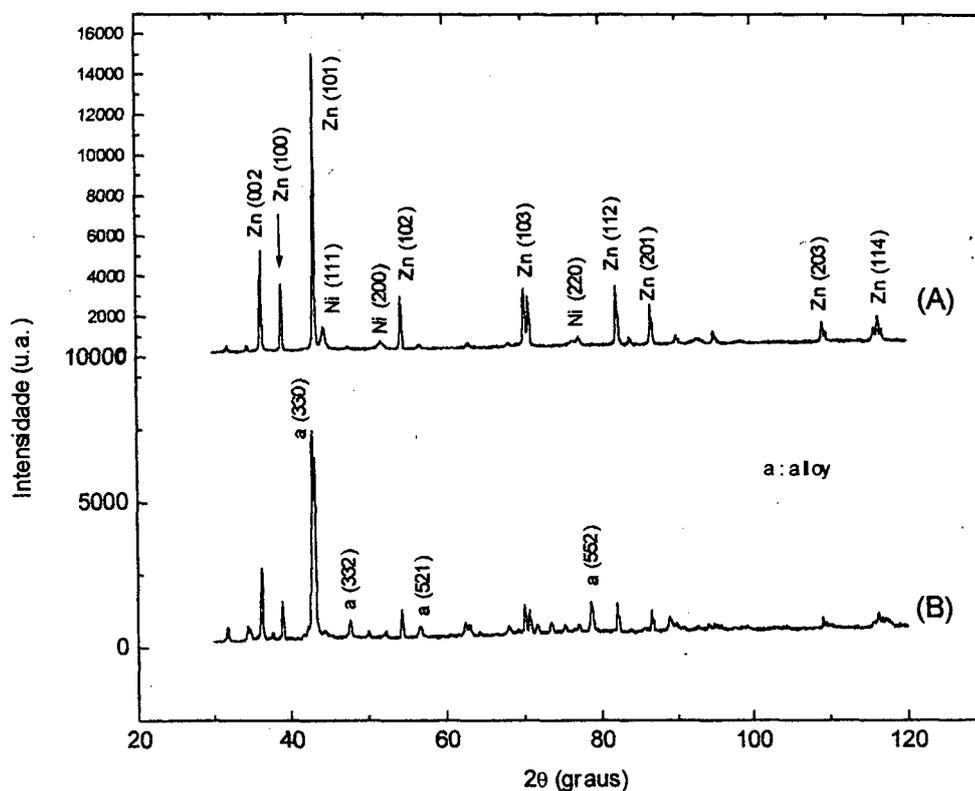


Figura 25. Padrões de difração de raios-x para : (A) mistura dos metais puros Ni-80 át.% Zn, sem tratamento térmico e, (B) mistura consolidada, na mesma proporção, preparada usando níquel moído durante 30 h e tratada termicamente a 573 K durante 1 h.

Na seqüência mostramos como a cinética de formação da liga γ -Ni₂₀Zn₈₀ pode ser acompanhada usando a técnica de difração de raios-x. Comparamos os padrões de difração de duas misturas com a mesma composição nominal Ni-80 át.% Zn, como está apresentado na figura 25. A curva A refere-se à mistura preparada com níquel e zinco ambos cristalinos, sem tratamento térmico. A curva B representa a mistura preparada com níquel moído por 30 horas e por zinco cristalino, tratada a 573 K por 1 hora, seguida de resfriamento lento. Desta figura podemos observar a redução na intensidade dos picos de zinco e níquel e o aparecimento de picos associados com a fase γ -Ni₂₀Zn₈₀. A razão I_a/I_m é definida da seguinte forma: I_a corresponde à intensidade do pico (100) do zinco na mistura B, e I_m é a intensidade do mesmo pico na mistura A (representado pela seta). Essa razão está diretamente relacionada com a fração de volume da fase zinco.

