

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Curso de Pós-Graduação em Física

**ESTUDO DAS LIGAS Fe-Ni PRODUZIDAS POR
MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS**

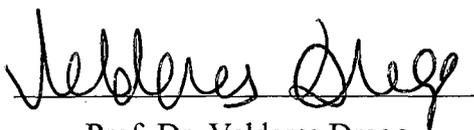
Dissertação Submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Enio Lima Júnior
Valderes Drago – Orientador
Florianópolis, outubro de 2000.

ESTUDO DAS LIGAS Fe-Ni PRODUZIDAS POR MÉTODOS NÃO
CONVENCIONAIS

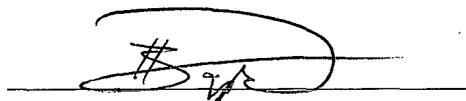
Enio Lima Júnior

Essa dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título MESTRE EM FÍSICA, com especialização em FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação.



Prof. Dr. Valderes Drago

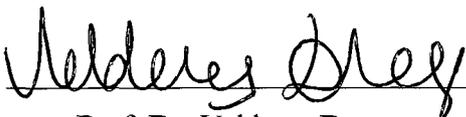
(Orientador)



Prof. Dr. Raymundo Baptista

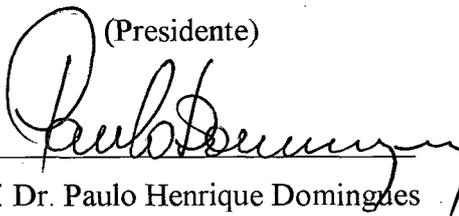
(Coordenador do Curso)

BANCA EXAMINADORA



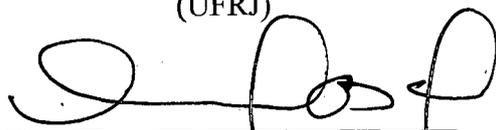
Prof. Dr. Valderes Drago

(Presidente)



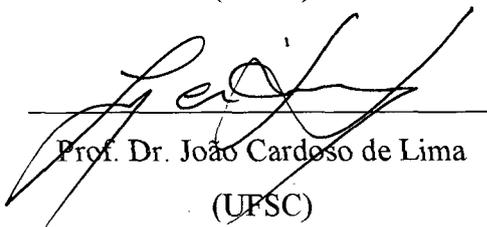
Prof. Dr. Paulo Henrique Domingues

(UFRJ)



Prof. Dr. André Avelino Pasa

(UFSC)



Prof. Dr. João Cardoso de Lima

(UFSC)

RESUMO

Na primeira parte deste trabalho, preparamos e estudamos as ligas $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ e $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ na forma de partículas ultra finas. Elas foram produzidas por precipitação auto-catalítica catastrófica a partir de soluções aquosas dos sais de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=12$ e utilizando Hidrazina como agente redutor.

As análises da estequiometria $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ revelaram uma segregação de fases, tal como recentemente previsto em novas propostas para o diagrama de fases do sistema Fe-Ni. Através dos espectros Mössbauer e dos difratogramas de raios-X da amostra recém preparada e da amostra tratada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora e trinta minutos, identificamos a presença de uma fase austenítica paramagnética (γ_1), de uma fase taenita (γ_2) e de uma fase kamacita (α).

Para a liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$, as análises demonstraram se tratar de uma amostra desordenada química e estruturalmente. Após um tratamento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas, verificamos que houve uma relaxação da amostra, mas não um ordenamento químico. A liga foi caracterizada como a awaruita.

Na segunda parte, fizemos um estudo de difusão em grãos micrométricos de ferro (diâmetro de grão menor que $2\mu\text{m}$) recobertos por uma camada de níquel nanométrico depositado por electroless. Mostramos que, utilizando do artifício de oxidar/reduzir ciclicamente a amostra, podemos provocar um agigantamento significativo do processo de difusão, o que torna possível a formação das fases $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada (tetraetaenita) até então encontrada massivamente apenas em meteoritos e, também, de uma fase desordenada γ -Fe-Ni ferromagnética. Estas fases foram formadas em temperaturas tão baixas quanto 300 e $350\text{ }^\circ\text{C}$.

ABSTRACT

In the first part of this work, we have studied two iron nickel ultra fine particles alloys, one $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ in the Invar region and the other $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ in the Permalloy region. They were prepared by auto-catalytic catastrophic precipitation, from aqueous solutions of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, at 80 C, pH = 12, using hydrazine as reducing agent.

In the Invar region $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ the analysis by Mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction showed a segregation into three phases: a kamacite (α), a taenite (γ_2) and an austenitic paramagnetic (γ_1) phase. This segregation is in accordance with the most recent Fe-Ni low temperature phase diagram proposition.

In the Permalloy region the as prepared sample presents a strong structural and chemical disorder; after a thermal treatment the structural disorder was significantly annealed and the phase $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{68}$ identified as a synthetic (chemically disordered) awaruite.

In the second part, we present a diffusion study of nanometric nickel electrolessly deposited over iron grains (2 μm). By a cyclic oxi-reduction process we have induced a diffusion enhancement at temperatures as low as 300 C and 350 C. By this method we have prepared significant portions (~20%) of the ordered $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ tetrataenite phase so fort encountered only in meteorites; at the same time a disordered γ -Fe-Ni iron rich taenite was formed.

LISTA DOS SÍMBOLOS UTILIZADOS

α → Fase ferrítica

AGW → Padrão americano de espessura de fios

Å → Angstrom

B → Largura em radianos do pico do difratograma de raios-X a meia altura

bcc → Fase cúbica de corpo centrado

BHF → Valor mais provável do campo hiperfino

\langle BHF \rangle → Valor médio do campo hiperfino

γ → Fase austenítica

γ_1 → Fase austenítica paramagnética

γ_2 → Fase austenítica ferromagnética

γ -HS → Fase cúbica de face centrada com alto momento magnético

γ -LS → Fase cúbica de face centrada com baixo momento magnético

°C → grau Celsius

cm → centímetros

Δ G → Energia livre de Gibbs

DEP → Área de absorção relativa do espectro Mössbauer

D13 → Razão entre a área da primeira linha e a da mais interna do espectro Mössbauer

D23 → Razão entre a área da segunda linha e a da mais interna linha do espectro Mössbauer

ϵ → Fase hexagonal de empacotamento compacto

E → Energia de um determinado estado do sistema

E^0 → Potencial de redução na escala de hidrogênio

EDS → Análise via micro-sonda eletrônica por energia dispersiva

E_F → Nível de Fermi

EM → Espectroscopia Mössbauer

fcc → Fase cubica de face centrada

hcp → Fase hexagonal de empacotamento compacto

HM → Alto momento magnético

HS → Alto spin

IS → Valor mais provável do deslocamento isomérico

<IS> → Valor médio do deslocamento isomérico

K → grau Kelvin

$K_{\alpha 1}$ → Radiação de Cobre com comprimento de onda 1,54060 Å

L → Diâmetro do grão

LM → Baixo momento magnético

LS → Baixo spin

μ → Momento magnético por átomo

μ_{Fe} → Momento magnético do átomo de ferro

μ_B → Magneton de Bohr

μm → Micrometro

mCi → miliCurie

mm/s → Milímetros por segundo

mRy → miliRydberg

NM → Estado não-magnético

pH → Potencial de hidrogênio

θ → Semi-ângulo de localização do máximo do pico de difração de raios-X

QS → Desdobramento quadrupolar

SEM → Microscopia eletrônica de varredura

Tc → Temperatura de Curie

T → Tesla

λ → Comprimento de onda

λ_1 → Comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 1}$ do Cobre

% at. → Percentagem atômica

WID → Largura de linha a meia altura do espectro Mössbauer

W13 → Razão entre a largura da primeira linha e da mais interna do espectro Mössbauer

W23 → Razão entre a largura da segunda linha e a da mais interna do espectro Mössbauer

U.F.P. → Partículas ultrafinas

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO SISTEMA Fe-Ni.....	2
2.1-Diagrama de Fases.....	3
2.2-Propriedades Estruturais e Magnéticas.....	5
2.3-A Região de Imiscibilidade.....	9
2.4-O Fenômeno de Ordem-Desordem.....	12
2.5-O Fenômeno Invar.....	15
2.6-Estudos Mössbauer sobre Meteoritos e Ligas Invar.....	16
2.7-Difusão no Sistema Fe-Ni.....	19
3- MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	20
3.1-Redução por Electroless.....	20
3.2-Preparação das Ligas Fe-Ni por Redução Auto-Catalítica Catastrófica.....	24
3.3-Recobrimento de Grãos Micrométricos.....	26
3.4-Tratamentos Térmicos.....	28
3.5-Difração de Raio-X.....	28
3.6-Espectroscopia Mössbauer.....	29
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1-Liga Fe ₆₅ Ni ₃₅	30
4.2-Liga Fe ₂₂ Ni ₇₈	35
4.3-Estudos de Difusão no Sistema Fe-Ni.....	38
5- CONCLUSÕES.....	55
APÊNDICE A.....	56
APÊNDICE B.....	74
BIBLIOGRAFIA.....	76

1- INTRODUÇÃO

O sistema Fe-Ni é um dos mais estudados até hoje, porém muitas questões em aberto ainda permanecem a respeito desta liga. O seu diagrama de fases ainda está sendo discutido, tendo incorporado muitas fases e transformações. As ligas Fe-Ni, como a Invar, a Elinvar e a Permalloy, apresentam muitos efeitos interessantes que as tornam de grande importância do ponto de vista científico e tecnológico.

Uma das formas de melhor estudar essas ligas é produzi-las na forma de partículas ultra finas, pois estas podem apresentar propriedades muito diferentes das amostras massiças, que a partir de agora trataremos como amostras *bulk*. Existem muitos métodos para produção de ligas na forma de partículas ultrafinas, podendo citar como exemplo a evaporação de metais e a mecano-síntese.

Um método interessante e pouco explorado para produzir amostras na forma de partículas ultra finas é o electroless. O Electroless é amplamente utilizado para o recobrimento de superfícies e consiste da redução de cátions metálicos por um agente redutor em uma solução. A solução consiste do sal do metal a ser reduzido (normalmente dissolvido em meio aquoso), do agente redutor e de outras substâncias para melhor controlar o processo (estabilizadores, complexantes e outros). A reação de redução também é extremamente dependente do pH e da temperatura do banho.

Em nosso laboratório, baseados nos banhos de Electroless, desenvolvemos um método onde co-precipitamos de forma ultra-rápida, em meio aquoso, a liga metálica Fe-Ni sob a forma de partículas ultrafinas (diâmetro de grão da ordem de 10 nm) mantendo a estequiometria da solução. Denominamos este método de precipitação autocatalítica catastrófica. Em nossos banhos (pH=12 e temperatura de 80 °C), utilizamos Hidrazina como agente redutor.

Na primeira parte desta dissertação, a fim de estudarmos as ligas Invar e Permalloy, produzimos amostras $Fe_{65}Ni_{35}$ e $Fe_{22}Ni_{78}$, na forma de partículas ultra finas, pelo método de precipitação auto-catalítica catastrófica. Após, caracterizamos as fases presentes nas duas ligas utilizando como técnica experimental principal a espectroscopia Mössbauer e a difração de raios-X como técnica auxiliar.

Devido ao baixo coeficiente de difusão do níquel no ferro em temperaturas menores que 500 °C, certas fases do sistema Fe-Ni que se formam abaixo de 400 °C, são encontradas apenas em meteoritos (tempo de resfriamento estimado na ordem de milhões de anos). Estas fases são extremamente difíceis de serem sintetizadas em laboratório, sendo evidenciada apenas por métodos não convencionais de preparação e, mesmo assim, não se conseguiu até hoje amostras macroscópicas comparáveis as dos meteoritos.

Nesta dissertação sintetizamos as fases presentes no meteorito Santa Catharina difundindo níquel em ferro nas temperaturas de 300 e 350 °C, partindo de grãos de ferro micrométrico recoberto com uma camada de níquel. Para conseguirmos difusão nestas temperaturas, utilizamos o artifício de oxidar e reduzir ciclicamente as amostras sob tratamento térmico.

No capítulo 2 desta dissertação, apresentamos uma revisão bibliográfica do sistema Fe-Ni, que esta baseada principalmente em artigos recentes, para podermos assim colocar o “estado da arte” sobre o assunto neste capítulo. No capítulo 3, procuramos inicialmente fazer uma breve introdução sobre o método electroless para que haja uma melhor compreensão dos nossos processos de preparação das amostras, os quais são descritos em seguida. Ao final deste capítulo, também citaremos os equipamentos utilizados para a espectroscopia Mössbauer e para a difração de raios-X. No capítulo 4, mostraremos nossos resultados e faremos uma discussão dos mesmos para então, no capítulo 5 apresentar nossas conclusões. Também incluímos um anexo sobre difusão e outro contendo dados cristalográficos que podem ser úteis para uma melhor compreensão desta dissertação.

2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO SISTEMA Fe-Ni

2.1-DIAGRAMA DE FASES

O diagrama de fases do sistema Fe-Ni é complexo e ainda está sendo desenvolvido. Em temperaturas próximas a 500 °C, ele incluiu uma fase cúbica de corpo centrado (bcc-fase α) na região rica em ferro (0-10 % at. Ni); uma fase cúbica de face centrada (fcc-fase γ) em uma larga faixa de composição (100-30 % at. Ni); e uma região onde ambas estão presentes (10-30 % at. Ni).

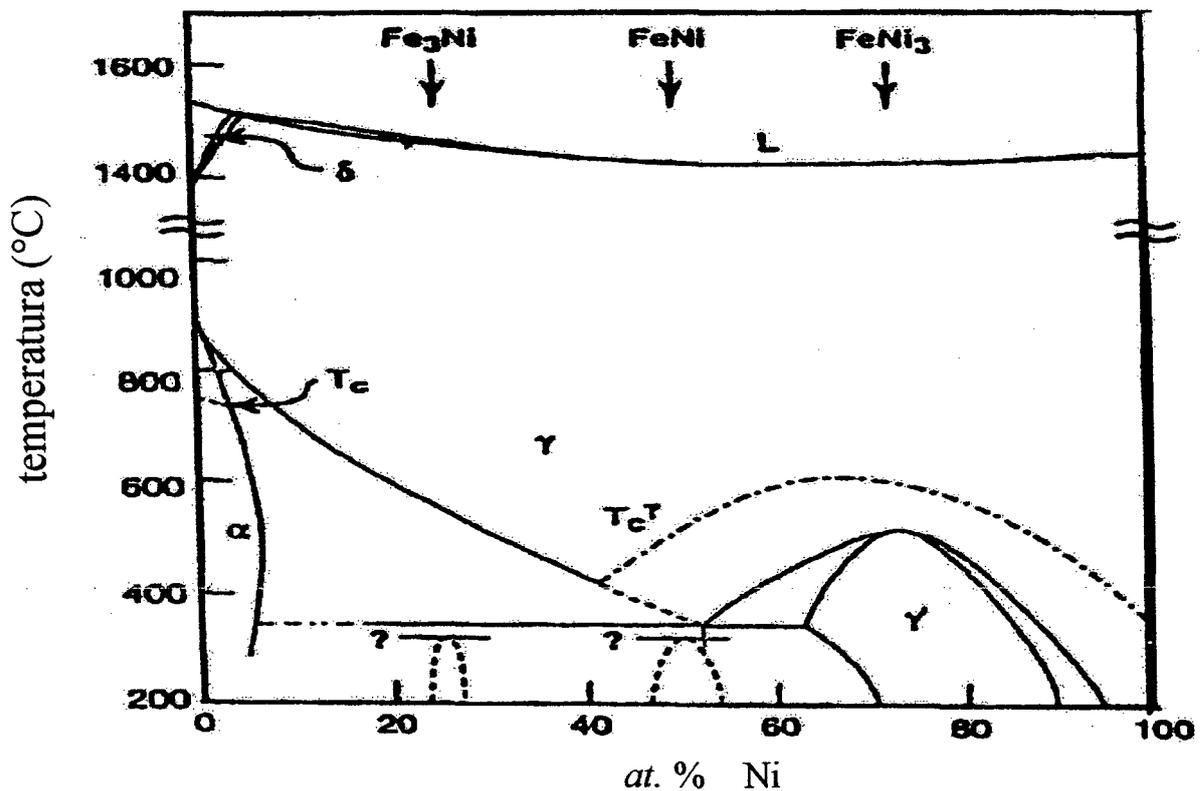


Fig. 2.1 Diagrama proposto por Kubaschewski em 1982 [1].

Todavia, esta visão inicial não revela toda a complexidade deste sistema. Também devem ser incluídas: uma região em torno de 65% at. Fe conhecida como Invar, uma fase fcc de baixo momento (γ_{LS}) e mais três fases fcc quimicamente ordenadas: em 25% at. Fe ($FeNi_3$), 50% at. Fe ($FeNi$) e 75% at. Fe (Fe_3Ni). Em particular, a fase Fe_3Ni nunca foi experimentalmente evidenciada.

Posteriormente, outras modificações foram incorporadas ao diagrama. Goldstein *et al* [2], publicaram em 1996 um novo diagrama que incorpora dados teóricos e experimentais para temperaturas inferiores a 450 °C. Neste novo diagrama encontramos uma reação monotectóide $\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ (onde γ_1 é uma fase fcc austenítica paramagnética, α é uma fase bcc ferrítica e γ_2 é uma fase fcc austenítica ferromagnética) em torno de 400 °C ; uma reação eutectóide $\gamma_2 \rightarrow \alpha + \gamma'$, em cerca de 345 °C; e uma região de imiscibilidade ($\gamma_1 + \gamma_2$) localizada em 49-90% at. Fe a 200 °C, que está associada com uma região spinodal em baixas temperaturas. A região spinodal ($\gamma_1 + \gamma_2$) está localizada a 54-72% at. Fe em 200 °C.

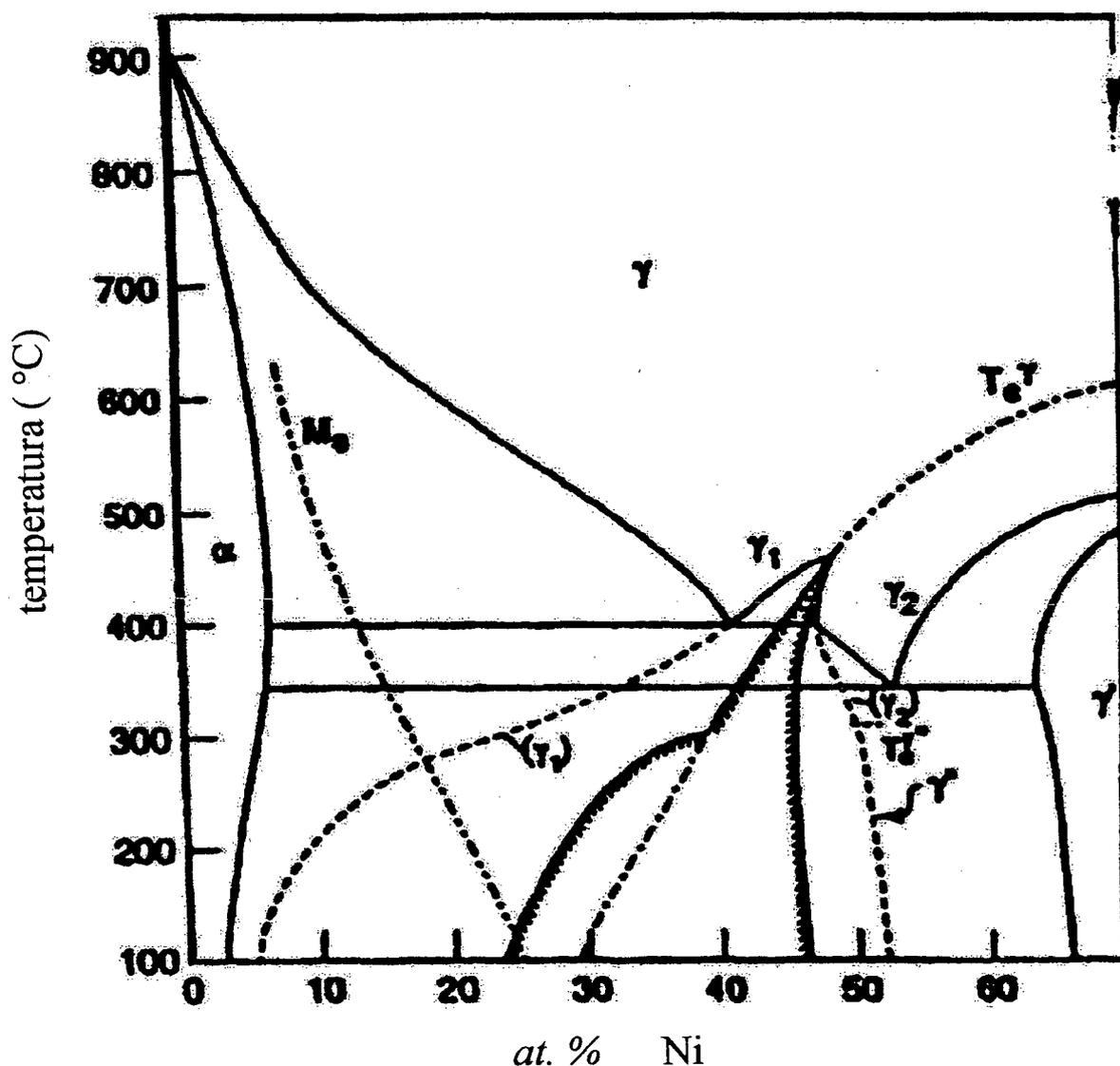


Fig. 2.2 Diagrama proposto por C.W.Yang, D.B. Williams e J.I. Goldstein em 1996 [2].