Este procedimento foi adotado para seguir a cinética da reação nas duas séries de misturas com a composição nominal descrita acima. O resultado para essas duas séries está representado na figura 26. A curva A corresponde às séries preparadas com níquel cristalino, enquanto a curva B representa a série preparada com níquel na forma nanométrica. O eixo vertical está diretamente relacionado com a fração de volume da fase zinco. A comparação dessas curvas mostra que as misturas preparadas com níquel nanométrico tem uma taxa de reação maior, formando a liga γ -Ni₂₀Zn₈₀ num tempo menor do que na série contendo níquel cristalino. Atribuímos esse aumento na taxa de reação do zinco na série B ao excesso de energia armazenada na estrutura de defeitos, geradas no níquel pelo processo de moagem, bem como ao aumento da difusão verificada nos materiais nanométricos[19]. O mesmo procedimento foi desenvolvido em relação à liga γ -Co₂₀Zn₈₀, sendo que os resultados qualitativos permanecem os mesmos[56].

Entre as dificuldades encontradas na técnica MA para a preparação de ligas está a perda de controle da composição química do produto final, uma vez que parte do material fica ligado à superfície das esferas e do cilindro, especialmente no caso dos constituintes da mistura serem dúcteis. O processo TM permite um controle seguro da composição química, uma vez que a mistura é feita após a moagem do constituinte escolhido para ser posto na forma nanocristalina. Na figura 24, curva C, podemos notar que a liga preparada por MA, além de apresentar uma cristalização ruim, também contém defeitos, tensões e deformações, como é revelado pelo aumento do nível do *background*. Essas dificuldades

são superadas pelo tratamento térmico (que pode levar várias horas), como pode ser visto na curva B da figura. A curva A da mesma figura mostra que o processo TM dá o mesmo resultado, reduzindo no entanto os tempos de moagem e de tratamento térmico, conforme já foi salientado.

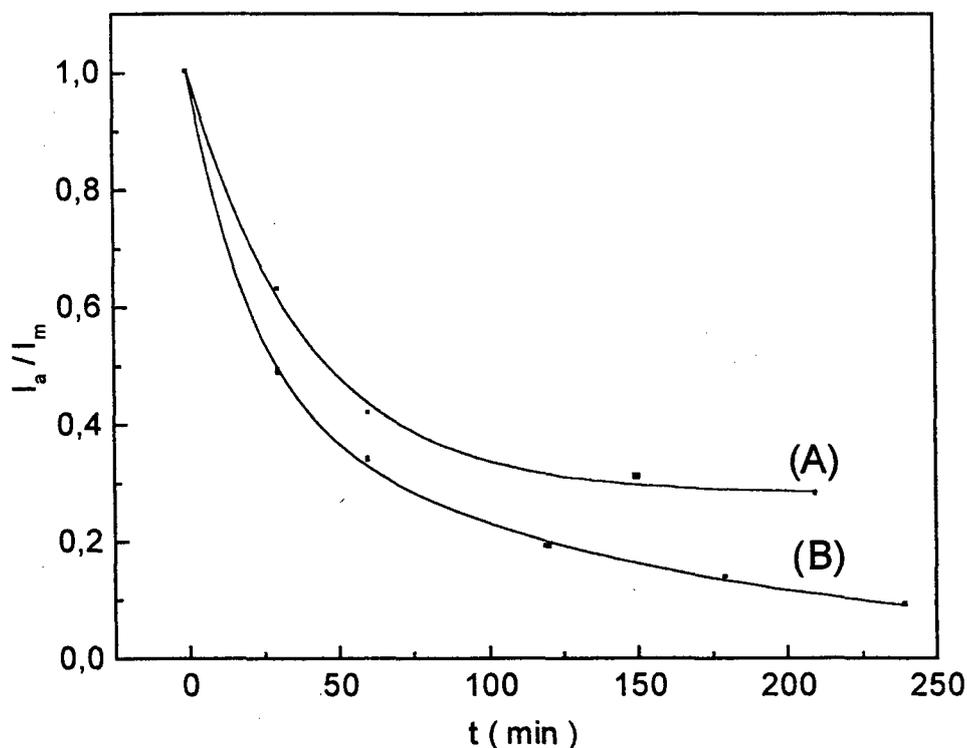


Figura 26. Evolução cinética para a mistura consolidada Ni-80át.% Zn, a 573 K: (A) usando níquel cristalino livre de defeitos e (B) usando níquel nanométrico.

Tendo como base os resultados acima podemos dizer que: o processo TM representa, potencialmente, um novo procedimento para a produção de materiais nanoestruturados, preservando as vantagens e eliminando as desvantagens da técnica MA, permitindo, adicionalmente, o controle da composição química do produto, cujo controle final da microestrutura pode ser efetivado variando a temperatura e o tempo do tratamento

térmico; o resultado mostrado na figura 26 indica que a estrutura de defeitos introduzida por moagem mecânica no níquel aumenta o coeficiente de difusão atômica do níquel e do zinco, permitindo a formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ num tempo menor de tratamento térmico. Esta redução de tempo pode ser muito importante no desenvolvimento de um processo industrial. Também podemos dizer que os defeitos produzidos no níquel, devido ao processo de moagem mecânica, permitem armazenar energia, o que acelera a reação de estado sólido subsequente.

2. Cinética de formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ usando o processo termomecânico (TM)

Para o estudo da cinética de formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ utilizamos dois procedimentos[57]: primeiro, fixamos o tamanho médio dos cristalitos para o níquel e acompanhamos a formação da liga, em função do tempo de tratamento térmico, para diferentes temperaturas; segundo, fixamos a temperatura de tratamento térmico e acompanhamos a formação da liga, em função do tempo, para diferentes tamanhos de cristalitos. Em ambos, usamos a razão I_a/I_m , onde I_m corresponde à intensidade do pico (100) do zinco na mistura antes do tratamento térmico, obtida do padrão XRD, e I_a corresponde à intensidade do mesmo pico após o tratamento térmico. Esta razão relaciona-se diretamente com a fração de volume de zinco metálico na mistura.

A figura 27 mostra a cinética de formação da liga, em função do tempo de tratamento, para as temperaturas 473 K, 523 K, 548 K e 573 K. Em todas as curvas o níquel usado na mistura possuía tamanho de cristalitos de 15 nm, enquanto a figura 28 descreve a cinética, em função do tempo de tratamento térmico, para a temperatura de 573 K, utilizando níquel nanométrico com tamanhos de cristalitos de 14 nm, 15 nm e 17 nm.

Em ambas as figuras os pontos experimentais foram obtidos com erro $< 2\%$, e ajustados a uma curva do tipo exponencial, indicando um comportamento para a taxa de reação que segue a equação de Avrami[58], o que mostra a relevância do processo difusivo na formação da liga. Na figura 27 observamos que a taxa de reação, formando a liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$, cresce com o aumento da temperatura. Para um tempo de tratamento térmico de

240 minutos, na temperatura de 573 K, a liga está quase completamente formada, enquanto que para a temperatura de 473 K, e no mesmo tempo, o processo apenas se iniciou. Este aumento na taxa de reação está relatado na literatura, onde, por exemplo, nas temperaturas 1073 K e 1373 K, o coeficiente de difusão do níquel é 10^{-14} e 10^{-11} (cm^2/s), respectivamente, enquanto que para o Zn, nas temperaturas 513 K e 683 K é 10^{-10} e 10^{-8} (cm^2/s), respectivamente[59].