A reação monotectoide que ocorre em aproximadamente 400 °C é resultado de um ponto tricrítico em 462 °C e 52% at. Fe. O ponto tricrítico está baseado na rápida mudança da temperatura de Curie (T_c) com a variação na quantidade de Ni e a resultante contribuição paramagnética para a energia livre de Gibbs da fase γ . Abaixo da temperatura em que a reação monotectoide ocorre, a região de imiscibilidade é contínua (linhas tracejadas na Fig. 2.2) e está sempre associada com a região spinodal (linhas contínuas na Fig. 2.2). Portanto, fica evidente por este diagrama que existe uma zona estequiométrica, em baixas temperaturas, onde existe uma mistura de fases bcc e fcc. Em altas pressões, encontramos a estabilização de uma fase hexagonal (hcp-fase ϵ) que está intimamente relacionada com a fase fcc de baixo momento magnético (γ_{LS}).

2.2- PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS

2.2.1- Propriedades Estruturais

Inicialmente, devemos salientar que o sistema Fe-Ni apresenta muitas anomalias em suas propriedades físicas nas fases Invar, Elinvar e Permalloy. Estas anomalias estão fortemente relacionadas não somente com a composição, mas também com a forma da amostra. Encontramos grandes diferenças nas propriedades de amostras na forma de partículas ultrafinas ou de filmes finos, quando comparadas com amostras “*bulk*”.

Em relação a partículas ultrafinas, verificamos a existência de vários métodos para a obtenção de amostras. Por serem métodos de produção fora do equilíbrio, as amostras produzidas apresentam interessantes diferenças em suas propriedades. Portanto, forma-se um vínculo entre a história da amostra e suas propriedades físicas.

As primeiras discrepâncias podem ser relacionadas a estrutura da amostra. Por exemplo, Zang *et al* [3] encontraram em amostras *bulk* da liga Fe₉₀Ni₁₀ apenas a fase bcc (α). Porém, na mesma liga, tendo partículas ultrafinas preparadas por evaporação dos metais, ele encontrou uma mistura de fases fcc e bcc. Também se pode verificar divergências na composição da interface entre as regiões $(\alpha + \gamma)/\gamma$.

L. B. Hong e B. Fultz [4], comparando a estrutura de amostras preparadas por mecano-síntese com outros processos, como evaporação térmica e pulverização por feixes de elétrons, concluíram que a fronteira entre estas regiões se desloca na mecano-síntese para composições mais ricas em Ni. Este deslocamento é maior conforme aumenta a intensidade da moagem.

A partir destes dados, fica claro que os limites de solubilidade do Ni no ferro podem ser alterados pelo método de preparação de cada amostra (Fig. 2.3).

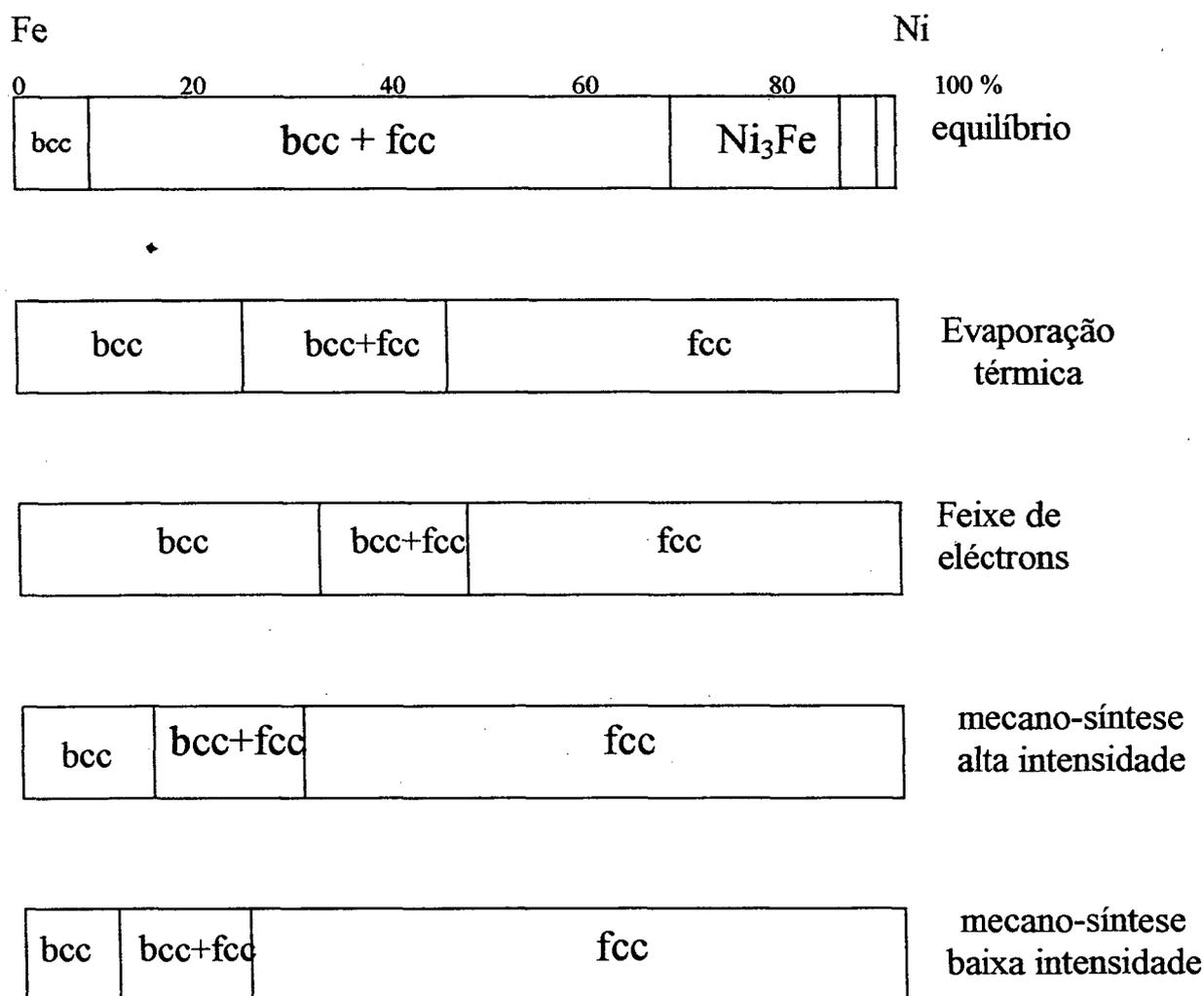


Fig. 2.3 Fronteira de fases para diferentes métodos de preparação de amostras [4].

2.2.2- Propriedades Magnéticas

As propriedades magnéticas também sofrem grandes variações com a forma e a história da amostra.

Novamente, retornamos ao trabalho de Zhang *et al* [3], onde eles compararam a magnetização de saturação para amostras tendo dois tipos de granulometria, obtidas por evaporação de lingotes da liga, com suas respectivas amostras *bulk* (figura 2.4).

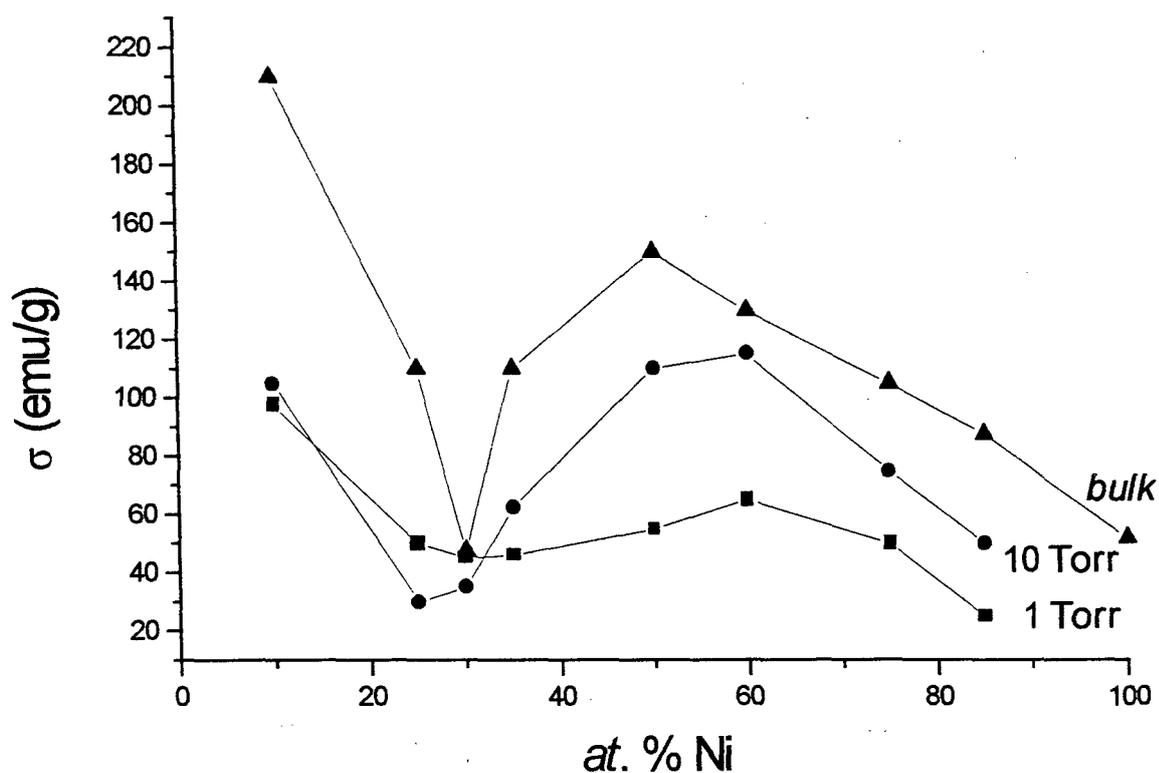


Fig. 2.4 Magnetização de saturação (σ_s) em função da percentagem atômica de Ni para amostras na forma de partículas ultra finas preparadas por evaporação dos metais, em atmosfera de N_2 , à pressão de 1 Torr e 10 Torr, além da amostra *bulk* [3].

Podemos verificar uma acentuada diminuição da magnetização de saturação para todos os casos na região de 20-40% at. Ni. Os autores detectaram que esta queda é acompanhada também pelo campo hiperfino médio e pela coercividade da amostra [3].

M. Pekala *et al* [5] trabalharam correlacionando a estrutura, as propriedades magnéticas e o tamanho de grão em função do tempo e da intensidade da moagem no processo de mecano-síntese para as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$. Em termos

estruturais, eles observaram para a $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, que o Ni difundia no Fe formando uma solução sólida bcc Fe(Ni).

No caso da liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, algumas diferenças foram observadas entre o processo de mecano-síntese em alta e baixa energia. Para alta energia, forma-se uma solução sólida γ (Fe, Ni). Mas nem todo o Fe se encontra nesta solução. Por outro lado, para baixa energia, todo o Fe está na solução sólida γ (Fe, Ni).

As medidas magnéticas revelam uma interação ferromagnética em todas as três ligas. A magnetização aumenta monotonamente com o tempo de moagem (figura 2.5).

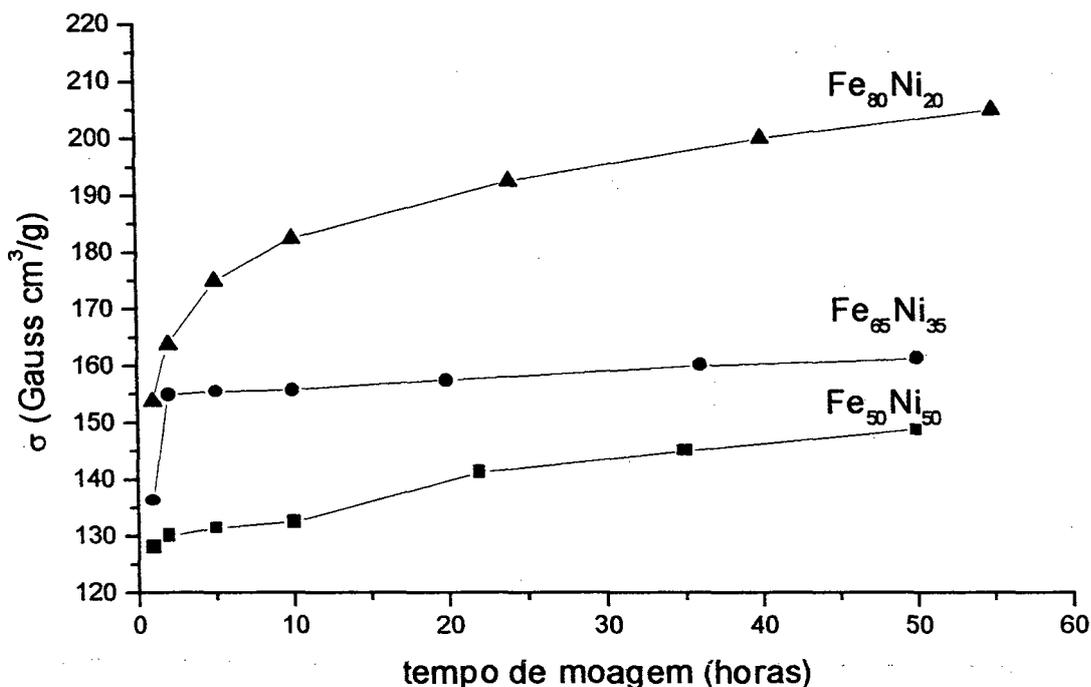


Fig. 2.5 Magnetização de saturação em função do tempo de moagem para as ligas $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ e $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ preparadas por mecano-síntese de alta intensidade [5].

Os autores concluem então, que a diminuição do tamanho de grão resulta no aumento da magnetização de saturação. Isto porque, com cerca de 10 nm cada grão pode ser tratado como um monodomínio magnético [5]. Eles também não observaram fortes desvios da curva de Slater-Pauling na região do fenômeno Invar, onde é esperada uma queda brusca do momento magnético.

Portanto, o tratamento por mecano-síntese muda as propriedades da liga FeNi se comparadas com amostras análogas preparadas por métodos tradicionais.

Estudos realizados usando efeito Kerr, com o objetivo de compreender os fenômenos magnéticos envolvidos nesta liga preparada na forma de filmes finos sobre cobre, mostram que filmes $Ni_{1-x}Fe_x$ em Cu(100) apresentam um sinal ferromagnético em todas as concentrações, totalmente em contraste com amostras *bulk* (ver referência [6] e artigos nela citados). J.W. Freeland *et al* [6], depositaram filmes da liga Fe-Ni sobre Cu (111). Seus resultados mostram a existência de um estado baixo-spin (LS) antiferromagnético em regiões ricas em Fe que aparece no espectro Mössbauer como uma linha central com $IS = -0,12$ mm/s, a qual coexiste com um estado alto-spin (HS) ferromagnético, que aparece no espectro como um sexteto com campo hiperfino de aproximadamente 29 T.

2.3- A REGIÃO DE IMISCIBILIDADE

A chamada região de imiscibilidade, onde estão presentes duas fases γ com composições diferentes ($\gamma_1 + \gamma_2$), já havia sido proposta teoricamente no diagrama de fases elaborado por Chuang [7] e também, baseada agora em investigações experimentais de meteoritos e ligas irradiadas com elétrons, no diagrama de Reuter [8].

Goldstein *et al* [2], no diagrama proposto em 1996, além da região de imiscibilidade, apresentam uma transformação monotectóide em 400 °C ($\gamma_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$), onde, abaixo desta transformação a região é contínua. Esta visão está de acordo com recentes dados experimentais e teóricos, que indicam ainda que a região de imiscibilidade está associada a uma região espinoidal existente em baixas temperaturas causada pela presença de um ponto tricrítico .

Recentemente, a porção de baixas temperaturas do diagrama de fases do sistema Fe-Ni vem sendo explorada experimentalmente de forma intensa. Diversos estudos foram realizados na faixa de composição entre 50-100% at. Fe e em temperaturas abaixo de 450 °C, tendo a região de imiscibilidade sido observada algumas vezes.

Baldokhin *et al* [9], realizando estudos com partículas ultrafinas (diâmetro em torno de 8-50 nm) produzidas por evaporação térmica, obtiveram resultados muito interessantes acerca da região de imiscibilidade e da transformação monotectóide. O espectro Mössbauer da amostra original da liga $Fe_{65}Ni_{35}$ (Fig 2.6 a) mostra a presença de uma fase γ ferromagnética (γ_2) e uma fase α , rica em Fe, também ferromagnética. Eles observam um aumento desta fase α em relação a fase γ_2 no espectro Mössbauer após tratar a 800 °C por

meia hora e terem resfriado rapidamente a amostra (Fig. 2.6 b). Isto pode nos indicar a possibilidade de estar ocorrendo a reação monotectóide (465 °C).

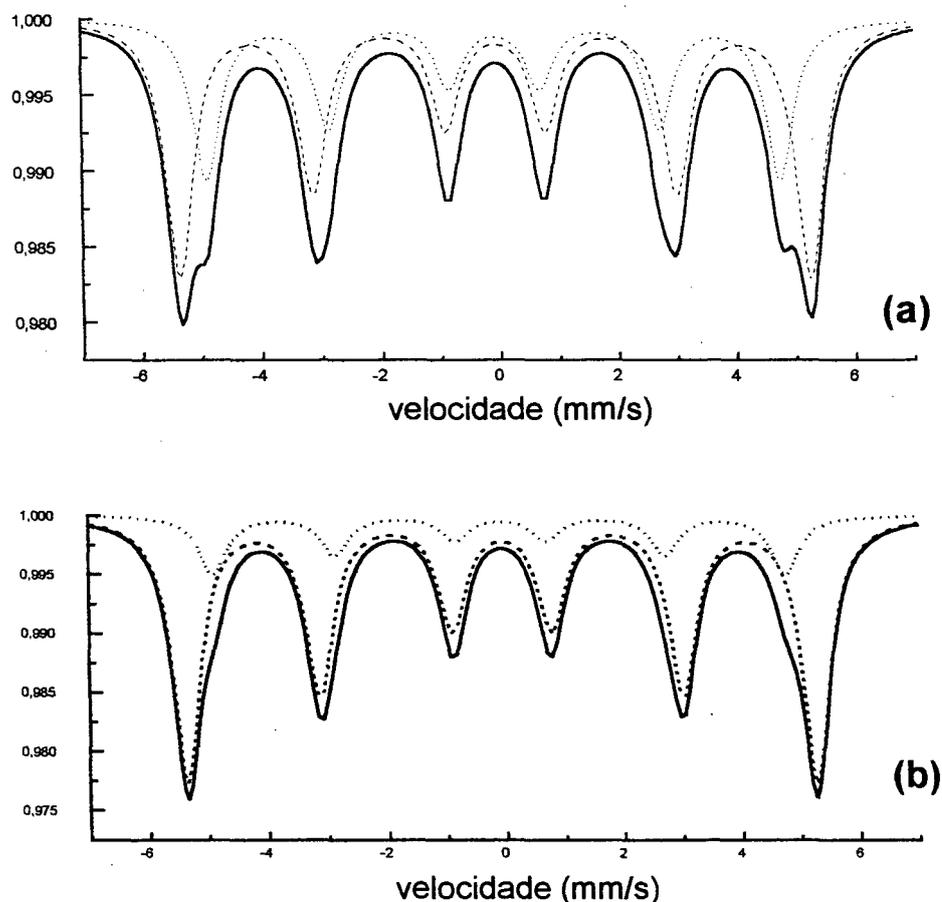


Fig. 2.6 (a) Espectro Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ com diâmetro de 50 nm. (b) Espectro Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ (50nm) após tratamento térmico de 30 minutos a 800 °C seguido de rápido resfriamento [9]. Ambos os espectros foram simulados a partir dos parâmetros dos ajustes fornecidos pelos autores no artigo [9].

Quando eles reduziram o tamanho da partícula para 8 nm, além dos dois sextetos (α e γ_2), também apareceu no espectro Mössbauer (figura 2.7) uma linha central (γ_1). Esta amostra, após sofrer um tratamento a 900 °C por 30 minutos, apresenta um aumento muito grande da linha central (figura 2.7). Nós interpretamos que esta linha central realmente poderia ser a fase γ_1 paramagnética que coexiste com a fase γ_2 ferromagnética, embora os autores não cometem esta questão.