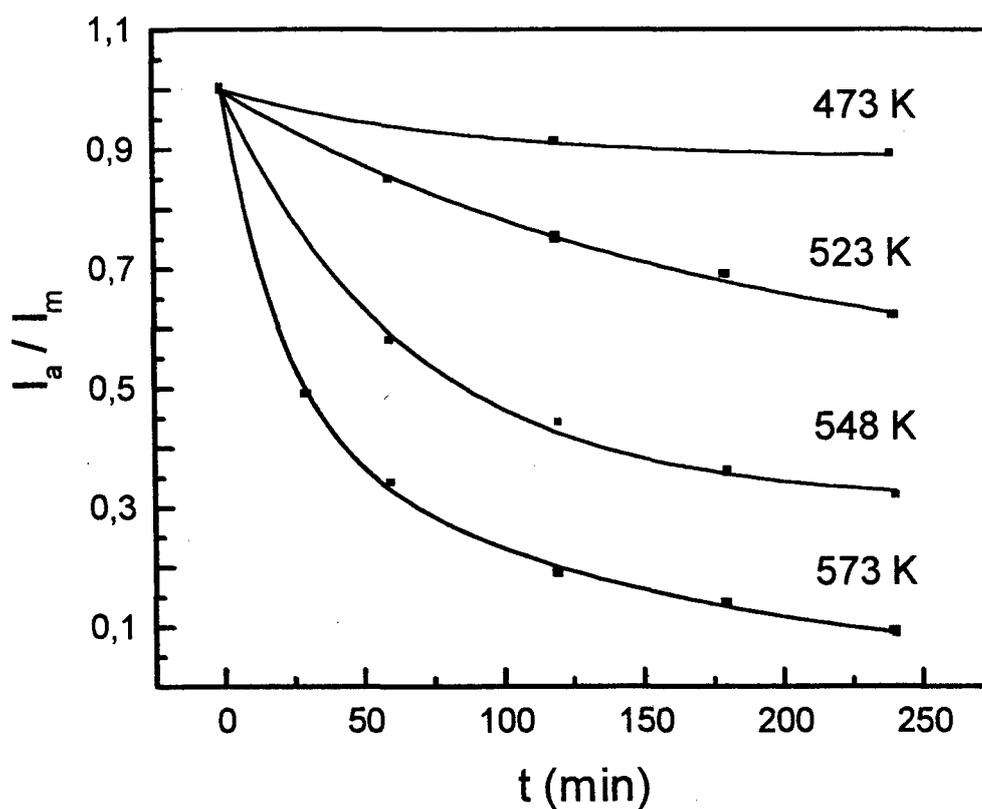


Figura 27. Cinética de formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ em função do tempo de tratamento térmico, para diferentes temperaturas, usando níquel nanocristalino (15 nm).

Na figura 28, onde a temperatura de tratamento térmico foi fixada, observamos que a taxa de reação na formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ cresce com a redução do tamanho de

cristalitos. Birringer et al.[19] mostraram que a autodifusão do cobre nanocristalino (8 nm) é 3 ordens de grandeza maior do que no contorno de grão do cobre policristalino, e 16 ordens maior do que na rede cristalina. Nos materiais nanocristalinos, a redução no tamanho de cristalitos implica no aumento do volume da região interfacial; esta região é a responsável pelo aumento no coeficiente de difusão, o que explica o comportamento visto nas curvas da figura 28. Observa-se que, para o mesmo tempo de tratamento térmico, embora seja fornecida a mesma quantidade de energia térmica, a taxa de reação muda com o tamanho do cristalito e com o deslocamento atômico introduzido pela moagem mecânica.

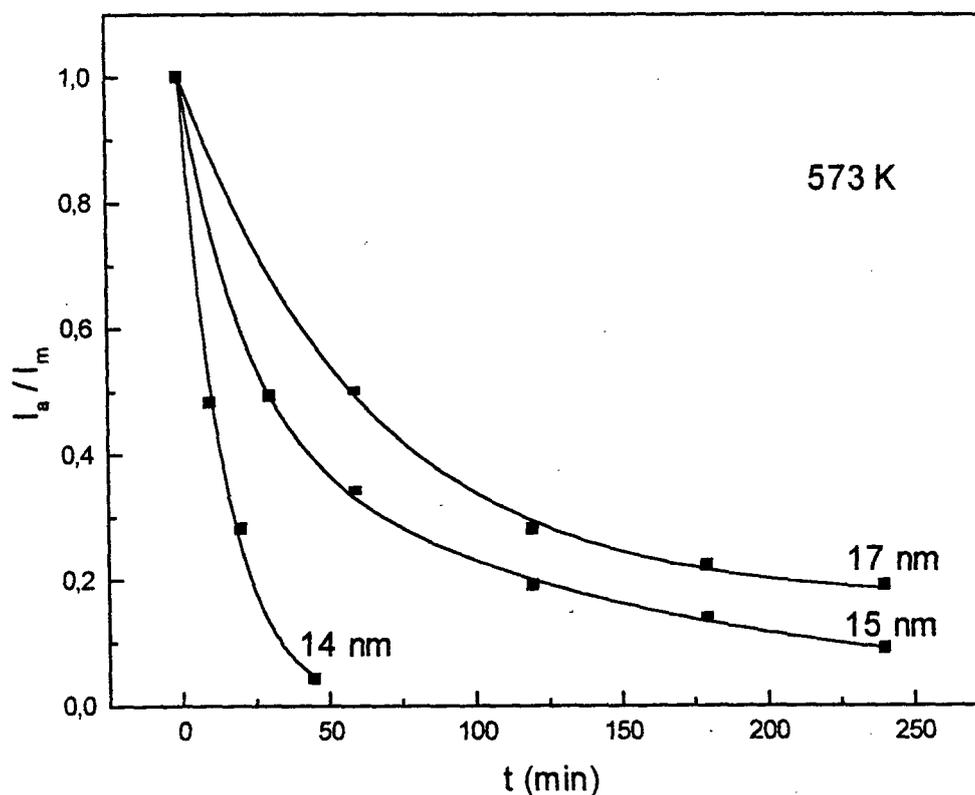


Figura 28. Cinética de formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ em função do tempo de tratamento térmico, para temperatura fixa, usando níquel nanométrico com diferentes tamanhos de cristalitos.