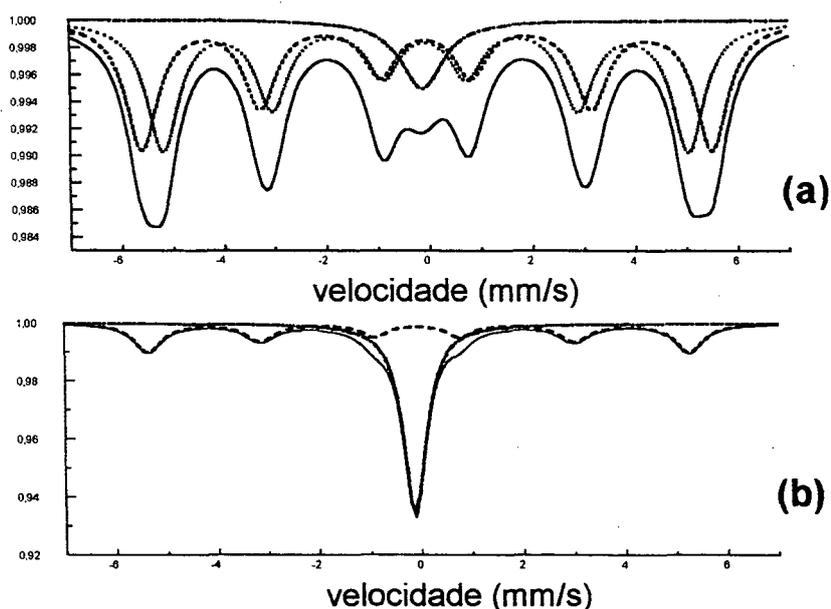


Fig. 2.7 (a) Espectro Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ com diâmetro de 8 nm. (b) Espectro Mössbauer da liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ (8 nm) após tratamento a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos [9]. Ambos os espectros foram simulados a partir dos parâmetros dos ajustes fornecidos pelos autores no artigo [9]

Por outro lado, H. Rechemberg e H. Franco [10], trabalhando com decomposição térmica a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ de oxalatos de Fe e Ni, misturados na composição de $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$, obtiveram um resultado que vai de acordo com o diagrama de fases de Goldstein [2].

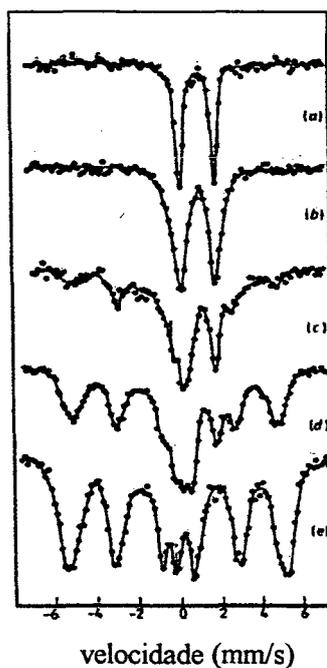


Fig. 2.8 Espectros Mössbauer da amostra $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$ (a) original, (b) após 2 min/ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) 8 min/ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) após 15 min/ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (e) após 30 min/ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10].

Os autores observam de seus resultados (figura 2.8), que conforme ocorre a decomposição dos oxalatos (dubleto) e a conseqüente formação da liga, surge simultaneamente uma linha central (γ_1). Conforme aumenta o tempo de decomposição, surge um sexteto com linhas muito largas característico da liga Fe-Ni fcc desordenada. Após 30 minutos não é mais detectado o dubleto de oxalato, indicando que o espectro se refere somente à liga. Neste, identifica-se apenas o sexteto e a linha central. Nós podemos entender este sexteto largo como sendo uma sobreposição da fase α com a fase γ_2 . Desta forma, acreditamos que Rechemberg e Franco evidenciaram experimentalmente a região de imiscibilidade das duas fases γ .

2.4- O FENÔMENO DE ORDEM-DESORDEM

As ligas $Fe_{1-x}Ni_x$ existem em todas as composições, porém as fases fcc quimicamente ordenadas estão restritas as composições $FeNi_3$, $FeNi$ e Fe_3Ni . A fase Fe_3Ni foi sugerida com bases em cálculos teóricos, porém nunca foi substancialmente evidenciada por experimentos.

Normalmente, acreditamos que o ordenamento magnético não afeta o ordenamento químico. Isto porque facilmente aceitamos a idéia de que a energia de ligação química é muito maior que a energia de interação magnética.

Entretanto, cálculos teóricos de Primeiros Princípios, mostram que para o sistema Fe-Ni, a energia de interação magnética e a diferença de energia de ligação química, na transformação do estado ordenado para o desordenado, podem ser comparáveis.

M. Schröter *et al* [11], calcularam o diagrama das diferenças de energia para o sistema Fe_xNi_{1-x} . Podemos ver (figura 2.9), que para regiões ricas em níquel, a diferença entre as energias das fases fcc e bcc ($E_{fcc} - E_{bcc}$) é comparável a diferença de energia ($E_{NM} - E_{HM}$) entre o estado não-magnético (NM) e o magnético (HM). Também $E_{fcc} - E_{bcc}$ é comparável a diferença de energia entre os estados magnéticos de baixo-momento (LM) e alto-momento (HM).

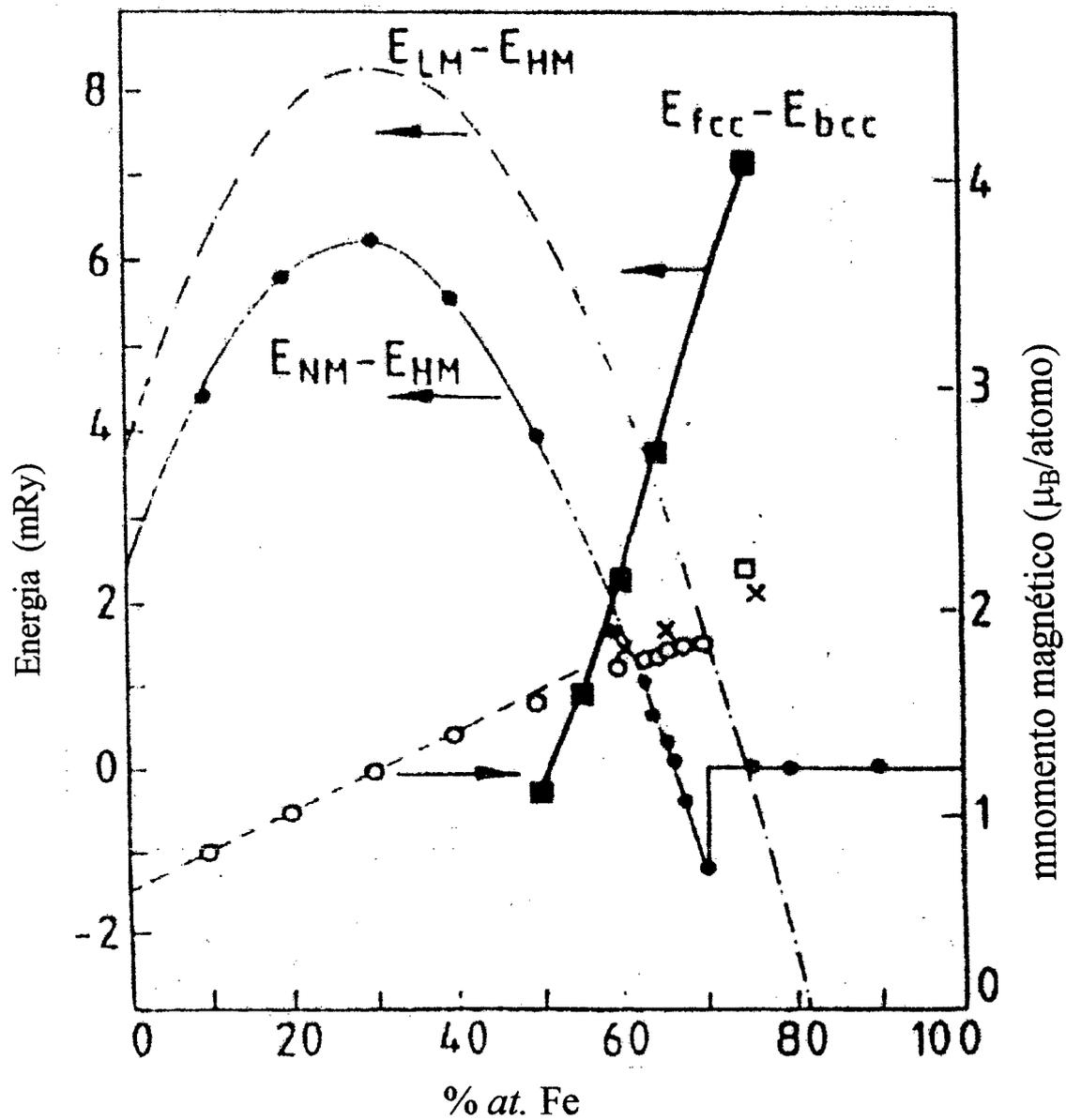


Fig. 2.9 Diagrama de diferenças de energia para o sistema $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ obtido por cálculo de Primeiros Princípios. Os círculos brancos e as cruzes indicam o momento magnético das fases γ e α , respectivamente. Os Círculos pretos indicam a diferença de energia ($E_{NM} - E_{HM}$) entre o estado não-magnético (NM) e o estado magnético (HM). A linha tracejada indica a diferença de energia ($E_{LM} - E_{HM}$) entre o estado magnético de baixo-momento (LM) e o de alto-momento (HM). Os quadrados pretos indicam a diferença de entre as energias das fases fcc e bcc ($E_{fcc} - E_{bcc}$) [11].

Nas ligas FeNi_3 e FeNi (figura 2.10), foi constatado que o grau de ordenamento químico interfere significativamente nas propriedades magnéticas. Porém, conforme evidências experimentais e cálculos teóricos, a interação magnética também apresenta influências sobre o ordenamento químico e este processo de perturbação mútua é complexo.

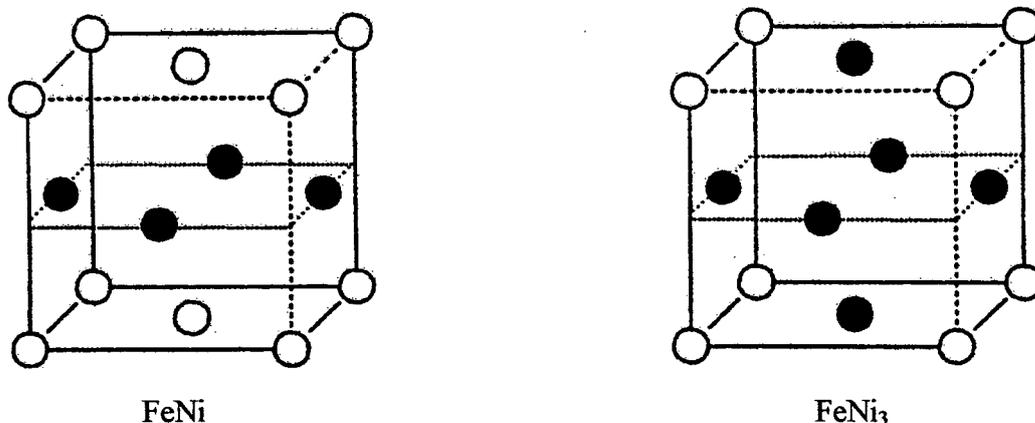


Fig. 2.10 Esquema das células unitárias das ligas FeNi e FeNi_3 ordenadas, onde: • níquel e \circ ferro (Fe_3Ni semelhante a FeNi_3 , porém inverte as posições dos átomos de Fe com os de Ni).

Cálculos pelo método de Monte Carlo realizados por Dang e Rancourt [12] mostraram o quanto a curva de variação do momento magnético por átomo (μ) em função da temperatura se modifica conforme o estado de ordenamento químico da liga. Ligas quimicamente ordenadas possuem temperaturas de Curie (T_c) mais altas. Contudo, também, a soma das interações química e magnética mantém o ordenamento químico de curto alcance mesmo após a temperatura de transição ordem-desordem.

A liga FeNi_3 possui temperatura de transição de ordem-desordem igual a 780 K [12] e temperatura de Curie (T_c) igual a 850 K para a fase desordenada quimicamente e 940 K para a fase ordenada [12]. Esta liga foi primeiro estudada por Leech e Sykes [14], usando difração de raios-X, que mostrou uma superestrutura $L1_2$.

A liga FeNi ordenada, até onde nós sabemos, não pode ser obtida por simples tratamento térmico. Métodos que permitam o aumento da taxa de difusão, como irradiação com partículas, tem sido propostos para formar esta liga. A maior parte do que conhecemos sobre ela vem de estudos com amostras meteoríticas. Sua temperatura de transição de ordem-desordem é de 593 K [15]. Possui T_c igual a 785 K para a fase desordenada e 840 K para a ordenada. Possui superestrutura $L1_0$. Pode ser identificada por espectroscopia

Mössbauer devido a seu característico sexteto assimétrico. Esta assimetria provém de um desdobramento quadrupolar originado de uma pequena distorção tetragonal da estrutura fcc.

A fase Fe_3Ni é um caso especial neste diagrama. Os cálculos por Monte Carlo já indicam um comportamento diferente das outras duas ligas [12]. Podemos enumerar três razões para considerá-la especial. O primeiro é que nunca foi detectada experimentalmente. O segundo, é que nesta composição, o estado $\gamma\text{-HS}$ para o Fe pode ser termodinamicamente mais estável que o $\gamma\text{-LS}$. Por fim, o terceiro e mais drástico, é que muitos cálculos indicam que é energeticamente mais favorável para o sistema uma segregação de fases do que o ordenamento químico.

2.5- O FENÔMENO INVAR

As ligas Invar, que estão localizadas próximas à região de composição $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, possuem coeficiente de expansão térmica praticamente zero a temperatura ambiente. Muitas outras propriedades e parâmetros destas ligas apresentam anomalias, tais como o parâmetro de rede, a resistividade elétrica e a magnetização. Muitos efeitos interessantes destas ligas estão ligados a propriedades que envolvem o magnetismo e o volume, como por exemplo, na diminuição da magnetização forçada pela aplicação de pressão.

Muitas dessas anomalias podem estar ligadas a um delicado balanço da distribuição de carga entre orbitais d com caracter fortemente antiligante e não-ligante. As anomalias associadas a temperatura podem ser explicadas com base em uma transição de muitos elétrons de um estado fortemente anti-ligante próximo ao nível de Fermi (E_f) para um orbital não-ligante logo acima de E_f com o aumento da temperatura. A rápida queda vista na magnetização pode reduzir a pressão magnética. Esta redução da pressão interna pode compensar a usual expansão térmica da rede, resultando em uma expansão térmica negativa [11].

Estudos teóricos para obter informações sobre as ligas Invar foram baseados em modelos locais e macroscópicos, o que permitiu alcançar explicações para muitos efeitos observados nas liga Fe-Ni fcc. Talvez o modelo mais utilizado seja o de dois estados magnéticos proposto por Weiss para o Fe [16]. Este modelo está de acordo com muitas evidências experimentais e resultados teóricos.

Essencialmente, o modelo de Weiss prediz uma instabilidade do momento magnético no Fe (μ_{Fe}). Com a diminuição do volume, o momento magnético passa de um estado ferromagnético de HS ($2,8 \mu_B$) para um estado de LS ($0,5 \mu_B$). A consequência desta instabilidade é a coexistência dos estados HS e LS em um intervalo muito pequeno do parâmetro de rede ($3,570 \text{ \AA} \leq a \leq 3,657 \text{ \AA}$).

A Espectroscopia Mössbauer (EM) é uma ferramenta importante para a compreensão do fenômeno Invar porque pode proporcionar uma visão pontual dos estados magnéticos. O colapso do momento magnético é acompanhado pela magnetização. Portanto, também deve ocorrer uma queda no campo hiperfino medido por EM (ver figura 4.11). Diversos estudos com EM foram realizados em meteoritos e levaram a importantes conclusões tanto sobre o fenômeno Invar, como sobre a coexistência das fases γ .

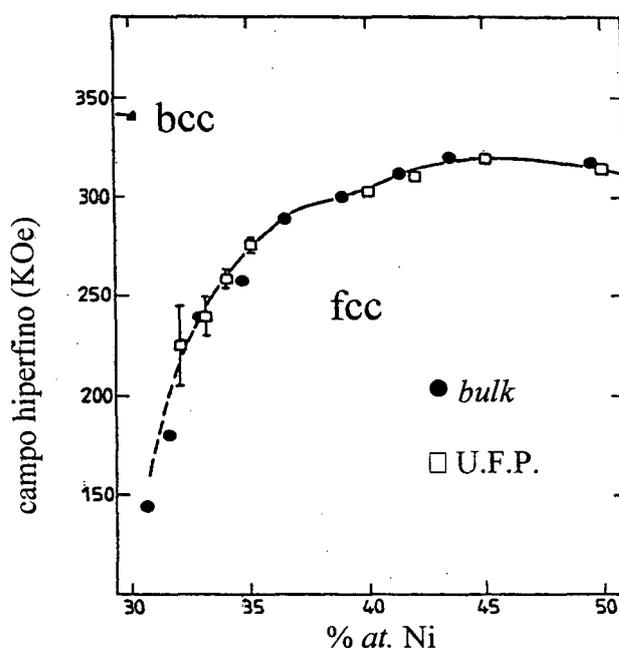


Fig. 4.11 Variação do campo hiperfino com a composição da liga [10].

2.6- ESTUDOS MÖSSBAUER SOBRE METEORITOS E LIGAS INVAR

Abaixo de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, o processo de difusão em condições normais no sistema Fe-Ni é extremamente lento, o que dificulta a produção destas ligas em laboratório nestas temperaturas.

As amostras meteoríticas apresentam uma única e complexa microestrutura que as diferenciam de todas aquelas produzidas em laboratório. Isto ocorre devido ao longo tempo

de resfriamento dos meteoritos (milhões de anos), tornando possível a difusão de níquel no ferro a baixas temperaturas, o que faz com que sua microestrutura seja dominada por uma série de transformações complexas que ocorrem a baixas temperaturas (menores que 400 °C). Assim, sua estrutura não pode ser completamente duplicada em laboratório.

Na questão Invar, o meteorito Santa Catharina (Fe-65%) tem grande importância. Alguns pesquisadores se destacam em seu estudo, como J. Danon, Knudsen e R. Scorzelli. Este meteorito possui um espectro Mössbauer muito particular e, através deste, obteve-se a primeira evidência conclusiva da existência da coexistência de fases γ -Fe-Ni.

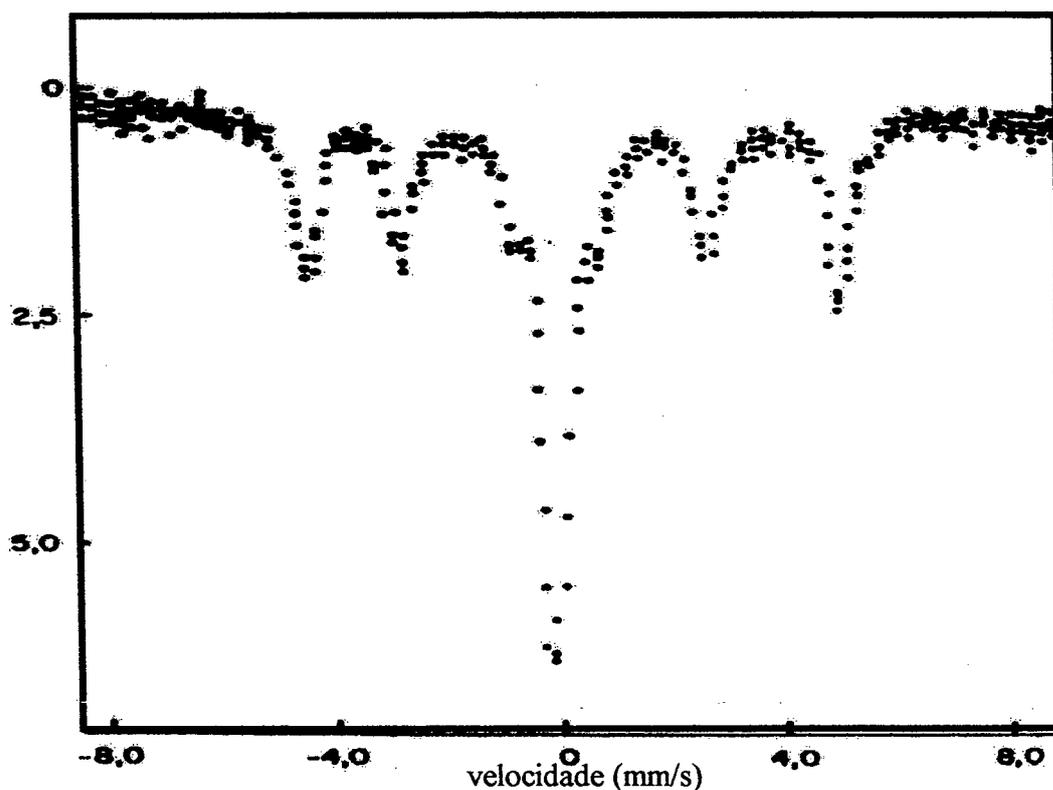


Fig. 2.12 Espectro Mössbauer do meteorito Santa Catharina [18].

Conforme podemos ver na figura 2.12, seu espectro é composto por um sexteto largo assimétrico (que no ajuste é decomposto em dois sextetos) e uma linha central. Estas fases presentes foram associadas a uma fase γ ferromagnética ordenada $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ (tetrataenita), uma fase ferromagnética desordenada e uma fase γ não magnética (linha central) pronunciada. Esta linha possui parâmetros (tabela 2.1) que são iguais aos da linha central presente no trabalho de H. Rechemberg e H. Franco [10], assim como no de Baldokhin *et al* [9]. D. Rancourt e R. Scorzelli [19] acreditam que, esta última, seja uma fase de equilíbrio do sistema Fe-Ni. Eles propõem que a nova fase seja uma γ -Fe-Ni de baixo

momento (γ_{LS}) com composição próxima a 25% Ni. Segundo os autores, esta fase estaria microestruturalmente associada intrinsecamente com a tetrataenita e por isso foi denominada antitaenita. No meteorito houve, segundo eles, um intercrescimento entre a γ_{LS} e a tetrataenita, mas esta interpretação tem sido contestada e carece de reprodutibilidade por outros grupos.