A fim de quantificar a cinética de formação da liga vista nas figuras 27 e 28, definimos o parâmetro τ como sendo o tempo característico que deve transcorrer para que a fração inicial de zinco na mistura se reduza a $(1-e^{-1})$, i.e., a aproximadamente 63 % do valor inicial. Esses tempos foram obtidos diretamente das curvas mostradas nas figuras. Para a figura 27, obtivemos 17,9 minutos, 51,5 minutos e 234,3 minutos para as temperaturas 573 K, 548 K e 523 K, respectivamente. Estes valores mostram que, para uma variação de 50 K na temperatura, a taxa de reação aumenta 13 vezes. Na figura 28, os tempos obtidos foram 6,6 minutos, 17,9 minutos e 37,2 minutos, para os tamanhos de cristalitos de 14 nm, 15 nm e 17 nm, respectivamente. Desses dados verificamos que, para uma redução de 3 nm no tamanho médio dos cristalitos, a taxa de reação aumenta aproximadamente 6 vezes.

Portanto, verificamos que através de um estudo sistemático, levando em conta a variação da temperatura de formação da liga e o tamanho do cristalito envolvido, foi possível quantificar a relação entre a taxa de reação e esses parâmetros.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

A análise dos resultados apresentados neste trabalho permite que se chegue às seguintes conclusões, em relação ao níquel nanocristalino:

- i) O método de moagem mecânica para a obtenção de materiais nanocristalinos demonstra ser muito interessante visto que, além de ser eficiente e relativamente simples, permite a produção de grandes quantidades de materiais na forma nanocristalina a um custo muito inferior quando comparado com os outros métodos atualmente usados. Embora sua aplicação, como demonstrado neste trabalho, não leve à obtenção de cristalitos com tamanhos tão reduzidos quanto aqueles que são obtidos pela aplicação de outros métodos (como, por exemplo, a condensação de fase gasosa), sua simplicidade e baixo custo compensam largamente essa deficiência, especialmente se considerarmos sua aplicação em larga escala.
- ii) A moagem do níquel leva à diminuição do tamanho médio de cristalito o qual apresenta uma tendência de estabilização para o valor em torno de 15 nm, que é atingido após 30 horas. Embora o tamanho médio do cristalito se estabilize neste valor, para tempos de moagem superiores a 30 horas a energia armazenada continua a crescer, aproximando-se assintoticamente de 120 J/g para 120 horas de moagem. Concluímos que a maior parte da energia armazenada se deve às deformações introduzidas na rede cristalina, e não à diminuição do tamanho do cristalito.

A aplicação da técnica de análise com base na função distribuição radial (RDF), obtida a partir da transformada de Fourier em seno do fator de estrutura, possibilita o acompanhamento das deformações dos planos atômicos, introduzidas pela energia das colisões das esferas durante a moagem do material. Também, é muito elucidativa a análise do fator de estrutura atômico, $I(K)$, para a determinação do percentual de átomos que se deslocam da componente cristalina para a região interfacial e para os contornos de grão, uma vez que o fator de estrutura é uma grandeza calculada por átomo do material. Neste estudo, o fator de estrutura obtido para o níquel moído por 15 horas mostrou que 47% dos átomos presentes no níquel se localizam na componente interfacial. A análise da RDF mostrou que o efeito da moagem na componente cristalina leva a introdução de desordem nesta componente, o que pode ser bem visualizado pelo surgimento de um ombro na

camada correspondente aos primeiros vizinhos do níquel nanocristalino (figura 14, capítulo III).

A estabilidade termodinâmica do níquel nanocristalino foi analisada em termos da equação universal de estado, tendo como conseqüência a obtenção das curvas das seguintes grandezas: módulo volumétrico, B , constante de Grüneisen, γ , excesso de entropia, ΔS , e excesso de energia livre de Gibbs, ΔG , todas expressas em função do excesso de volume. Aplicada para o níquel verificamos que a condição energética ideal que define a estabilidade do contorno de grão, e portanto do níquel nanocristalino como um todo, ocorre para o excesso de volume igual a 0,46. Este estado termodinâmico está separado do estado de mínima energia, isto é, o estado cristalino, por uma barreira da ordem de 0,07 eV, considerando-se o sistema na temperatura de 300 K.

O calor específico do níquel nanocristalino foi medido no intervalo de temperatura entre 200 K e 320 K. O excesso de calor específico, Δc_p , definido como a diferença entre o calor específico do níquel nanocristalino e o calor específico do níquel cristalino, foi determinado. Esta diferença, entendida como sendo devida apenas à região interfacial do níquel nanocristalino, apresentou uma variação com a temperatura ajustável a um polinômio de terceira ordem, diferentemente do comportamento linear apresentado por materiais não magnéticos, na forma nanométrica, como o paládio e o cobre. Acreditamos que esta questão necessita de investigações mais aprofundadas, para que se possa ter uma idéia precisa do papel da região interfacial no comportamento magnético do níquel nanocristalino. Aliás, a própria região de contornos de grão nestes materiais ainda não foi completamente entendida, e segue sendo motivo de controvérsias entre pesquisadores envolvidos com seu estudo.

Em relação ao processo termomecânico (TM) de preparação de ligas binárias nanoestruturadas podemos concluir que:

- i) O processo termomecânico apresenta grande potencial para a produção de materiais nanoestruturados, mantendo todas as vantagens e eliminando as desvantagens presentes na técnica de preparação de ligas via moagem mecânica (MA). Podemos destacar o controle exercido sobre a composição do produto final, o que é especialmente difícil de ser realizado quando se utiliza MA. O ajuste da

microestrutura final pode ser conseguido por meio da variação adequada da temperatura bem como do tempo de tratamento térmico.

- ii) A utilização do processo TM propicia um ganho de tempo na preparação de ligas binárias nanoestruturadas, além do produto final apresentar uma melhor cristalização ao final do processo, uma vez que este já implica na realização de tratamento térmico. Esta redução no tempo de preparação pode ser importante no desenvolvimento de um processo industrial. Por fim, acreditamos que o processo TM poderá ser aplicado em sistemas cuja energia de mistura é ligeiramente positiva, o que poderá levar à estabilização de fases não verificadas quando do uso de métodos normais de obtenção.