Tabela 2.1 Parâmetros Mössbauer do meteorito Santa Catharina [18].

Sítio cristalino	IS (mm/s)	QS (mm/s)	WID (mm/s)	BHF (Tesla)	Area (%)
Fase ordenada	-0,06*	0,18	0,43	29,0	50,23
Fase desordenada	-0,03*	-	0,71	30,5	12,03
Linha central	-0,19*	-	0,52	-	37,73

* IS em relação a fonte.

Com o intuito de obter uma via de estudo do efeito Invar em sistemas produzidos em laboratório muita trabalhos tem sido desenvolvidos sobre o sistema Fe-Ni na forma de partículas ultrafinas e ligas irradiados. Rechemberg, Chaberoud, Baldochin, Goldstein, Zhang, Chadwick, Abd-Elmeguid, Rancourt e Scorzelli surgem como importantes referências, a serem somadas com inúmeras outras, nos estudos sobre as ligas Invar. Apesar de todos os esforços ainda é extremamente difícil a obtenção em laboratório de sistemas semelhantes aos meteoritos.

Todavia, em trabalho prévio realizados em nosso laboratório [20], conseguimos um espectro de uma amostra formada por redução química ultra-rápida na forma de partícula ultrafina, que após um tratamento térmico apresentou um espectro Mössbauer semelhante ao do meteorito Santa Catharina e que também foi analisado em dois sextetos (fases HS ordenada e desordenada) e uma linha central associada à fase γ LS.

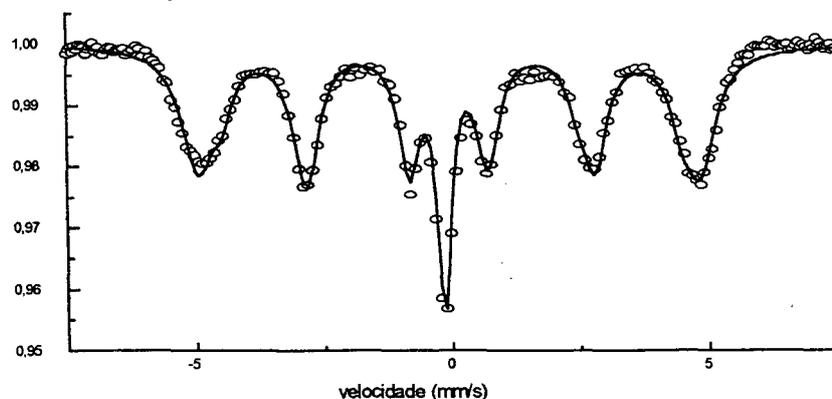


Fig. 2.13 Espectro Mössbauer da amostra $Fe_{50}Ni_{50}$ na forma de partícula ultrafina, que passou por tratamento de 3 horas a 465 °C, com processos de oxidação e redução [20].

2.7- DIFUSÃO NO SISTEMA FE-NI

O sistema Fe-Ni apresenta um coeficiente de difusão de $1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ em $600 \text{ }^\circ\text{C}$, o qual diminui rapidamente com a queda da temperatura; de fato, o seu valor será de $1 \times 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$ em $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e de apenas $1 \times 10^{-31} \text{ m}^2/\text{s}$ em $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [21]. Isto significa que, de acordo com a equação A.22 (ver apêndice A), na temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ seria necessário esperar 10.000 anos para ocorrer um único salto atômico. Logo seria impossível observar a difusão para este sistema na temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ em escala de tempo de laboratório.

No caso dos meteoritos, o período de resfriamento durou milhões de anos, permitindo a formação a baixas temperaturas de uma microestrutura que não pode ser sintetizada em laboratório devido às pequenas taxas de difusão. Para conseguirmos incrementar o processo de difusão, a fim de estudar transformações de fase que ocorrem em baixas temperaturas, é preciso preparar amostras por métodos não convencionais.

O método de mecano-síntese, além de introduzir grande quantidade de defeitos na rede, também produz amostras na forma de partículas ultrafinas. Experimentos realizados por R. Scorzelli [21] indicam que realmente é possível sintetizar as fases do meteorito Santa Catharina em amostras preparadas por este método, embora em percentagens mínimas.

A irradiação com feixes de elétrons, ou íons de altas energias, também têm sido usada para provocar o engrandecimento local de difusão em metais. Foi por este método que se advoga ter conseguido replicar (ainda que de forma não extensiva) as fases do sistema Fe-Ni que foram observadas no meteorito Santa Catharina [10] e [22].

Na seção anterior, comentamos que R. Bolsoni *et al* [20], também observaram essas fases realizando um tratamento térmico especial em amostras na forma de partículas finas (diâmetro 10 nm). O processo consistia em provocar breve oxidação, seguido de uma redução completa. Com isso forma-se uma fina camada de óxido mista de Fe e Ni, que em seguida é rapidamente reduzida, com precipitação de uma nova fase FeNi mantendo entretanto a estequiometria original. O processo foi repetido várias vezes para se obter uma fração observável de amostra. Ou seja, acreditamos que a formação de óxido provocou o aumento da difusão em baixas temperaturas.

3- MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1- REDUÇÃO POR ELECTROLESS

Para obtermos amostras das ligas $Fe_{65}Ni_{35}$ e $Fe_{22}Ni_{78}$ na forma de partículas ultrafinas, assim como camadas de níquel sobre grãos de ferro, nós recorremos ao processo de electroless ou redução autocatalítica. Dentre os métodos disponíveis, escolhemos este por três motivos principais:

- a- por ter sido pouco explorado na preparação de ligas na forma de partículas ultrafinas;
- b- por ser simples, rápido e limpo (amostras não apresentam contaminação);
- c- e por ser barato, utilizando poucos reagentes.

3.1.1- Deposição de Filmes Por Electroless (Alguns Resultados da Literatura)

A deposição, sem utilização de potencial externo (electroless), de metais e ligas tem uma significativa importância prática para certos setores industriais, especialmente na aplicação de novas tecnologias em materiais para eletrônica, equipamentos médicos, etc.

Os mecanismos eletroquímicos que estão por trás do processo de electroless são as simultâneas deposições catódicas do metal e a oxidação anódica do redutor. As condições eletroquímicas para que o processo seja possível são: primeiro, que o potencial de oxidação do redutor seja menor do que o potencial de deposição do metal e, segundo, que o metal deve ter razoável atividade catalítica com o substrato para que a oxidação anódica ocorra. Além do potencial de redução do agente redutor, o pH e a temperatura também têm influência crucial sobre o processo. Então, uma vez escolhido o agente redutor que se adapta melhor à deposição de um determinado metal, devemos estabelecer a variação da taxa de deposição com o pH e com a temperatura. Dependendo do objetivo, outros elementos podem ser adicionados ao banho, tais como agentes complexantes, estabilizadores, desagregadores, protetores e aceleradores.

As soluções para a deposição de metais e ligas normalmente utilizam como agente redutor hipofosfito e borohidretos. Todavia, o uso destes agentes leva há incorporação de fósforo, ou boro, nos depósitos com níveis de contaminação da ordem de 3-10% *at*.

A. F. Schmeckenbecher [23], em 1966, foi o primeiro pesquisador a estudar a deposição de ligas Fe-Ni por electroless. Seu trabalho é extremamente útil para demonstrar a metodologia a ser seguida neste tipo de processo.

Primeiro, Schmeckenbecher determinou a variação da taxa de deposição de níquel com o pH em uma temperatura fixa de 45° C. Seu banho continha 28 milimol de dimetilamino borano (redutor), 56 milimol de sulfato de níquel (NiSO₄) e amônia (ajuste do pH), dissolvidos em 500 ml de água. Conforme podemos ver na figura 3.1, a deposição atinge um máximo em pH=10.

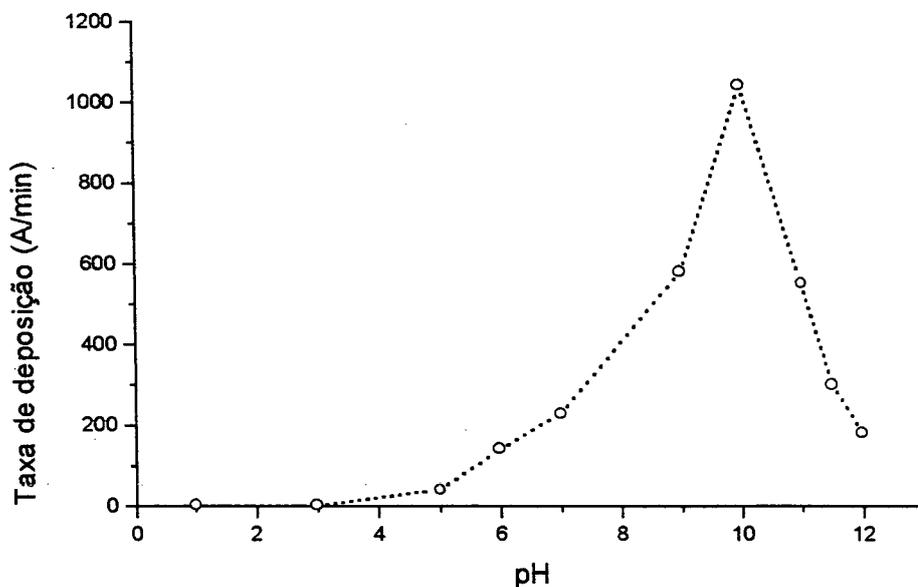


Fig. 3.1- Taxa de deposição de níquel em função do pH. A temperatura do banho é de 45 ° C [24].

Em seguida, Schmeckenbecher realizou um levantamento semelhante para a variação da taxa de deposição com a temperatura para 2 valores fixos de pH (Fig. 3.2). Podemos notar que a taxa cresce exponencialmente com a temperatura.

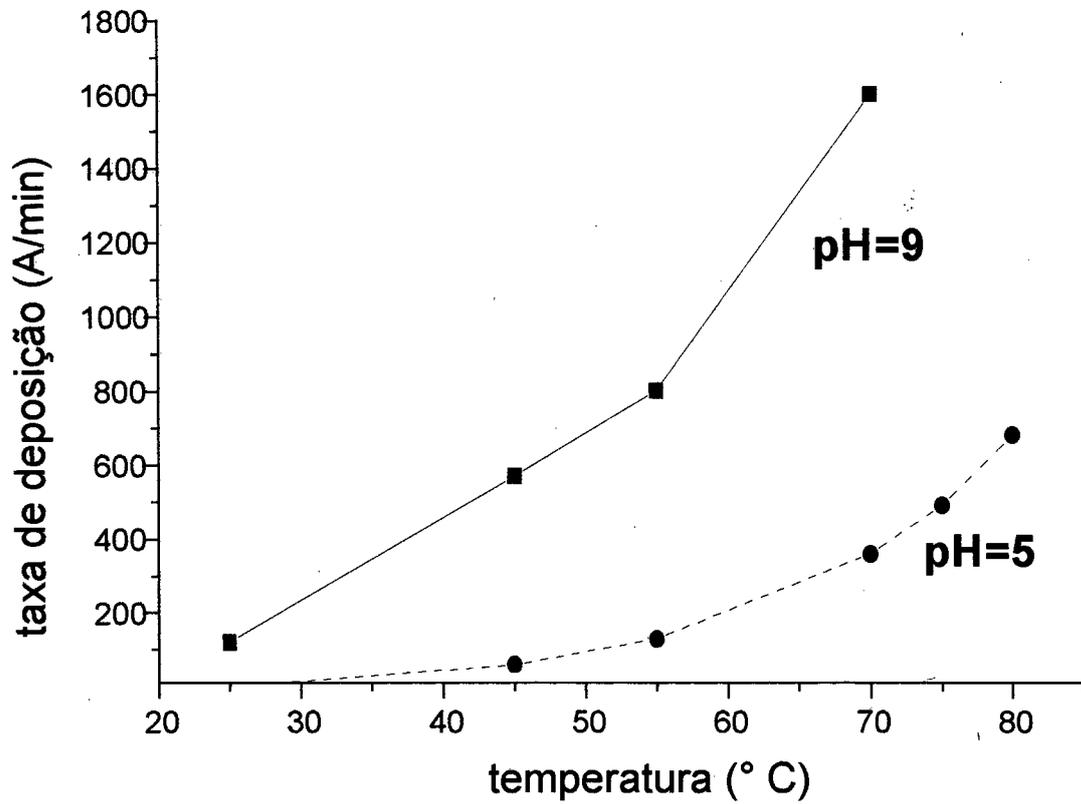


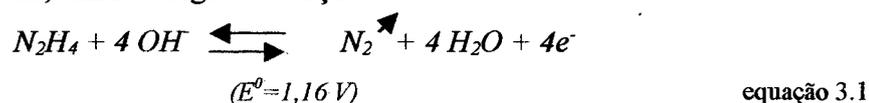
Fig. 3.2 Taxa de deposição de níquel em função da temperatura para dois valores de pH (pH=9 e pH=5) [24].

Com base nestes dados, o autor pode trabalhar com as condições de maximização do processo de redução e deposição por electroless dos metais.

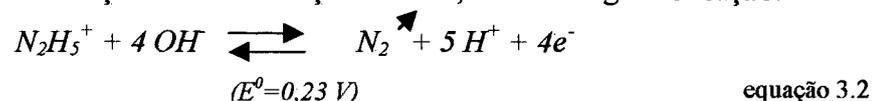
3.1.2- Utilização de Hidrazina como Agente Redutor

A Hidrazina (N_2H_4) é um poderoso redutor de íons metálicos, principalmente em meios alcalinos. Só recentemente ela vem sendo utilizada nos processo de redução por electroless, possivelmente por causa do seu alto preço e de sua toxidez. Mas ela apresenta a vantagem de que os depósitos formados possuem nível muito baixo de contaminação. De fato, Djókić [25] consegue precipitados de cobalto com pureza melhor do que 99%.

A Hidrazina pode reduzir íons metálicos tanto em soluções ácidas quanto básicas. Para as soluções alcalinas, temos a seguinte reação:



onde E^0 é o potencial de redução. Para as soluções ácidas, temos a seguinte reação:



onde, novamente, E^0 é o potencial de redução (na escala do hidrogênio).

O fato de a Energia Livre de Gibbs (ΔG^0) para as reações 3.1 e 3.2 serem $-447,76$ kJ/mol e $-88,78$ kJ/mol, respectivamente, evidencia que a hidrazina é mais forte redutor em condições alcalinas[26].

Y. S. Chang e I. J. Hsieh [27] depositaram a liga $Fe_{88}Ni_{12}$ em Silício utilizando hidrazina como redutor. A tabela 3.1 mostra a composição do banho que os autores usaram:

Tabela 3.1 Banho utilizado para a deposição da liga $Fe_{88}Ni_{12}$ sobre silício[27].

Agente Químico	Concentração (meio aquoso)
Cloreto de ferro ($FeCl_2$)	36 milimol/l
Cloreto de níquel ($NiCl_2$)	18 milimol/l
Hidrazina (redutor)	1,2 mol/l
Tartarato de Sódio Potássio (complexante)	0,4 mol/l
Glicina (complexante)	1,2 mol/l
pH (ajustado com NaOH)	12
Temperatura	80° C

Apesar dos autores obterem sucesso na deposição da liga, ocorreu um fato indesejável. A liga depositada continha 88% *at.* Fe, não mantendo a composição original do banho, que era de 65% *at.* Fe. Nós interpretamos este fato como devido à diferença de estabilidade dos complexos de níquel e ferro formados.

3.2- PREPARAÇÃO DAS LIGAS Fe-Ni POR REDUÇÃO AUTOCATALÍTICA CATASTRÓFICA.

Em um trabalho recente realizado em nosso laboratório [20], produzimos a liga Fe₅₀Ni₅₀, na forma de partículas ultra finas, utilizando o processo de precipitação autocatalítica catastrófica dos íons Fe⁺² e Ni⁺². Para isto, utilizamos o princípio básico da deposição por electroless e a Hidrazina como agente redutor.

Tabela 3.2 Banho utilizado para a redução da liga Fe₅₀Ni₅₀ na forma de partículas ultra finas [20].

Agente Químico	Solução (em 5 ml de água)
Cloreto de ferro (FeCl ₂)	0,0082 moles
Cloreto de níquel (NiCl ₂)	0,0082 moles
Hidrazina hidratado (redutor)	2,5 ml
pH (ajustado com NaOH)	14
Temperatura	80° C

A forma com que foi preparado este banho, não permitindo a reação concorrente de formação dos hidróxidos metálicos (que por serem gelatinosos iriam retardar a velocidade das reações de redução), juntamente com a não utilização de complexantes, é que o diferencia dos apresentados na literatura. A ausência de complexantes e a não formação dos hidróxidos aumentou a viscosidade e a mobilidade das espécies, permitindo uma redução ultra-rápida dos cátions metálicos, de tal maneira que a estequiometria da liga precipitada reproduz a proporção das concentrações dos cátions na solução. Testes químicos no líquido filtrante mostraram a ausência tanto de cátions de Ni²⁺ quanto de Fe²⁺. Isto indica que o processo de redução foi total. De fato, análises químicas das ligas precipitadas, feitas tanto por micro-sonda eletrônica de energia dispersiva (EDS) quanto por absorção atômica, confirmaram a estequiometria da solução.

Estamos denominando este processo, onde ocorre a precipitação extremamente rápida de uma liga metálica, sob forma partículas ultrafinas (diâmetro de grão da ordem de 10 nm), mantendo a estequiometria da solução, de precipitação autocatalítica catastrófica.

Baseamos nossos banhos para prepara as ligas $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ e $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ na forma de partículas ultrafinas no utilizado por R. Bolsoni *et al* [20] para a liga $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$.

Liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$

Reagentes:

- 1-) Cloreto de ferro - $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*);
- 2-) Cloreto de níquel - $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*);
- 3-) Hidróxido de Sódio - NaOH (*Reagen*) em solução aquosa (20%);
- 4-) Hidrazina Hidrato - $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*).

Procedimento:

- 1-) Dissolvemos 1,137 g (0,0057 moles) de cloreto de ferro e 0,731 g (0,0030 moles) de cloreto de níquel em 10 ml de água destilada e deionizada.
- 2-) Termalizamos a solução a 80°C sob agitação magnética.
- 3-) Adicionamos 2,5 ml de Hidrazina em 5 ml de Hidróxido de Sódio (20%).
- 4-) Misturamos a solução que continha Hidrazina e o Hidróxido de Sódio á solução que continha os sais. (permaneceu a agitação magnética).
- 5-) Medimos o pH em 12.

Liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$

Reagentes:

- 1-) Cloreto de ferro - $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*);
- 2-) Cloreto de níquel - $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*);
- 3-) Hidróxido de Sódio - NaOH (*Reagen*) em solução aquosa (20%);
- 4-) Hidrazina Hidrato - $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*).

Procedimento:

- 1-) Dissolvemos 0,368 g (0,0018 moles) de cloreto de ferro e 1,556 g (0,0065 moles) de cloreto de níquel em 5 ml de água destilada e deionizada.
- 2-) Ternalizamos a solução a 70° C sob agitação magnética.
- 3-) Adicionamos 2,5 ml de Hidrazina em 3 ml de Hidróxido de Sódio (20%).
- 4-) Misturamos a solução que continha Hidrazina e o Hidróxido de Sódio à solução que continha os sais. (permaneceu a agitação magnética).
- 5-) Medimos o pH em 13.

O processo de formação das duas ligas foi muito parecido: ao misturarmos o redutor, a solução se tornava imediatamente escura com uma surpreendente evolução de gases (como prevê a equação 3.1). Após dois ou três segundos, o processo chegava ao seu término, com a diminuição da evolução de gases e a precipitação da liga. O precipitado foi imediatamente filtrado, lavado com água destilada até o pH neutro, lavado novamente com acetona para ajudar na secagem e posto logo após para secar em dessecador sob vácuo. Após uma noite em dessecador, o precipitado se mostrava coalescido em torrões, os quais depois de masserados em acetona, irão se apresentar como um pó muito fino e solto, de coloração cinza.

3.3- RECOBRIMENTO DE GRÃOS MICROMÉTRICOS DE Fe COM Ni POR ELECTROLESS

Para os estudos sobre difusão no sistema Fe-Ni, recorreremos à deposição por electroless para recobrir grãos de ferro micrométricos (comercial) com uma fina camada de níquel nanométrico; ou seja, iremos formar um grão compósito formado por um núcleo central de ferro metálico, envolto por uma camada de níquel (a estequiometria do grão compósito é de $Fe_{50}Ni_{50}$). Estudos realizados com multicamadas de ferro-níquel [6] indicam que é o níquel que se difunde no ferro. Como o níquel é depositado na forma nanométrica (granulometria da ordem de 10 nm), nós acreditamos que a sua difusão para o núcleo de ferro seja facilitada.

Banho

Reagentes:

- 1-) Ferro metálico (99,8 %) em grãos com diâmetro < 2 μm ;
- 2-) Cloreto de níquel - $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*);
- 3-) Hidróxido de Sódio - NaOH (*Reagen*) em solução aquosa (20%);
- 4-) Hidrazina Hidrato - $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*Merck*).