Em relação à cinética de formação da liga $\gamma\text{-Ni}_{20}\text{Zn}_{80}$ pelo processo TM utilizando níquel nanocristalino podemos concluir que ela segue um comportamento tipo Avrami. Para o caso em que o níquel apresentou tamanho médio de cristalito de 15 nm verificamos que a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura. Pudemos quantificar essas taxas de reação através da definição de um tempo característico de reação, τ , definido como o tempo necessário para que a quantidade inicial de zinco fosse reduzida a $(1-e^{-1})$ do valor inicial. Esses tempos característicos foram: $\tau_1 = 17,9$ min (573 K), $\tau_2 = 51,5$ min (548 K) e $\tau_3 = 234,3$ min (523 K). Quando a temperatura foi mantida fixa (573 K) e o tamanho dos cristalitos foi variado, verificamos que a taxa de reação aumentou com a diminuição do tamanho médio dos cristalitos. Os tempos característicos, neste caso, foram determinados como sendo: $\tau_1 = 6,6$ min (14 nm), $\tau_2 = 17,9$ min (15 nm) e $\tau_3 = 37,2$ min (17 nm). Atribuímos este aumento na taxa de reação a dois fatores: à energia armazenada na componente interfacial do níquel nanocristalino, e à energia associada aos deslocamentos atômicos da componente cristalina provocados pelas colisões das esferas com o material.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gleiter, H.; **Mater. Sci. Eng.** **52**, 91, (1982).
- [2] Zhu X.; Birringer, R.; Herr, U. e Gleiter, H. **Phys. Rev. B**, **35**, 17, 9085, (1987).
- [3] Gleiter, H. **Deformations of Polycrystals, Proc. 2nd Riso Int. Conf. on Metallurgy and Materials Science** (editado por H. Hansen, A.Horsewell, T. Leffers e H. Lilholt), Riso National Lab., Roskilde, Denmark, p.15, (1981).
- [4] Gleiter, H. **Proc. Ninth Int. Vac. Congress and Fifth Int. Conf. Sol. Surf.** (editado por Yusouff, M.), World Scient. Publ. Co. Singapore, p. 403 (1987).
- [5] Birringer, R. e Gleiter, H. **Advances in Materials Science, Encyclopedia of Mat. Sci. and Eng.** (editado por Cahn R. W.), Pergamon Press, Oxford, p.339 (1988).
- [6] Rupp, J. e Birringer, R. **Phys. Rev. B**, **36**, 15, 7888, (1987).
- [7] Birringer, R.; Marquardt, P.; Klein, H. P. e Gleiter, H. **Phys. Lett.** **102 A**, 365, (1984)
- [8] Chen, D. **Nanostruct. Mater.** **4**, 753, (1994).
- [9] Stern, E.A.; Siegel, R.W.; Newville, M. ; Sanders, P.G. e Haskel, D., **Phys.Rev. Lett.**,**75**,21,3874, (1995).
- [10] Fayet, P. e Wöste, L. **Z. Phys.** **D3**, 177, (1986).
- [11] Uyeda, R. **J. Cryst. Growth**, **24**, 69, (1974).
- [12] Carey Lea, M. **Am. J. Sci.** **37**, 479, (1989).
- [13] Rosseti, R.; Ellison, J.L.; Gibson, H. M. e Brus, L.E. **J. Chem. Phys.** **80**, 4464, (1984).
- [14] Savage, S. J. e Froes, F. H. **J. Metals** **36**, 20, (1984).
- [15] Gallois, B. M.; Mathur, R.; Lee, S. R. e Yoo, J. Y. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, **132**, 49, (1989).
- [16] Hellstern, E.; Fecht, H. J.; Fu, Z. e Johnson, W. L. **J. Appl. Phys** **65**, 305, (1989).
- [17] Shingu, P. H.; Huang, B.; Nishitani, S. R. e Nasu, S. **Suppl. Trans. Japan Inst. Metals**, **29**, 3, (1988).
- [18] Luton, M. J.; Jayanath, C. S. Disko, M.M.; Matras, S. e Vallone, J. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, **132**,79, (1989).
- [19] Birringer,R.; Hahn, H.; Höfler, H.; Karch J. e Gleiter,H. **Defects and Diffusion Forum**, **59**, 17, (1988).
- [20] Horvath, J; Birringer, R. e Gleiter,H. **Solid State Commun.** **62**, 319, (1987).

- [21] Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**, 5^o ed. John Wiley & Sons, Inc., p.166, (1976).
- [22] Gleiter, H., **Prog. Mat. Sci.**, **33**, 223, (1989).
- [23] Vergara, O., Heitkamp, D. e Löhneysen, H. V., **J. Phys. Chem. Solids**, **45**, 251, (1984).
- [24] Birringer, R., Herr, U. e Gleiter, H., **Suppl. Trans. Japan Inst. Metals**, **27**, 43, (1986).
- [25] Valiev, R. Z., Vishnyakov, Ya. D., Mulyukov, R. R. e Fainshtein, G. S., **Phys. Stat. Sol. (a)** **117**, 549, (1990).
- [26] Schramm, J. Z., **Metallk.**, **30**, 122, (1938).
- [27] Hansen, M., Anderko, K., **Constitution of Binary Alloys**, Mcgraw-Hill, New York, 2^a ed. p.1060,(1985).
- [28] Johansson, A., Ljung, H. e Westman, S., **Acta Chem. Scand.**, **22**, 2743, (1968).
- [29] Heidenstam, O.V., Johansson, A. e Westman, S., **Acta Chem. Scand.**, **22**, 653, (1968).
- [30] Mukhopadhyay, D.K., Suryanarayana C. e Froes, F.H., **Scripta Metall. Mater.** **30**, 133, (1994).
- [31] Yavari, A. R., Desré, P.J. e Benameuer, T., **Phys. Rev. Lett.** **68**, 2235, (1992).
- [32] de Lima, J.C., Borba, E.C., Paduani, C., Santos, V.H.F., Grandi, T.A., Rechenberg, H.R., Denicoló, I., Elmassalami, M. e Barbosa, A.F. **J. Alloys Comp.** **234**, 43, (1996).
- [33] de Lima, J.C., Trichês, D.M., Santos, V.H.F. e Grandi, T.A. **J. Alloys Comp.** **282**, 258, (1999).
- [34] Grandi, T.A., Santos, V.H.F. e de Lima, J.C., **Sol. State Commun.**, **110**, 12, 673, (1999).
- [35] Höhne, G., Hemminger, W. e Flammersheim, H.-J., **Differential Scanning Calorimetry**, Springer-Verlag, Berlin, (1996).
- [36] Klug, H. P. e Alexandre, L. E., **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**, John Wiley and Sons, New York, 2nd. ed., p.656, (1974).
- [37] Cullity, B. D., **Elements of X-ray Diffraction**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Sydney, p.262, (1967).