Procedimento:

- 1-) Dissolvemos 0,250 g (0,0045 moles) ferro micrométrico e 1,069 g (0,0045 moles) de cloreto de níquel em 60 ml de água destilada e deionizada.
- 2-) Ternalizamos a solução a 70° C sob agitação mecânica.
- 3-) Adicionamos 2,0 ml de Hidrazina em 6 ml de Hidróxido de Sódio (20%).
- 4-) Misturamos a solução que continha Hidrazina e o Hidróxido de Sódio à solução que continha o ferro e o sal de níquel. (permaneceu a agitação mecânica).
- 5-) Medimos o pH em 12.

A reação agora foi bem mais lenta se comparada a precipitação autocatalítica catastrófica. A evolução de gases de início foi fraca (aparentando necessitar de um tempo de incubação), posteriormente ela foi se intensificando, para então, decair novamente. Este processo levou aproximadamente dez minutos. Logo após, o decantado foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. Lavamos novamente com etanol e acetona. Por fim, colocamos em um dessecador para a secagem sob vácuo. Testes químicos do líquido filtrante mostraram a ausência de cátions de níquel, indicando que todo o níquel foi reduzido. Como a absorção Mössbauer da amostra diminui apenas de um fator três em relação ao pó de ferro, acreditamos que apenas uma parte do níquel se depositou no contorno de grão do ferro, devendo o restante estar segregado. Fotos SEM, embora com baixa resolução, indicam a presença de grãos micrométricos em uma matriz de níquel na forma nanométrica. Análise por EDS do grão indica que realmente eles são compostos de

ferro e níquel (grão composto). Testes paralelos mostraram que usando o mesmo banho, apenas complexando o níquel com tartarato de sódio, é possível depositar níquel metálico em uma placa de ferro. Ou seja, a superfície de ferro é catalítica para a deposição de níquel.

3.4- TRATAMENTOS TÉRMICOS

O equipamento para aquecimento que utilizamos nos tratamentos térmicos, consiste de um forno tubular de alumina, com diâmetro de 6 cm e comprimento de 50 cm, onde foi enrolada uma resistência de níquel-cromo AGW 19, sendo o isolamento feito com material refratário “Ciporex”. A temperatura do forno é variada conforme modificamos a tensão sobre a resistência e a estabilidade térmica é atingida por equilíbrio térmico e fica em $\pm 2^\circ \text{C}$.

Os gases que utilizamos em todos os tratamentos térmicos foram: o argônio-Ar 2.1 White Martins e o hidrogênio- H_2 2.0, ambos fornecidos pela empresa White Martins.

Para os tratamentos em fluxo contínuo de hidrogênio utilizamos um reator de vidro onde passava o fluxo do gás e um Erlenmeyer contendo H_2SO_4 que servia como armadilha para o oxigênio.

Para os tratamentos em tubos selados, adotamos o procedimento de lavarmos um tubo de ensaio dez vezes com argônio, enchê-lo com hidrogênio, diminuir a sua pressão através de um vácuo fraco e, por fim, selá-lo com um maçarico.

3.5- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Utilizamos um difratômetro de raios-X marca PHILIPS modelo X'PERT na geometria θ - 2θ para determinar as fases presentes e o tamanho médio de cristalito nas amostras. Utilizamos a radiação do cobre filtrada com níquel e monocromatizada com um monocromador de grafite de forma a termos apenas a radiação $K_{\alpha 1}$ de Cobre com $\lambda_1=1,54060 \text{ \AA}$. As difrações foram feitas em temperatura e pressão ambiente. A análise e identificação das fases foram realizadas utilizando o software Pc-Identify.

A largura do pico da difração de raios-X aumenta conforme diminui o tamanho de cristalito. Para obtermos o tamanho de cristalito a partir da largura do pico de difração de raios-X, podemos utilizar a fórmula de Scherrer [28]. Ela deve ser utilizada para sistemas cristalinos com tamanho de cristalito menor que 50 nm. Além disso, esses devem ter simetria esférica (como esperamos para as nossas amostras). A fórmula de Scherrer pode ser vista na equação 3.3:

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad \text{Equação 3.3}$$

onde L é o diâmetro médio do cristalito, λ é o comprimento de onda, B é a largura em radianos do pico a meia altura e θ é o semi-ângulo de difração.

3-6- ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Utilizamos um espectrômetro Mössbauer de aceleração constante (Wissel) na geometria de transmissão, o qual utiliza um multicanal (EG&G Ortec - MCS), e um detector proporcional a gás. Os espectros Mössbauer foram medidos à temperatura ambiente (295 K) e em nitrogênio líquido (115 K). Utilizamos uma fonte com intensidade de 25 mCi de ^{57}Co difundido em Ródio (DuPont) que apresentou um deslocamento isomérico de $-0,07$ mm/s e larguras de linha de $0,25$ mm/s para os picos internos de um calibrador de ferro metálico. Todos os valores de IS apresentados no capítulo 4 desta dissertação são dados, como é usual, em relação ao ferro metálico. Para os ajustes dos espectros feitos apenas com sítios cristalinos, utilizamos o método do gradiente (através do programa de ajustes NORMOS), amplamente utilizado na literatura [29]. Para os espectros cujo ajuste continham uma distribuição de campo hiperfino, utilizamos o método à *la Brand* de cálculos de assimetria de 1ª ordem (através do programa de ajustes DIST), que também é amplamente utilizado na literatura [30].

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- LIGA Fe₆₅Ni₃₅ (INVAR)

O espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente da liga Fe₆₅Ni₃₅ recém preparada, apresenta um sexteto com linhas muito largas e mais uma linha central. Nossa proposta de ajuste incorpora uma distribuição de campo hiperfino e um singleto, conforme podemos verificar na figura 4.1-a. A distribuição apresenta um pico largo que pode ser caracterizado como duas gaussianas, uma com pico localizado em BHF = 29,5 T e outro em BHF = 33,5 T, que associamos as fases γ -fcc (29,5 T) e α -bcc (33,5 T), respectivamente. Ambos os picos são muito largos, ficando claro o alto grau de desordem de ambas as fases. Nosso ajuste, também incorpora uma linha central (singleto) com IS = -0,12 mm/s. Podemos verificar os parâmetros dos ajustes na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer da liga Fe₆₅Ni₃₅ recém preparada medido a temperatura ambiente. Os parâmetros IS e BHF representam os valores do deslocamento isomérico e do campo hiperfino mais prováveis, enquanto <IS> e <BHF> representam os valores do deslocamento isomérico e do campo hiperfino médios.

	IS (mm/s)	<IS> (mm/s)	WID (mm/s)	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	<BHF> (Tesla)	AREA (%)
Distribuição	-0,02 -0,02	-0,02	0,28	2,05	3,00	-0,01	29,5 33,5	30,0	96
Singleto	-0,12	-	0,43	-	-	-	-	-	04

Com o objetivo de obter um maior ordenamento das fases e, por conseguinte, uma melhor definição destas no espectro Mössbauer, nós realizamos um tratamento térmico de uma hora e trinta minutos a 450 °C em fluxo constante de hidrogênio.

O espectro Mössbauer desta amostra tratada, medido a temperatura ambiente (figura 4.1-b), se apresenta como dois sextetos bem definidos e uma linha central. Nós podemos fazer um ajuste que engloba três sítios cristalinos: um sexteto (1) com linhas muito largas (WID = 0,56 mm/s) e BHF = 30,3 T; um sexteto (2) com linhas finas (WID = 0,35 mm/s) e BHF = 33,6 T; e um singleto com IS = -0,12 mm/s. Outros parâmetros do ajuste podem ser vistos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer da liga Fe₆₅Ni₃₅ tratada 1 hora e 30 minutos a 450 °C medido a temperatura ambiente e a 115 K.

Sítio cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	AREA (%)	TEMPERATURA (K)
Sexteto (1)	0,05	0,56	1,11	1,50	1,30	1,84	0,00	30,3	68	295
Sexteto (2)	0,02	0,35	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,6	27	
Singleto	-0,12	0,38	-	-	-	-	-	-	5	
Sexteto	0,14	0,45	1,30	1,75	1,70	2,55	-0,02	34,4	97	115
Singleto	-0,04	0,35	-	-	-	-	-	-	3	

Por outro lado, o espectro Mössbauer desta liga tratada, medido a 115 K (figura 4.1-c), mostra apenas um sexteto e uma linha central. Nossa proposta de ajuste para este espectro possui um sexteto largo (WID = 0,45 mm/s) com BHF = 34,4 T e um singleto com IS = -0,04 mm/s. Podemos ver os parâmetros deste ajuste, também na tabela 4.2.

O padrão de difração de raios-X da amostra recém preparada (figura 4.2-a) apresenta picos muito largos. Identificamos estes picos como a kamacita (fase α) e a taenita (fase γ desordenada). Os picos da taenita estão localizados em $2\theta=44,0^\circ$, $51,0^\circ$ e $75,2^\circ$, enquanto os da kamacita em $2\theta=44,7^\circ$, $62,7^\circ$ e $82,3^\circ$.

O espectro de difração de raios-X da amostra tratada a 450 °C (figura 4.2-b) apresenta novamente os picos característicos da kamacita ($44,7^\circ$, $65,0^\circ$ e $82,2^\circ$) e da taenita ($43,7^\circ$, $50,1^\circ$ e $74,7^\circ$). Todavia eles sofreram um significativo afinamento em relação aos da amostra original, tornando-se muito mais definidos. Utilizando a fórmula de Scherrer para o espectro da amostra tratado a 450 °C, obtivemos que o diâmetro médio de cristalito é da ordem de 15 nm para ambas as fases. Nós não estimamos o tamanho médio de cristalito pela largura dos picos de difração da amostra original, porque a desordem estrutural desta causa um alargamento dos picos e estaríamos subestimando o valor do diâmetro do cristalito.

Como fica claro, na figura 4.1-a, a presença do sexteto indica que não conseguimos observar o fenômeno do colapso do momento magnético associado ao problema Invar (um dos motivos por escolhermos esta estequiometria), que estaria localizado na região estequiométrica da nossa amostra. A observação deste fenômeno, como vimos no capítulo 2, está associada com o método de preparação da amostra. A não observação da queda do momento magnético é, portanto, uma característica do nosso método.

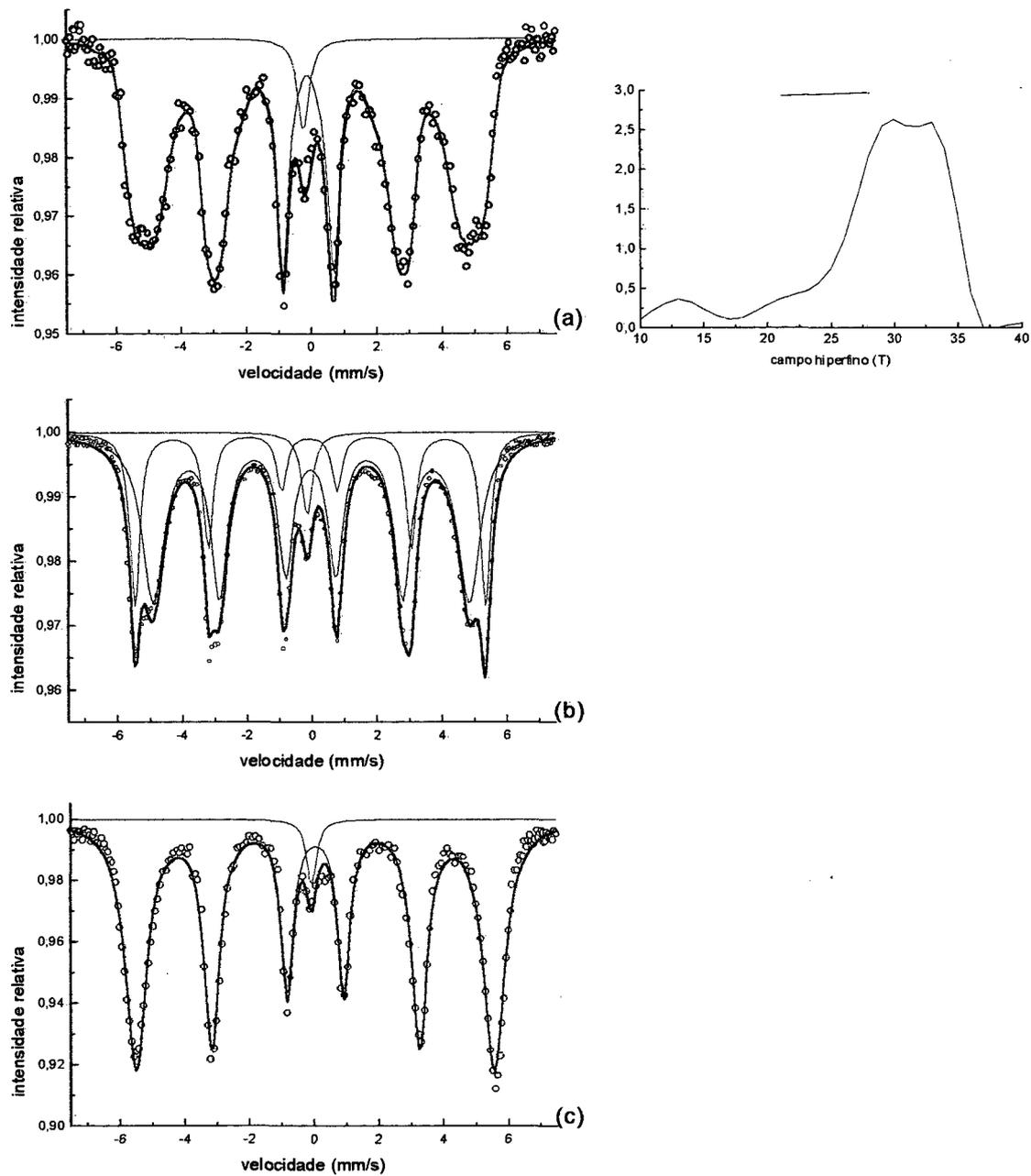


Fig. 4.1 Espectros Mössbauer: (a) liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ recém preparada medido a temperatura ambiente e distribuição de campo hiperfino; (b) liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ tratada 1 h 30 min./450 °C medido a temperatura ambiente; e (c) liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ tratada 1 h 30 min./450 °C medido a 115 K.

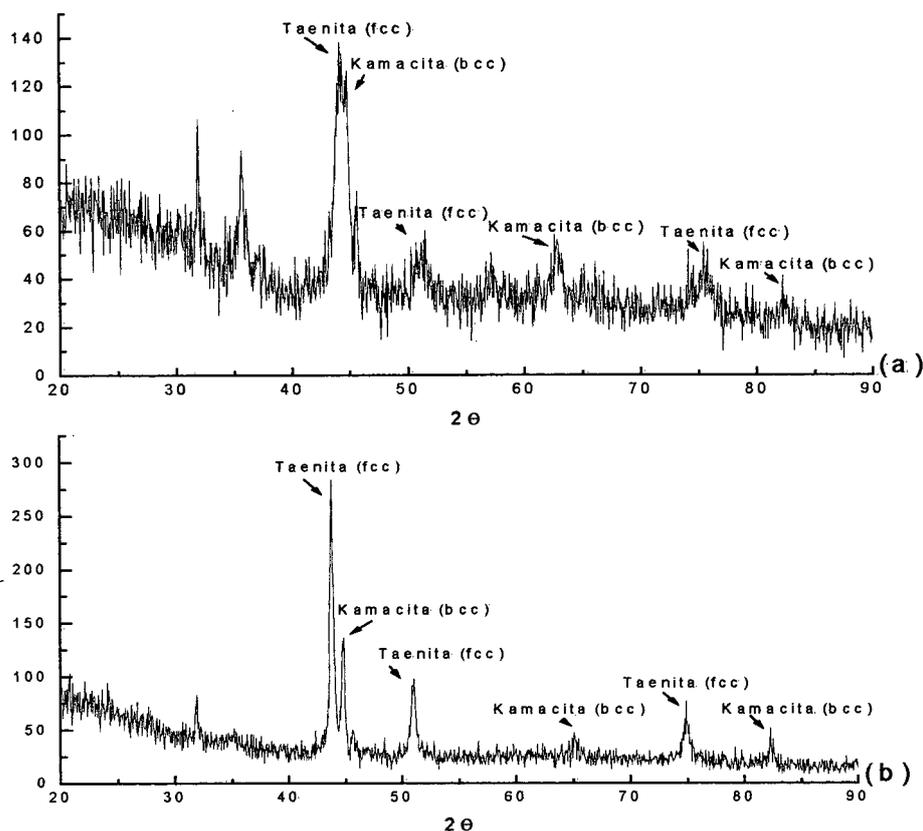


Fig. 4.2 (a) Difratoograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ recém preparada; (b) e da liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ tratada 1 h 30 min/450 °C. Os espectros foram obtidos entre os ângulos de 20° e 90° com um passo de $0,05^\circ$, com tempo de varredura de $0,05^\circ/\text{segundo}$.

Discussão: A segregação de fases na liga, observada através da distribuição de campo hiperfino do ajuste do espectro da amostra recém preparada, fica mais evidente após o tratamento térmico a 450°C devido ao afinamento das linhas, especialmente da fase bcc ($\text{WID}=0,35\text{ mm/s}$). Este afinamento que ocorre nas linhas do espectro Mössbauer é acompanhado pela estreitamento dos picos de difração de raios-X.

Analisando conjuntamente os espectros Mössbauer a temperatura ambiente e os difratogramas de raios-X, concluímos que os dois sextetos que aparecem no Mössbauer podem ser associados as fases kamacita e taenita que aparecem no difratograma de raios-X, haja visto que os parâmetros destes dois sextetos são coerentes com os desses dois minerais ($\text{BHF}=34\text{ T}$ e $\text{BHF}=30\text{ T}$, respectivamente).

No espectro Mössbauer da liga tratada, medido a 115 K, observamos apenas um sexteto. Isto porque, a taenita sofre uma transformação martensítica a baixas temperaturas, apresentando um aumento do campo hiperfino de 30 T para aproximadamente 34 T [3]. Assim, na verdade observamos uma sobreposição das linhas da taenita e da kamacita no espectro.

A linha central permanece praticamente com a mesma área relativa em todos os espectros Mössbauer. Este fato praticamente elimina a possibilidade de se tratar de um fenômeno de superparamagnetismo devido ao pequeno tamanho de grão. Caso esta linha estivesse relacionada a este fenômeno deveria ter sua área diminuída tanto no caso do espectro após o tratamento térmico (onde esperamos um aumento do tamanho de grão) quanto no caso do espectro a baixa temperatura (115 K). Portanto, nos resta somente associar esta linha a uma fase γ austenítica paramagnética e comparar seus parâmetros Mössbauer com referências da literatura.

Se observarmos o diagrama de fases de Goldstein *et al* (figura 2.2), poderemos ver que a estequiometria desta amostra (65% *at.* Fe) se localiza na região de imiscibilidade existente em baixas temperaturas (seção 2.3). Além disto, no mesmo diagrama encontramos a reação monotectóide $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 + \alpha$, cujos parâmetros Mössbauer que Rechenberg *et al* [10] e Baldokhin *et al* [9] encontraram para as fases γ_1 , γ_2 e α são semelhantes aos nossos parâmetros para a linha central, a taenita e a kamacita, respectivamente (para α BHF=33,5 T; para γ_1 IS=-0,12 mm/s; e para γ_2 BHF=29,5 T). Assim, propomos que a linha central presente em todos os nossos espectros para esta liga é a chamada fase austenítica paramagnética γ_1 que já está descrita na literatura. Nós possivelmente não conseguimos identificar esta fase nos difratogramas de raios-X devido a sua pequena percentagem na amostra (confundindo-se assim com o *background*) e aos seus picos se confundirem com os da taenita.

Portanto, nossa amostra teve todas as suas fases caracterizadas e os resultados estão coerentes com a segregação de fases proposta por Goldstein *et al*, quando se prepara a liga Fe-Ni em baixas temperaturas e nesta região estequiométrica. Nossos resultados também concordam com dois outros métodos de produção de amostras a baixas temperaturas, por evaporação dos metais [9] e por decomposição de oxalatos [10].

4.2- LIGA Fe₂₂Ni₇₈

O espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente da liga Fe₂₂Ni₇₈ recém preparada apresenta um sexteto com linhas muito largas e uma linha central.

Nossa proposta de ajuste foi feita com base em uma distribuição de campo hiperfino e um singleto, conforme podemos verificar na figura 4.3-a. A distribuição apresenta um pico muito largo, com máximo localizado em BHF=27,5 T e, que também possui uma assimetria para campos mais altos. Associamos este pico a uma das fases γ -fcc desordenada quimicamente e estruturalmente. Como podemos verificar na tabela 4.3 nosso ajuste incorpora, além do sexteto, uma linha central (singleto) com IS = -0,17 mm/s.

Tabela 4.3 Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer da liga Fe₂₂Ni₇₈ recém preparada e tratada medido a temperatura ambiente e a 115 K. Os parâmetros IS e BHF representam os valores do deslocamento isomérico e do campo hiperfino mais prováveis, enquanto <IS> e <BHF> representam os valores do deslocamento isomérico e do campo hiperfino médios.

Amostra	IS (mm/s)	<IS> (mm/s)	WID (mm/s)	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	<BHF> (Tesla)	AREA (%)	Temp (K)
Original	-0,01	-0,01	0,28	2,05	3,00	0,00	27,5	26,7	95	295
	-0,17	-	0,32	-	-	-	-	-	05	
Tratada	-0,03	-0,03	0,28	1,99	3,00	0,01	27,5	27,2	100	295
	0,10	0,10	0,28	2,05	3,00	0,02	29,0	28,0	100	115

Realizamos na amostra recém preparada, um tratamento de 2 horas a 400 °C com fluxo de hidrogênio para obter um maior ordenamento desta. O espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente (figura 4.3-b), agora se apresenta como um sexteto ainda com linhas largas. No ajuste propomos uma distribuição de campos hiperfino, com máximo em BHF=27,5 T, mais fina e simétrica em relação ao ajuste do espectro da amostra original. Além disso, a linha central não está mais presente. Os parâmetros do ajuste podem ser vistos na tabela 4.3.

O espectro Mössbauer desta liga tratada, medido a 115 K (figura 4.3-c), apresentou apenas um sexteto. Similarmente, o ajuste para este espectro apresentou uma distribuição relativamente fina e simétrica, mas que todavia está localizada em uma região de campos mais altos (pico em BHF=29,0 T). Podemos ver os parâmetros deste ajuste, também na tabela 4.3.

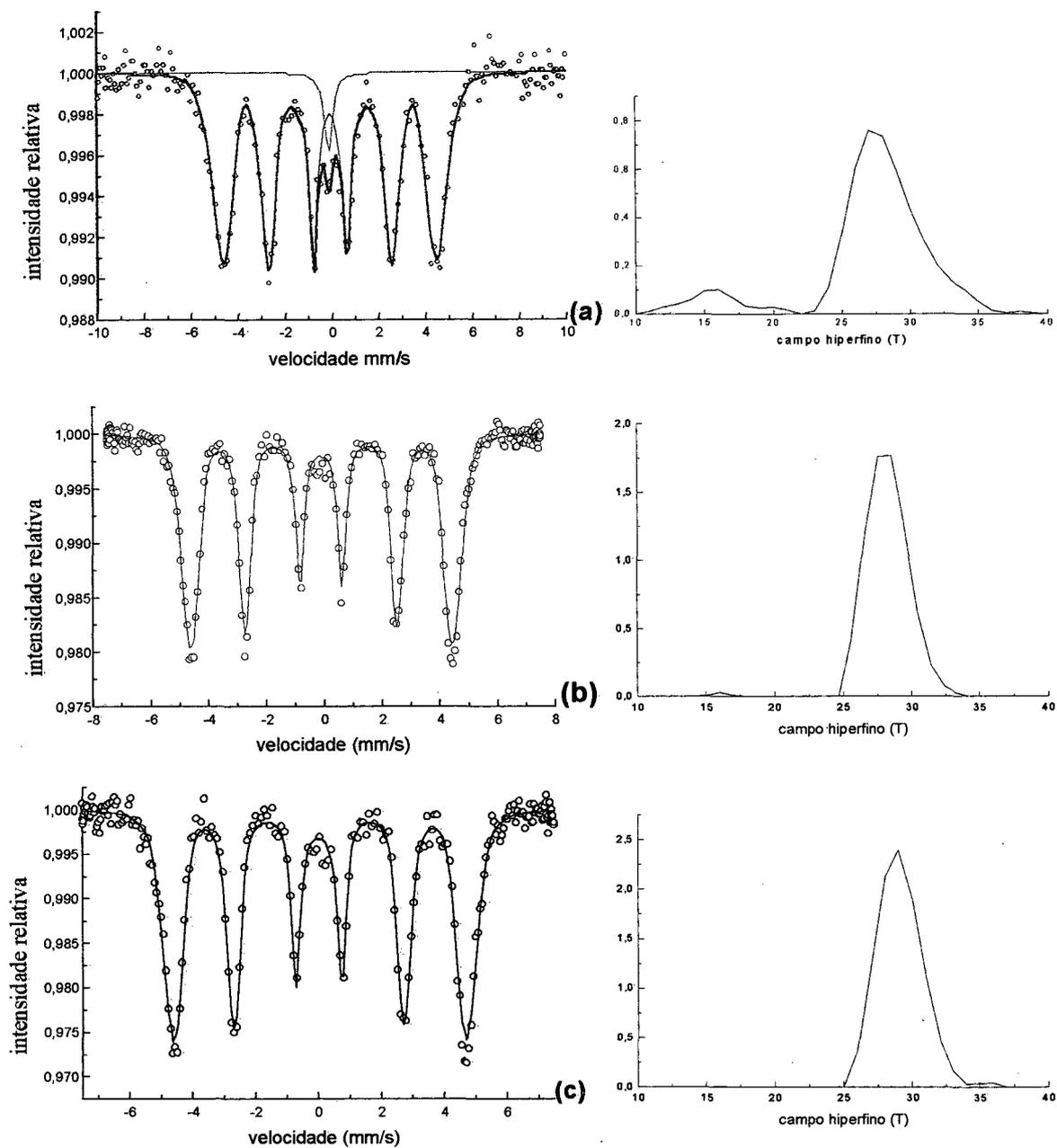


Fig. 4.3 Espectros Mössbauer (a) da liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ recém preparada medido a temperatura ambiente e distribuição de campo hiperfino; (b) liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ tratada 2 h/400 °C medido a temperatura ambiente e distribuição de campo hiperfino; e (c) liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ tratada 2 h/400 °C medido a 115 K e distribuição de campo hiperfino.

O perfil de difração de raios-X da amostra recém preparada (figura 4.4-a) apresenta picos muito largos. Identificamos estes picos, localizados em $2\theta=44,5^\circ$, $51,2^\circ$ e $76,1^\circ$, como caracterizando a awaruita (fase γ rica em Ni).

O padrão de difração de raios-X da amostra tratada a 400°C (figura 4.4-b) apresenta novamente os picos característicos da awaruita. Todavia eles sofreram um drástico afinamento em relação aos da amostra original. Utilizando a fórmula de Scherrer, obtivemos que o diâmetro do cristalito é da ordem de 20 nm para a amostra tratada. Novamente, como na $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$, não calculamos o diâmetro do cristalito para a amostra original.

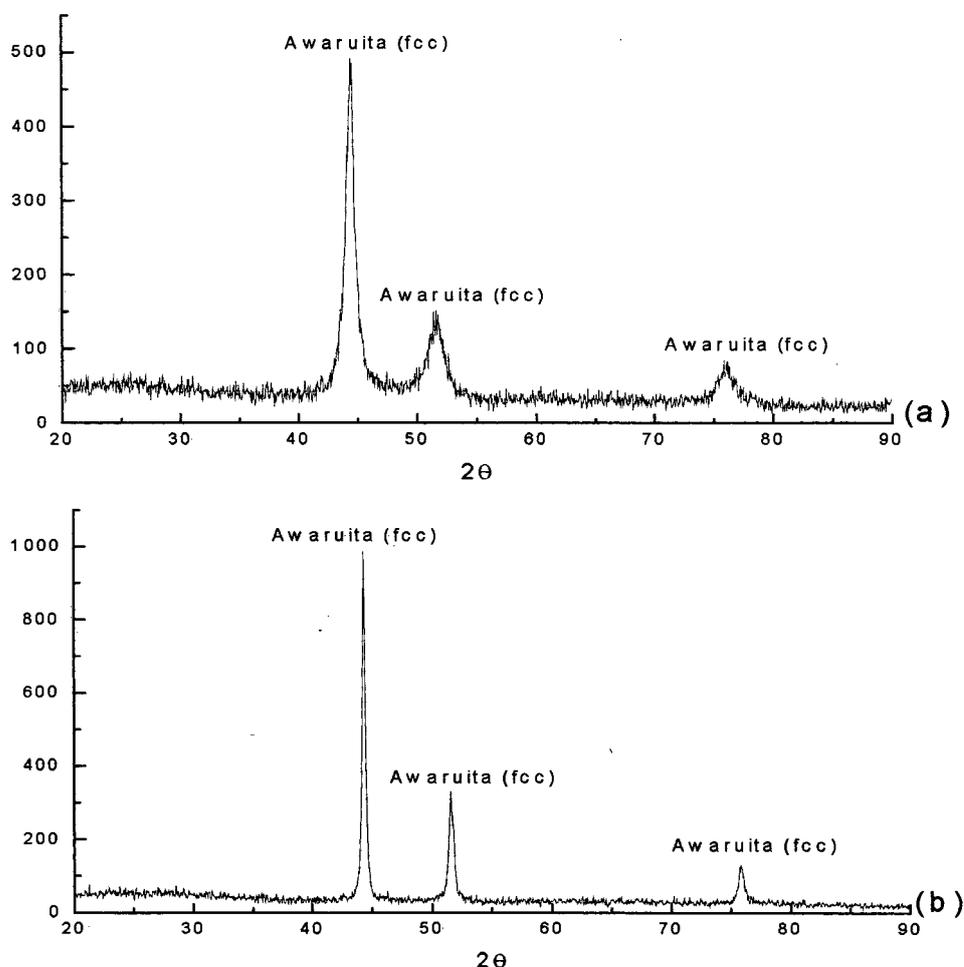


Fig. 4.4 (a) Difratograma de raios-X da liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ recém preparada; (b) e da liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ tratada 2 h/ 400°C . Os espectros foram obtidos entre os ângulos de 20° e 90° com um passo de $0,05^\circ$, com tempo de varredura de $0,05^\circ/\text{segundo}$.

Analisando, conjuntamente, o espectro Mössbauer e o difratograma de raios-X da amostra recém preparada, verificamos que a amostra está muito desordenada quimicamente e estruturalmente. Após o tratamento térmico, observamos um afinamento tanto dos picos de difração de raios-X quanto da distribuição de campo hiperfino, indicando que houve um ordenamento estrutural com significativa relaxação da amostra. Porém, a largura das linhas do sexteto presente no Mössbauer da amostra tratada mostra que ela ainda não está quimicamente ordenada. Caracterizamos a amostra, através da análise conjunta do espectro Mössbauer e do difratograma de raios-X, como sendo a awaruita (γ -fcc rica em níquel).

Interpretamos o desaparecimento da linha central no espectro Mössbauer após o tratamento térmico ao fato desta linha se tratar de uma pequena segregação (5%) dos metais que houve no processo de preparação da amostra e que desaparece devido a pequenos processos difusivos que tornam a amostra mais homogênea.

Como podemos observar, foi possível obter a liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ na forma de partículas ultra finas.

4.3- ESTUDOS DE DIFUSÃO NO SISTEMA FeNi

Caracterização do Grão de Ferro Recoberto com Níquel

Nesta segunda parte do trabalho, vamos apresentar os resultados dos estudos de difusão em grãos compósitos, utilizando a amostra preparada como descrito na seção 3.3.

A figura 4.5 apresenta o espectro Mössbauer de uma amostra recém preparada constituída de grãos de α -ferro, com diâmetro da ordem de 2 μm , recobertos com uma camada de níquel nanométrico. Neste espectro, está bem caracterizado o sexteto do α -ferro, que sofre um abaixamento de sua linha de base devido a efeitos de interface na superfície do grão.

De fato, o difratograma da figura 4.6 apresenta, além dos picos característicos do α -Fe localizados em $2\theta = 44,7^\circ$, $65,2^\circ$ e $82,4^\circ$, também outros picos que identificamos como sendo característicos do hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) localizados em $2\theta = 33,1^\circ$, $38,2^\circ$, $39,4^\circ$, $52,5^\circ$, $59,2^\circ$ e $63,5^\circ$.

Análise usando espectroscopia Infra-vermelho mostrou a presença significativa de água nas amostras. Isto não foi uma surpresa, pois o níquel, que foi depositado sob a forma de partículas ultrafinas a partir da solução aquosa, pode ocluir muitas moléculas de água.

Separamos a amostra original de ferro recoberto com uma camada de níquel em três lotes (A, B e C). O lote A é a amostra original, sem qualquer tratamento térmico.

O lote B sofreu um tratamento de 30 minutos a 80 °C, seguido de 30 minutos a 120 °C em atmosfera inerte, com a finalidade de desidratar a amostra.

No lote C, além do tratamento de desidratação feitos no lote B, realizamos mais um de 45 minutos a 350 °C em atmosfera de hidrogênio para reduzir o Ni(OH)₂. Conforme podemos ver no difratograma de raios-X do lote C (figura 4.7), realmente os picos de Ni(OH)₂ (compare com a figura 4.6) não estão mais presentes, porém aparecem 2 picos característicos de Ni-fcc ($2\theta = 44,1^\circ$ e $51,8^\circ$). Portanto, o tratamento em hidrogênio foi suficiente para reduzir todo o hidróxido. Pela fórmula de Scherrer, calculamos como sendo da ordem de 18 nm o diâmetro médio de cristalito de níquel que compõe a camada.

No diagrama 4.1 temos a síntese da metodologia utilizada para o estudo do processo difusivo. Ele mostra a divisão dos lotes em amostras e os diferentes tratamentos que posteriormente elas irão sofrer.

Diagrama 4.1- Identificação das amostras e metodologia utilizada nos tratamentos de difusão.

Lotes	Amostras	Tratamento em Tubo selado e atmosfera de Ar + H ₂	Tratamento em fluxo H ₂
A (Ni(OH) ₂ e H ₂ O de oclusão)	A1	—	7 h 30 min/350 °C com fluxo intermitente
B (desidratada)	B1	24 h/300 °C	—
	B2	100 h/300 °C	—
	B3	200 h/300 °C	—
C (desidratada e reduzida a Ni -fcc)	C1	50 h/350 °C	—
	C2	250 h/350 °C	—
	C3	—	5 h/350 °C em 20 ciclos de oxi-redução (5 min. oxi. + 10 min. red.)

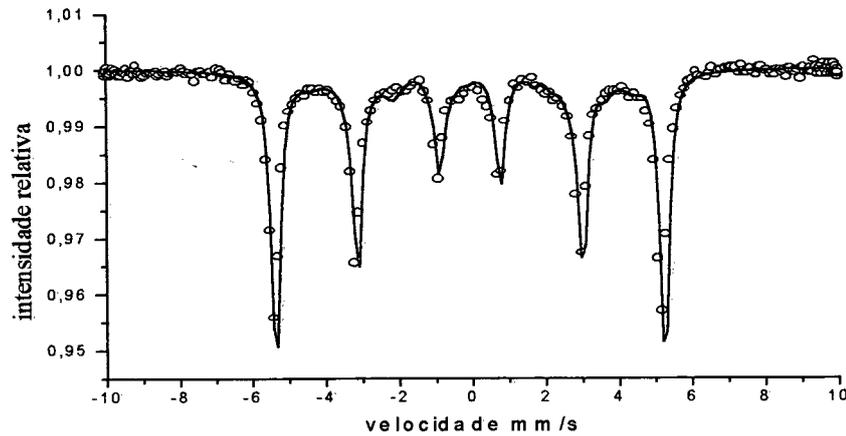


Fig. 4.5 Espectro Mössbauer de grão micrométrico de α -Fe recoberto com uma camada de níquel, na forma nanométrica medido a temperatura ambiente.

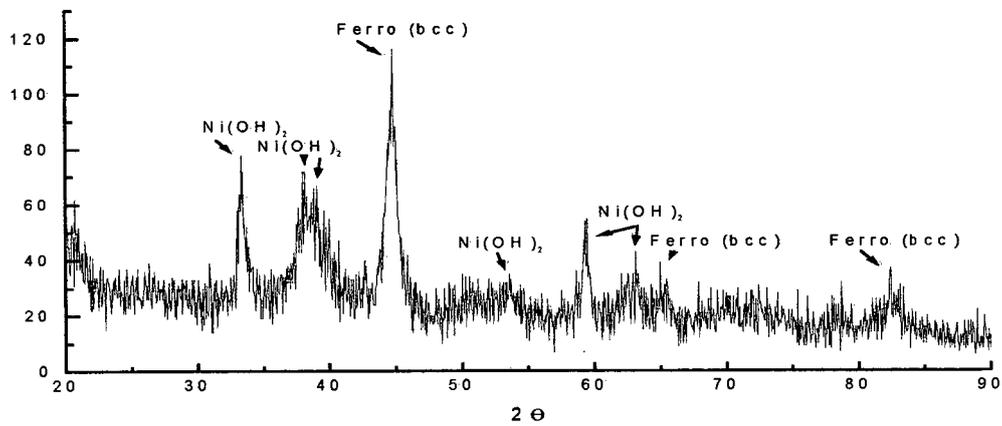


Fig. 4.6 Difratoograma de raios-X de grão micrométrico de α -Fe recoberto com uma camada de níquel.

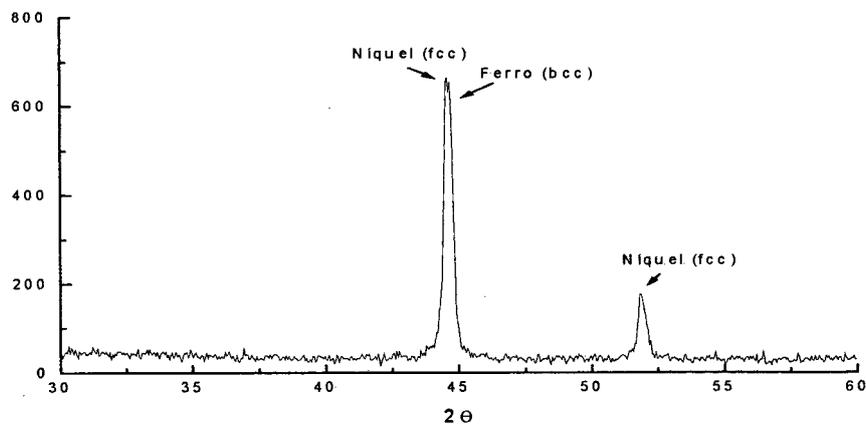


Fig. 4.7 Difratoograma de raios-X de grão micrométrico de α -Fe recoberto com uma camada de níquel tratado a 350 °C por 45 minutos em fluxo de hidrogênio (lote C).

Estudo da Formação da Liga Fe₅₀Ni₅₀ Por Difusão

LOTE A

Do lote A foi feita apenas uma amostra (amostra A1). Ela sofreu um tratamento térmico de 7 horas e 30 minutos a 350 °C no reator em fluxo intermitente de H₂. Como essa amostra não estava seca e o fluxo não era contínuo, acreditamos que ela sofreu por várias vezes um processo de oxidação (quando estava sem fluxo) seguida de uma redução (quando estava com fluxo).

Nossa proposta de ajuste para o espectro Mössbauer de A1, medido a temperatura ambiente (figura 4.8), apresenta três sextetos (sexteto 1, sexteto 2 e sexteto 3) e um dubleto simétrico. Analisando os parâmetros do ajuste (tabela 4.4), nós podemos interpretar os sextetos 2 e 3 como sendo fases da liga Fe-Ni que estão se formando pelo processo de difusão, sendo que o sexteto 2 apresenta parâmetros que são semelhantes aos encontrados em meteoritos [18] e em amostras irradiadas [22], para a fase Fe₅₀Ni₅₀ ordenada (BHF=29,9 T e QS=0,10 mm/s). Para o sexteto 3, os parâmetros indicam tratar-se de uma fase γ -Fe-Ni desordenada rica em ferro (BHF = 19,0 T e QS = 0,00 mm/s).

As áreas conjuntas dos sextetos 2 e 3 correspondem a 30% do espectro (ver tabela 4.2), mostrando que nestas condições, houve uma significativa difusão em baixa temperatura (350 °C) e curto tempo (7 horas e 30 minutos).

O sexteto 1 tem as características do espectro da kamacita, que é uma solução sólida que admite até 10 % *at.* níquel numa matriz de α -ferro e cujos parâmetros no espectro Mössbauer são $IS \approx IS(\alpha\text{-ferro})$ e BHF levemente superior ao do α -ferro (de 33,1 a 34 T). Este resultado mostra que, com este tratamento (7 h 30 min/350 °C), uma pequena quantidade de níquel difundiu já para as partes mais internas do grão.

O dubleto tem a assinatura típica de um óxido superparamagnético na forma nanométrica (IS=0,35 mm/s, QS=0,73 mm/s).

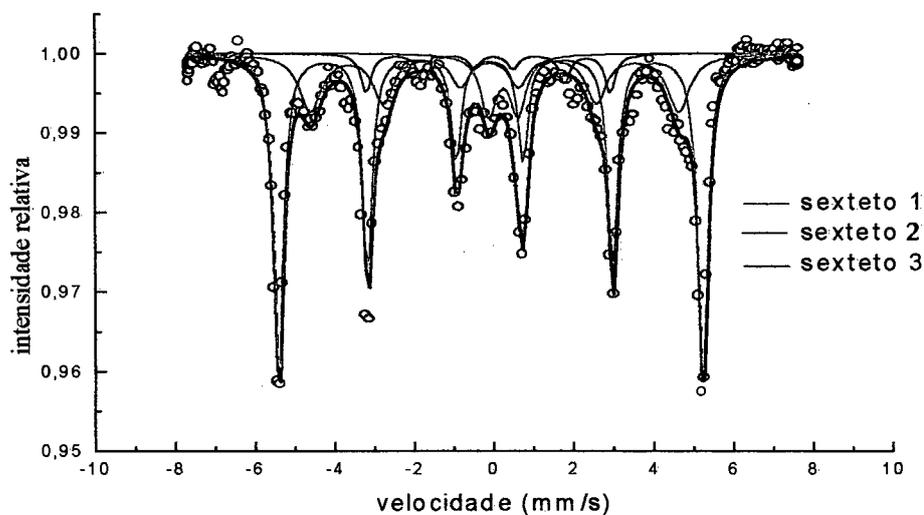


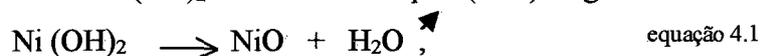
Fig. 4.8 Espectro Mössbauer da amostra A1 medido a temperatura ambiente.