- [39] Fecht, H. J., Hellstern, E., Fu, Z. e Johnson, W. L., **Advances in Powder Metallurgy**, Metal Powder Industries Federation, Princeton, Vol.1 – 3 , p.111 – 122, (1989).
- [40] Shingu, P. H., Ishihara, K. N., Uenishi, K., Kuyama, J., Huang, B., e Nasu, S., **Solid State Powder Processing**, ed. Clauer, A. H. e Barbadillo, J. J., Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, p. 21 – 34, (1990).
- [41] Faber. T. E. e Ziman, J. M., **Philos. Mag.** **11**, 153, (1965).
- [42] Wagner, C. N. J., **Diffraction Analysis of Liquid Metals and Alloys. Liquid Metals: Chemistry and Physics**, ed. por Beer, S. Z., Dekker, New York, (1972).
- [43] Paul, F., Press, W. e Rabe, P., **J. Non-Cryst. Solids**, **130**, 98, (1991).
- [44] Sasaki S., **Anomalous Scattering Factors for Synchrotron Radiation Users, Calculated using Cromer and Liberman's Method**, National Laboratory for High Energy Physics, Japan, (1984).
- [45] Schwarz, R. B. e Petrich, R.R., **J. Less-Common Metals**, **140**, 171, (1988).
- [46] Korn, D., Morsch, A., Birringer, R., Arnold, W. e Gleiter, H. **Journal de Physique, Colloque C5**, supp. 10, 49, 769,(1988).
- [47] Grandi, T. A., Fraga, G. L. F., Ogiba, F. e Brandão, D. E. **Revista de Fisica Aplicada e Instr.** **8**, no. 2, 56, (1993).
- [48] Frost, H. J., Ashby, M. F. e Spaepen, F., **Scripta Metall.**, **14**, 1051, (1980).
- [49] Rose, J. H., Smith, J. R., Guinea, F. e Ferrante, J., **Phys. Rev. B** **29**, 2963, (1984).
- [50] Fecht, H. J., **Acta Metall. Mater.**, **38**, 1927, (1990).
- [51] Barron, T. H. K., Collins, J. G. e White, G. K. **Adv. Phys.** **29**, 609, (1980).
- [52] Callen, H. B., **Thermodynamics**, Wiley, New York, (1960).
- [53] Aning, A.O., Wang, Z. e Courtney, T.H., **Acta Metall. Mater.**, **41**, 165, (1993).
- [54] Weeber, A. W., e Bakker , H., **Physica B**, **153**, 93, (1998).
- [55] Gutmanas, E.Y., em **Proc. Conf. on New Materials by Mechanical Alloying Techniques**, Arzt. E., e Schultz, L.,(Eds.), DGM Informationsgesellschaft, Oberursel, p.129, (1989).
- [56] Grandi, T.A., Santos V.H.F., e de Lima, J. C., **13º CBECIMAT**, Curitiba – Pr, (1998).
- [57] Grandi, T. A., Santos, V.H.F. e de Lima, J.C., **Solid State Commun.**, **112**, 7, 359,(1999).

[58] Burke, J., **The Kinetics of Phase Transformations in Metals**, Pergamon press, London, (1965).

[59] Adda Y. e Philibert, J., **La Diffusion dans les Solides**, tt.1,2, Saclay, France, (1996).