Tabela 4.4 Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer da amostra A1 (tratada 7h e 30 min./350 °C em fluxo intermitente de hidrogênio).

Sítio cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	AREA (%)
Kamacita (Sexteto 1)	0,01	0,35	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,6	65
Fe₅₀Ni₅₀ ordenada (Sexteto 2)	0,02	0,46	1,00	1,00	1,71	2,40	0,10	28,6	25
γ-Fe-Ni rica em ferro (Sexteto 3)	0,02	0,35	1,00	1,00	1,90	2,60	0,00	19,0	5
Óxido (Dubleto)	0,35	0,43	1,00	-	1,00	-	0,73	-	5

LOTE B

O lote B foi dividido em três frações (B1, B2 e B3), que sofreram tratamentos térmico de 24 horas, 100 horas e 200 horas, respectivamente. Todos os tratamentos foram realizados a 300 °C e em tubo selado com atmosfera de hidrogênio. Devido a decomposição que ocorre a 220 °C do Ni(OH)₂ em óxido de níquel (NiO) e água:



esperamos que ocorra uma pequena oxidação da amostra (rapidamente seguida de uma redução devido a atmosfera de hidrogênio dentro do tubo) nestes tratamentos.

O espectro Mössbauer da amostra B1 (24 h/300 °C) medido a temperatura ambiente (figura 4.8-a) é muito semelhante ao da amostra A1, apenas com a modificação das áreas dos subspectros constituintes. Temos agora o α-Fe (não é kamacita), a fase Fe₅₀Ni₅₀ quimicamente ordenada com seus parâmetros característicos (BHF=27,3 T e QS=0,10 mm/s), a fase γ-Fe-Ni rica em ferro (BHF=19,0 T) e o dubleto, que associamos novamente ao óxido na forma nanométrica com comportamento superparamagnético. Na amostra B1 a soma das áreas das fases Fe-Ni corresponde a apenas 14% do espectro.

Para a amostra B2 (100 h/300 °C), o espectro Mössbauer a temperatura ambiente (figura 4.8-b) apresenta as mesmas fases que estavam presentes em B1, além de mais dois sextetos pouco intensos que caracterizamos como a magnetita (Fe₃O₄). Podemos notar que houve um aumento considerável das áreas relativas da fase Fe₅₀Ni₅₀ ordenada e γ-Fe-Ni, portanto um aumento da difusão.

O espectro Mössbauer da amostra B3 (200 h/300 °C) medido a temperatura ambiente (figura 4.8-c) apresenta as mesmas fases que os de B2 e B1. O fato mais interessante porém, é que a área relativa da fase Fe₅₀Ni₅₀ ordenada teve uma redução drástica, enquanto a da fase γ-Fe-Ni aumentou na mesma proporção.

Fazendo uma análise mais restrita sobre as amostra B2 e B3 na tabela 4.5, concluímos que o aumento do tempo de tratamento de 100 para 200 horas não provocou o aumento na formação das ligas, mas sim o desordenamento da liga Fe₅₀Ni₅₀ ordenada que estava presente na amostra B2. Este fato causou a diminuição da área da fase Fe₅₀Ni₅₀ ordenada para apenas 4% e o aumento da área da fase γ-Fe-Ni de 7 % para 17 % na amostra B3. Apesar do tempo de tratamento de B3 ser o dobro de B2, a percentagem de liga total é semelhante entre as duas (21 % e 25 %, respectivamente). Relacionamos a estagnação do

processo de difusão com o fim do processo de oxi-redução, possivelmente pelo consumo total do hidrogênio dentro do tubo selado.

Do ajuste dos espectros Mössbauer de B1 e B2 medidos a 115 K (figura 4.9-a e figura 4.9-b, respectivamente) podemos retirar valiosas informações, ver tabela 4.6. Para a amostra B2, o campo hiperfino (BHF) do sexteto correspondendo à fase ordenada foi de 28,6 T tanto, para o espectro medido a 295 K quanto o medido a 115 K; comportamento semelhante é encontrado para B1. Este comportamento reforça a atribuição deste sexteto a fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada, pois esta fase é estável frente à transformação martensítica que ocorre em baixas temperaturas. Já a fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$ apresentou um aumento considerável no campo hiperfino (BHF=19,0 T em 295 K para 24,4 T em 115 K, na amostra B1), indicando sofrer uma transformação martensítica em baixas temperaturas, o que é característico das fases desordenadas do sistema Fe-Ni.

Em ambos os espectros, nós notamos que a fase ordenada diminui a sua área em relação aos medidos a temperatura ambiente. Esta diminuição é acompanhada do aumento da área da fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$. Este fato é coerente, pois esperamos que a fase ordenada não sofra aumento significativo na absorção ressonante com a diminuição da temperatura; enquanto o contrário é esperado para a desordenada e daí o porque do aumento em sua área.

A fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$ que aparece em B1 apresentou BHF = 19 T e, utilizando a correlação da figura 2.11, concluímos que a sua estequiometria seja de aproximadamente 32 % *at.* Ni. A taenita é uma solução sólida com composição que pode variar de 35-60 % *at.* Ni e com BHF variando de 28 a 32 T. Com o aumento da difusão, vemos que nas amostras B2 e B3 existe uma clara tendência de aumento do BHF desta fase. Por isto, acreditamos que o sexteto atribuído a fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$ desordenada é a taenita em formação.

Somando todas essas informações obtidas com os tratamentos das amostras A e B, concluímos que é possível difundir níquel em ferro (tanto a 350° quanto a 300 °C) fazendo uso da oxidação e posterior redução das amostras para aumentar o coeficiente de difusão.

LOTE C

O lote C, como já vimos, foi desidratado e a camada de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi reduzida para níquel metálico. Ele foi dividido em duas frações, onde C1 sofreu um tratamento de 50 horas a 350 °C e C2 um tratamento de 250 horas a 350 °C. Ambos os tratamentos foram

realizados em tubos selados com atmosfera de hidrogênio. Estes tratamentos visavam verificar a possibilidade de formação da liga Fe-Ni por difusão, sem utilizar o artifício da oxi-redução para aumentar o coeficiente de difusão.

Tabela 4.5 Parâmetros dos ajustes dos espectros Mössbauer medidos a temperatura ambiente das amostras B1, B2 e B3 (após tratamento em tubo selado a 300 °C por 24 horas, 100 horas e 200 horas, respectivamente).

Amostra (horas)	Sítio Cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	Área (%)
B1 (24 h)	α -Fe	0,00	0,30	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,0	62
	FeNi ordenada	0,02	0,42	1,00	1,00	2,00	2,70	0,10	27,3	10
	γ -Fe-Ni	0,02	0,45	1,00	1,00	2,00	2,60	0,00	19,0	4
	Óxido (dubleto)	0,35	0,43	1,00	-	1,00	-	0,73	-	24
B2 (100 h)	α -Fe	0,00	0,29	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,0	47
	FeNi ordenada	0,03	0,46	1,00	1,00	1,80	2,70	0,08	28,6	18
	γ -Fe-Ni	0,02	0,47	1,00	1,00	1,80	2,60	0,00	19,8	7
	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	0,38	0,46	1,00	1,00	1,75	2,50	0,56	46,0	7
		0,33	0,42	1,00	1,00	1,80	2,60	-0,20	49,4	7
	Óxido (dubleto)	0,35	0,43	1,00	-	1,00	-	0,73	-	14
B3 (200 h)	α -Fe	0,02	0,31	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,1	56
	FeNi ordenada	0,03	0,60	1,00	1,00	1,70	2,50	0,08	30,2	4
	γ -Fe-Ni	0,02	0,56	1,00	1,00	1,70	2,50	0,00	21,4	17
	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	0,38	0,40	1,00	1,00	1,75	2,50	0,56	46,0	4
		0,33	0,40	1,00	1,00	1,70	2,40	-0,20	49,0	9
	Óxido (dubleto)	0,36	0,50	1,00	-	1,00	-	0,81	-	10

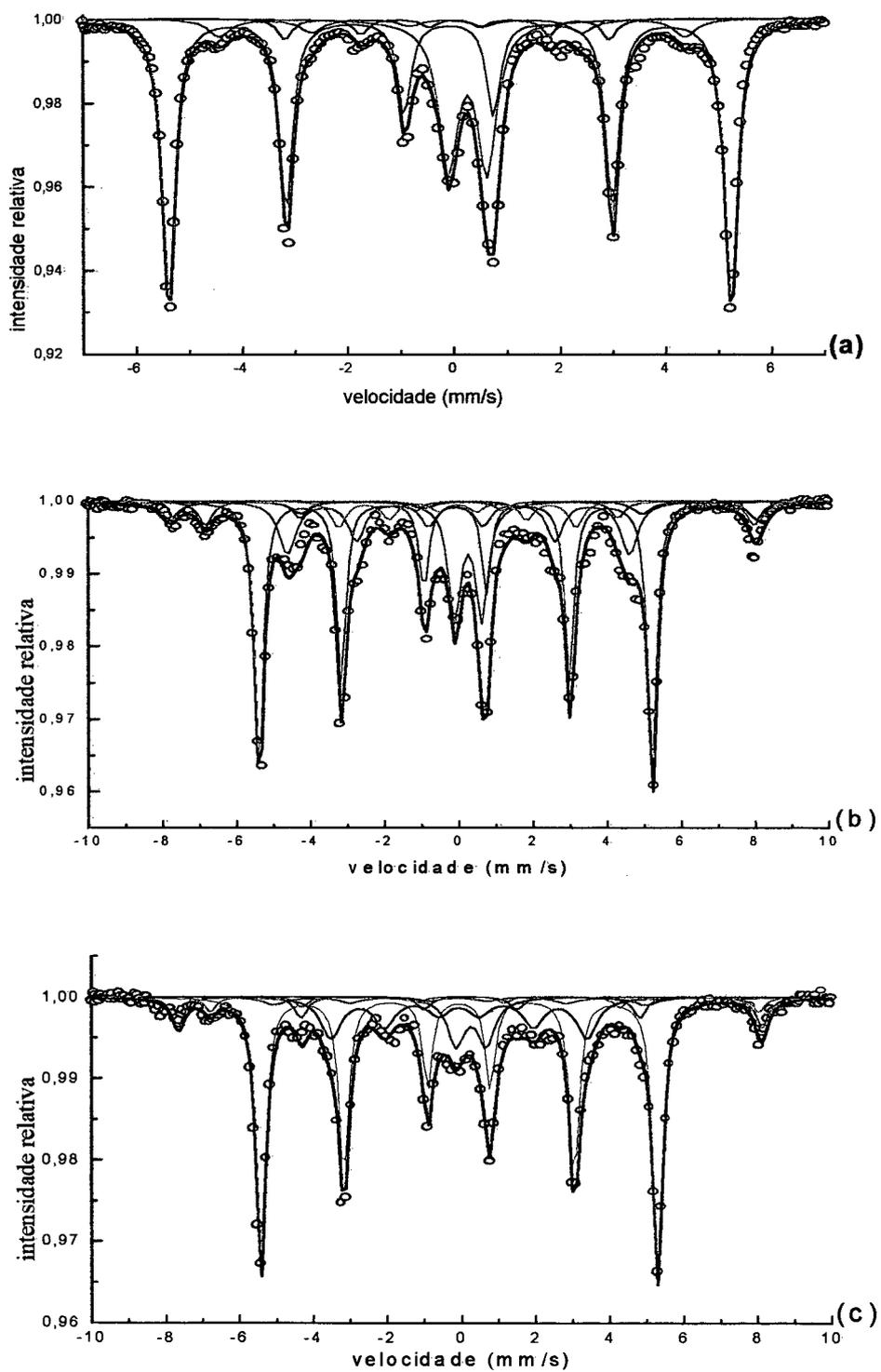


Fig. 4.8 Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente das amostras: (a) B1, tratada 24 h/300 °C; (b) B2, tratada 100 h/300 °C e (c) B3, tratada 200 h/300 °C.

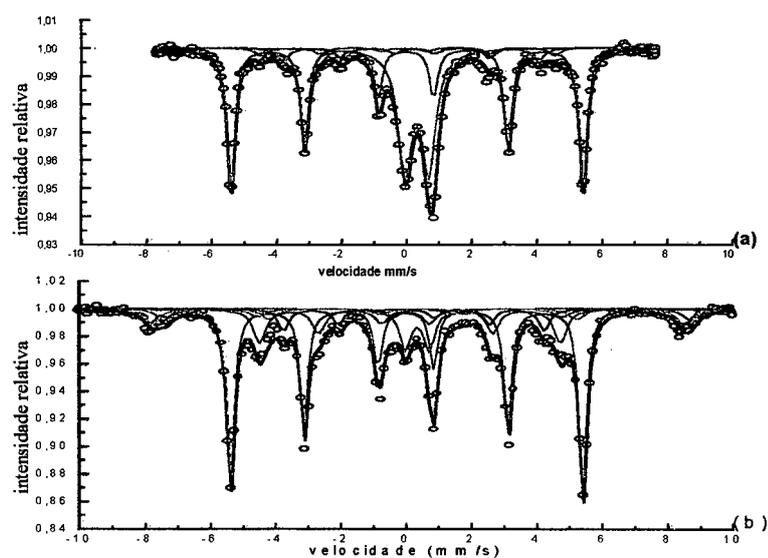


Fig. 4.9 Espectro Mössbauer medido a 115 K das amostras: (a) B1, tratada 24 h/300 °C e (b) B2, tratada 100 h/300 °C.

Tabela 4.6 Parâmetros dos ajustes dos espectros Mössbauer das amostras B1 (tratamento 24 horas) e B2 (tratamento de 100 horas) medidos a 115 K

Amostra (horas)	Sítio Cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	Area (%)
B1 (24 h)	α -Fe	0,10	0,30	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,7	56
	FeNi ordenada	0,11	0,40	1,00	1,00	2,00	2,70	0,10	28,0	6
	γ -Fe-Ni	0,09	0,40	1,00	1,00	2,00	2,60	0,00	24,4	6
	Óxido (dubleto)	0,44	0,55	1,00	-	1,00	-	0,73	-	32
B2 (100 h)	α -Fe	0,10	0,29	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,4	50
	FeNi ordenada	0,03	0,46	1,00	1,00	1,80	2,70	0,08	28,6	13
	γ -Fe-Ni	0,02	0,47	1,00	1,00	1,80	2,60	0,00	24,8	13
	Magnetita	0,38	0,46	1,00	1,00	1,75	2,50	0,56	46,0	7
		0,33	0,42	1,00	1,00	1,80	2,60	-0,20	49,4	8
Óxido (dubleto)	0,35	0,43	1,00	-	1,00	-	0,73	-	9	

Analisando os espectros Mössbauer de C1 (50 h/350 °C) medido a temperatura ambiente (ver figura 4.9-a) verificamos que não houve difusão após 50 horas a 350 °C. No espectro encontramos apenas o sexteto característico do α -Fe e um pequeno dubleto (área relativa de 13 %) que novamente associamos a um óxido nanométrico. Esta oxidação possivelmente foi provocada devido em parte ao fato de usar um gás de hidrogênio de pureza 2.0 (ou 99%) e à possíveis contaminações na linha de montagem experimental (ver seção 3.4). Todavia, a oxidação foi pequena, pois não verificamos no espectro a presença da magnetita.

No espectro Mössbauer de C2 (250 h/350 °C) medido a temperatura ambiente (figura 4.9-b), a área somada dos sextetos ($\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada e γ -Fe-Ni) que indicam a formação da liga é muito pequena (menos de 1 % e por isso não consta da tabela 4.7) e é atribuída a efeitos de interface.

Na tabela 4.7 encontramos os parâmetros dos ajustes propostos para os espectros das amostra C1 e C2 medidos a temperatura ambiente.

Tabela 4.7 Parâmetros dos ajustes dos espectros das amostras C1 e C2 medidos a temperatura ambiente.

Amostra (horas)	Sítio Cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	Area (%)
C1 (50 h)	α -Fe	0,01	0,29	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	32,9	82
	Dubleto	0,37	0,46	1,00	-	1,00	-	0,76	-	13
C2 (250 h)	α -Fe	0,02	0,30	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,0	80
	Dubleto	0,35	0,32	1,00	-	1,00	-	0,70	-	10

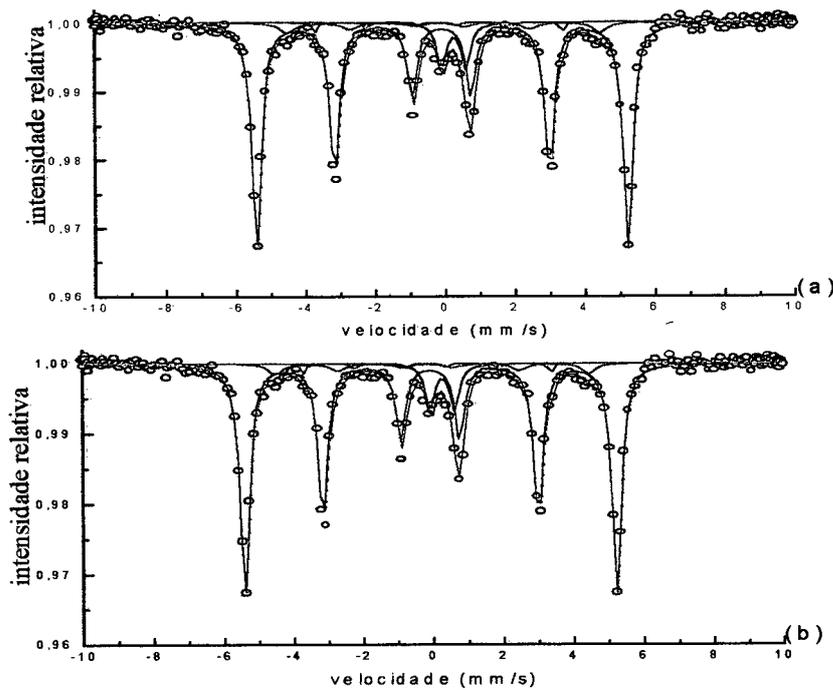


Fig. 4.9 Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente das amostras: (a) C1, tratada 50 h/350 °C em tubo selado com atmosfera de hidrogênio; (b) C2, tratada 250 h/ 350 °C em tubo selado com atmosfera de hidrogênio.

Tabela 4.8- Tabela mostrando os tratamentos das amostras (A1, B1, B2, B3, C1, C2), bem como as áreas das ligas Fe-Ni, formadas por processo de difusão, que aparecem no espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente de cada amostra.

Amostra	Porcentagem das ligas Fe-Ni somadas (%)	Porcentagem da fase $Fe_{50}Ni_{50}$ ordenada (%)	Porcentagem da fase γ -Fe-Ni (%)	Tratamento	Processo de oxidação e redução
A1	30	25	5	7 horas e 30 minutos a 350 °C com fluxo intermitente de H_2	Múltiplos processos de oxidação Seguidos de redução
B1	14	10	4	24 horas a 300 °C em tubo selado com atmosfera de H_2	Oxidação parcial provocada pela decomposição de $Ni(OH)_2$.
B2	25	18	7	100 horas a 300 °C em tubo selado com atmosfera de H_2	Oxidação parcial provocada pela decomposição de $Ni(OH)_2$.
B3	21	4	17	200 horas a 300 °C em tubo selado com atmosfera de H_2	Oxidação parcial provocada pela decomposição de $Ni(OH)_2$.
C1	-	-	-	50 horas a 350 °C em tubo selado com atmosfera de H_2	Houve pouca oxidação
C2	-	-	-	250 horas a 350 °C em tubo selado com atmosfera de H_2	Houve pouca oxidação

A Tabela 4.8 tenta resumir os resultados de difusão até aqui apresentados. Como se observa, só houve formação de liga nas amostras A1, B1, B2 e B3, onde também ocorreu, além do tratamento térmico, um processo de oxidação e redução. Nas amostras C1 e C2, onde não ocorreu o processo de oxi-redução, a difusão não foi detectável. Com base nestas observações, vemos que a formação do óxido e sua posterior redução são necessárias para haver o processo de difusão do níquel no ferro nestas temperaturas (300° e 350 °C).

Acreditamos que, quando há a oxidação parcial da liga, ocorre uma expansão da rede e o óxido formado é misto $\text{Fe}(\text{Ni})_{1-x}\text{O}_x$. Ao reduzimos com o hidrogênio, ocorre uma rápida precipitação dos íons metálicos, permitindo uma grande mobilidade dos átomos por uma fração de tempo. Sendo assim, fica claro que a repetição deste processo irá permitir um agigantamento do processo difusivo. Portanto, não basta haver uma oxidação parcial, mas também deve ocorrer a rápida redução da amostra para que o processo de difusão seja acelerado.

Com base nesta última observação, resolvemos testar um processo onde a amostra seria ciclicamente oxidada e reduzida à temperatura de 350 °C para maximizarmos o aparecimento da fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada em um processo controlado.

Partindo do lote C, seguimos a seguinte metodologia:

- aquecemos uma fração (amostra C3) até 350 °C em fluxo de hidrogênio;
- interrompemos o fluxo de hidrogênio e por 5 segundos deixamos um fluxo de argônio previamente contaminado com ar;
- completamente sem fluxo, esperamos 5 minutos para que houvesse uma oxidação da amostra;
- após este intervalo, voltávamos com o fluxo de hidrogênio por dez minutos para que a amostra fosse reduzida;
- logo após os dez minutos, repetíamos todo processo o novamente. Ao todo, este procedimento foi repetido 20 vezes, totalizando 5 horas de tratamento.

O espectro Mössbauer da amostra C3 medido a temperatura ambiente (figura 4.10-a) indicou que houve difusão. Verificamos no ajuste proposto para espectro (tabela 4.9), que 21 % da área relativa do espectro corresponde a áreas somadas das ligas $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada

(16 %) e a fase γ -Fe-Ni rica em ferro (5 %). Considerando que este foi o tratamento mais curto que realizamos o resultado é extraordinário e, pela primeira vez conseguimos obter a fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada em quantidade significativa através de um processo controlado e que pode ser facilmente reproduzido.

O ajuste deste espectro incorpora a fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada, a fase γ -Fe-Ni, o α -Fe (ao contrário da amostra A1, não verificamos a formação da kamacita) e ainda um pequeno dubleto que novamente associamos com um óxido nanométrico.

Tabela 4.9 Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer da amostra C3, que foi tratada 5 h/350 °C com 20 redox cíclicas, medido a temperatura ambiente.

Sítio cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	AREA (%)
α -Fe	0,02	0,30	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,0	74
$\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada	0,02	0,48	1,00	1,00	1,80	2,70	0,10	27,6	16
γ -Fe-Ni rica em Fe	0,02	0,40	1,00	1,00	1,70	2,60	0,00	20,5	5
Óxido (Dubleto)	0,35	0,38	1,00	-	1,00	-	0,74	-	5

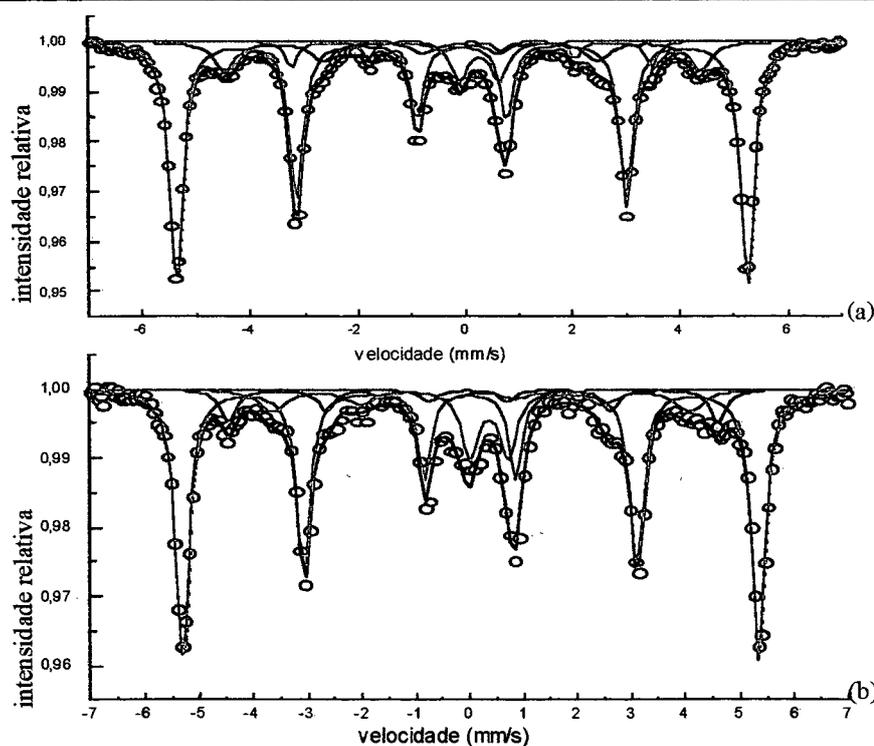


Fig.4.10 Espectro Mössbauer da amostra C3: (a) medido a temperatura ambiente e (b) medido a 115 K.

O espectro Mössbauer da amostra C3 medido a 115 K (figura 4.10-b) confirma a presença das fases $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada e da fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$. Assim como nos espectros medidos a 115 K das amostras B1 e B2, também aqui, a fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada não sofreu aumento significativo no seu campo hiperfino (BHF = 28,4 T para 115 K e 27,6 T para 295 K) enquanto a fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$ sofreu (BHF = 24,4 T para 115 K e 20,5 T para 295 K) como podemos ver comparando as tabelas 4.10 e 4.9. A área relativa da fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada diminuiu para apenas 10 %, sendo compensado pelo aumento da fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$ para 12 %. Este fato era esperado, uma vez que na fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada não há aumento do fator f com a queda da temperatura como ocorre com a fase $\gamma\text{-Fe-Ni}$. Nesta última fase podemos verificar um alargamento das linhas, o que também é característico da fase desordenada.

Tabela 4.10 Parâmetros do ajuste do espectro Mössbauer da amostra C3, tratada 5 h/350 °C com 20 redox cíclicas, medido a 115 K.

Sítio cristalino	IS (mm/s)	WID (mm/s)	W23	W13	D23	D13	QS (mm/s)	BHF (Tesla)	ÁREA (%)
$\alpha\text{-Fe}$	0,10	0,30	1,00	1,00	2,00	3,00	0,00	33,0	66
FeNi ordenada	0,12	0,35	1,00	1,00	1,80	2,70	0,10	28,4	10
$\gamma\text{-Fe-Ni}$	0,12	0,50	1,00	1,00	1,70	2,60	0,00	24,4	12
Óxido (Dublete)	0,45	0,38	1,00	-	1,00	-	0,70	-	12

O difratograma de raios-X da amostra C3 (figura 4.11) corrobora a presença das fases que identificamos no espectro Mössbauer. Podemos identificar claramente os picos característicos do $\alpha\text{-Fe}$ ($2\theta = 44,45^\circ$, $65,07^\circ$ e $82,29^\circ$). Outros três picos (que identificamos como sendo característicos de uma fase fcc) estão presentes em $2\theta = 44,30^\circ$, $51,82^\circ$ e $76,01^\circ$. Estes últimos picos se encontram muito largos, impossibilitando a resolução das fases $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada e $\gamma\text{-Fe-Ni}$ rica em ferro. De fato, estas fases possuem parâmetros de rede muito próximos (diferença da ordem de $0,001 \text{ \AA}$), sendo a sua diferenciação por difração de raios-X muito difícil.

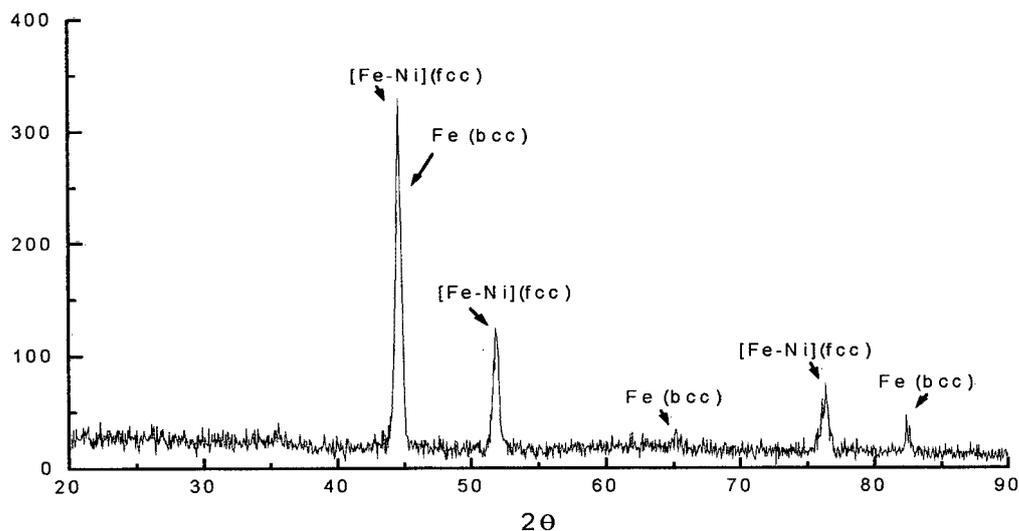


Fig. 4.11 Difratoograma de raios-X da amostra C3.

As fases presentes na amostra C3 foram então caracterizadas e podem ser todas associadas às fases já descritas na literatura.

Quando submetemos a amostra C3 (formada de um grão composto com núcleo de ferro e uma camada de níquel metálico) a um tratamento, onde ocorreu um processo cíclico de oxi-redução, verificamos um agigantamento notável do coeficiente de difusão, assim como nas amostras dos lotes A e B. Todavia, nos lotes A e B o agente oxidante é a água intrínseca das amostras: a água de oclusão para o lote A e a água formada no processo de decomposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para o lote B. Já na amostra C3, o agente oxidante é o oxigênio gasoso introduzido como impureza no reator em fluxo.

O fato de estarmos detectando a fase $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada em tratamentos a 350 °C, acima portanto da sua temperatura de transição ordem-desordem (que é de 320 °C), nos diz que a cinética da sua formação é mais rápida que a cinética de seu desordenamento.

A tabela 4.11 compara os dados de rendimento, na produção de determinadas fases do sistema Fe-Ni (em especial a $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ desordenada), do nosso método com outros dois métodos de preparação de amostras não-convecionais (mecano-síntese e bombardeamento iônico) e com o meteorito Santa Catharina.

Tabela 4.11 Parâmetros hiperfinos e área relativa das diferentes fases que compõem nossa amostra C3, uma amostra do meteorito Santa Catharina e amostras preparadas por mecano-síntese e bombardeamento com íons. Note que na amostra C3 BHF é dado com maior precisão devido a melhor resolução do subspectro.

Amostras	Fase FeNi ordenada Tetrataenita				Fase desordenada Taenita			Fase não- magnética		Fase γ -Fe-Ni		
	BHF (Tesla)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Area (%)	BHF (Tesla)	IS (mm/s)	area (%)	IS (mm/s)	area (%)	BHF (Tesla)	IS (mm/s)	Area (%)
Mecano-síntese 90 horas	29	0,15	-0,07*	10	31	-0,09*	80	-0,15*	3	20	0,09*	7
Bombardeamento com íons (10^{17} Ne/cm ²)	29	0,20	-0,05*	18	30	-0,04*	41	-0,18*	41	-	-	-
Meteorito Santa Catharina	29	0,18	-0,06*	50	30	-0,03*	12	-0,19*	38	-	-	-
R. Bolsoni <i>et al</i> [20]	28	0,12	0,02	15	30	0,03	71	-0,06	14	-	-	-
Amostra C3	27,6	0,10	0,02	16	-	-	-	-	-	20,5	0,02	5

* IS em relação a fonte .

Em nossas amostras não verificamos a presença da fase não-magnética, que apareceria como uma linha central (IS = -0,18 mm/s) pronunciada no espectro Mössbauer. Segundo R. Scorzelli e D. Rancourt, esta fase seria um novo mineral (antitaenita) que estaria microestruturalmente associada com a tetrataenita. Mas nossos resultados não confirmaram esta hipótese, pois sintetizamos a tetrataenita sem a formação da antitaenita.

Bolsoni *et al* [20], em um processo de síntese semelhante ao nosso e tratamentos realizados em temperatura de 465 °C (os nossos foram a 300° e 350 °C), encontram esta linha central em quantidade pronunciada (14 %). No diagrama proposto por Goldstein *et al* [2], realmente é previsto uma transformação monotectóide em 400 °C e em 35 % *at.* Ni, entre uma fase γ_1 (paramagnética austenítica) e uma fase γ_2 (ferromagnética austenítica). Pode estar na diferença das temperaturas entre nossos tratamentos e o de Bolsoni *et al* a explicação para eles obterem a linha central e nós não.

5- CONCLUSÕES

Na primeira parte do trabalho, produzimos as ligas $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ e $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ na forma de partículas ultrafinas (com tamanho de grão da ordem de 15 nm e 20 nm, respectivamente) pelo método da precipitação por redução autocatalítica catastrófica (a 80 °C). Na liga $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ocorre uma segregação de fases que está de acordo com o mais recente diagrama de fases proposto na literatura. Identificamos as fases presentes na amostra como sendo a γ_1 (paramagnética austenítica), γ_2 (taenita) e α (kamacita). Não foi observado o fenômeno Invar.

Na região do Permalloy, a liga $\text{Fe}_{22}\text{Ni}_{78}$ recém preparada se apresentou muito desordenada química e estruturalmente. Após um tratamento térmico observamos uma relaxação da amostra, mas não o ordenamento químico e ela pode ser identificada como a awaruita.

Na segunda parte deste trabalho, realizamos estudos de difusão em grãos de ferro recobertos com níquel. Os resultados mostram que é possível difundir níquel em ferro a 350 °C e também a 300 °C, desde que, durante o tratamento a amostra sofra processos alternados de oxidação e redução. Com isso pudemos induzir um agigantamento do coeficiente de difusão.

Com este método pudemos preparar por difusão as fases $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ ordenada e a γ -Fe-Ni. A fase γ -Fe-Ni é desordenada e pode ser interpretada como uma taenita, estendendo o seu limite de solubilidade inferior para 32 % *at.* Ni; ou como uma taenita em formação. A fase ordenada $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ pode ser obtida de forma controlada, com boa resolução Mössbauer e rendimento de 16 %, que é bem superior ao dos obtidos por outros métodos de produção. Ela foi associada à fase tetrataenita que ocorre em meteoritos, como o Santa Catharina. Apesar de sua temperatura de transição ordem-desordem ser de 320 °C, ela pode ser sintetizada a 350 °C porque a sua cinética de formação é maior do que a de desordem. Não foi observada a fase antitaenita, que pela proposta de Rancourt *et al*, deveria vir intrinsecamente associada a tetrataenita.

APÊNDICE A

TEORIA GERAL DA DIFUSÃO

A força motriz que governa os movimentos de difusão é o princípio de maximização da entropia, ou seja, a busca do sistema por um estado de equilíbrio. A difusão de matéria é análoga à difusão de calor. Para obter as leis que regem a difusão de matéria, bastaria substituir quantidade de calor por quantidade de matéria dissolvida e temperatura por concentração do componente considerado da solução.

A.1- EQUAÇÕES DA DIFUSÃO

A.1.1- Primeira Lei de Fick

Considerando que um eixo x imaginário é tomado como sendo paralelo ao gradiente de concentração, a densidade de fluxo (J) ao longo de x é dada por:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

onde D é o coeficiente de difusão.

O sinal (-) da equação A.1 origina-se do fato que o fluxo de material é no sentido oposto àquél do gradiente de concentração. Equação A.1

A densidade de fluxo J tem unidades de $g / (cm^2) s$; a concentração c tem unidades de g / cm^3 ; o coeficiente de difusão D , então, tem unidades de cm^2/s .

Em uma rede com simetria cúbica, D tem o mesmo valor em todas as direções. Em geral, o coeficiente de difusão é um tensor e a equação A.1 torna-se

$$J_i = -\overleftrightarrow{D}_{ij} \nabla_j c$$

Equação A.2

Esta é a expressão mais geral da chamada Lei de Fick.

A.1.2- Segunda Lei de Fick

Caso a concentração varie com o tempo, a equação A.1 é válida, mas não é uma forma conveniente para análise experimental. Devemos obter uma equação mais útil, ou seja, que envolva um parâmetro que seja mais facilmente mensurável.

Para se saber a concentração c , é necessário introduzir uma Segunda equação diferencial, a equação da continuidade para o fluxo de matéria:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Equação A.3}$$

Substituindo J da equação A.1, vem:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Equação A.4}$$

Para 3 dimensões:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\overleftrightarrow{D} \nabla c \right) \quad \text{Equação A.5}$$

onde D passa a ser tratado como um tensor. A equação A.5 é conhecida como a Segunda Lei de Fick.

Se considerarmos que o coeficiente de difusão é independente da posição, a equação A.5 reduz-se a

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c \quad ; \quad \text{Equação A.6}$$

A.1.3- Algumas soluções mais comuns da Segunda Lei de Fick para D constante

Em geral, as soluções da Segunda Lei de Fick para D constante podem ser agrupadas em dois tipos. Quando a distância de difusão é curta em relação às dimensões da inhomogeneidade inicial, $c(x,t)$ pode ser expressa de forma mais simples em termos de uma função erro. Em caso contrário, $c(x,t)$ pode ser representada pelos primeiros termos de uma série infinita de funções ortogonais, tais como a Série de Fourier (caso unidimensional, em um retângulo ou em um paralelepípedo), Funções de Bessel (área retangular), Polinômios de Legendre (esfera), etc.

Para o caso unidimensional e com distância de difusão suficientemente curta, a equação A.6 pode ser escrita

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Equação A.7}$$

Solução Para Um Par de Sólidos Semi-Infinitos

Imaginemos a distribuição inicial que resulta, se uma peça de um elemento A puro for unida com uma outra peça formada por um elemento B puro. Se analisarmos o problema matematicamente, as condições de contorno para o processo difusivo poderão ser escritas assim:

$$\left\{ \begin{array}{l} a - c(x, 0) = c' H(x) \\ b - \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = c' \\ c - \lim_{x \rightarrow \infty} c(x, t) = 0 \end{array} \right\} \quad \text{Equação A.8}$$

onde H é a função de Heaviside.

As condições a e b mostram que no tempo $t=0$ e na origem, existe uma concentração c' iniciando o processo de difusão. Por outro lado, c indica que muito longe da junção entre as duas peças, não vai haver concentração de material difundido.

A solução da equação A.7 com as condições de contorno A.8 será dada por [31]:

$$c(x, t) = \frac{c'}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad \text{Equação A.9}$$

onde $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du$, que é a função erro.

A solução acima é apresentada graficamente para diversos instantes de tempo na Figura A.1.

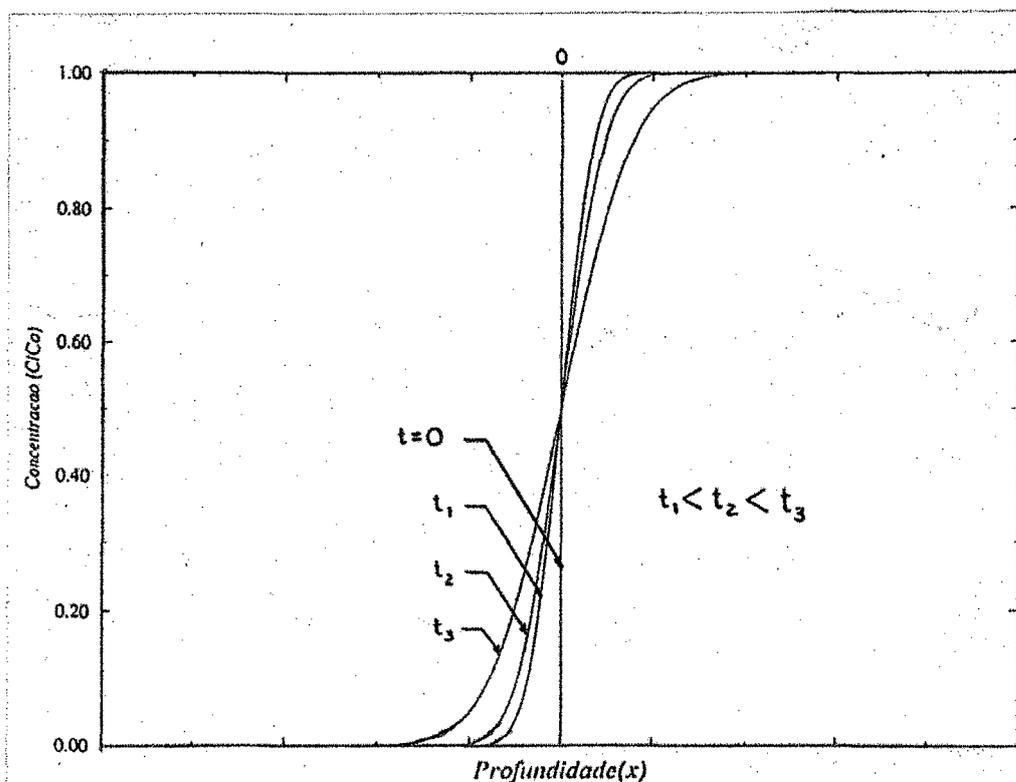


Fig. A.1 Solução da equação da difusão para um par de sólidos semi-infinitos em diversos tempos.

Solução Para Um Filme Fino

Consideremos, agora, a seguinte situação: uma certa quantidade α de impureza por unidade de área é introduzida num certo ponto x_0 de um dado meio (como um filme fino no meio de uma barra infinita). Podemos descrever matematicamente o processo de evolução temporal do perfil de concentração através das condições de contorno abaixo.

$$\left\{ \begin{array}{l} c(x,0) = \alpha \delta(x - x_0) \\ \lim_{x \rightarrow \infty} c(x,t) = \lim_{x \rightarrow -\infty} c(x,t) = 0 \end{array} \right\}$$

Equação A.10

onde $\delta(x)$ é a Distribuição de Dirac centrada em $x=0$.

A solução para a equação A.7 com as condições de contorno A.10 é então [32]:

$$c(x,t) = \frac{\alpha}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}\right] \quad \text{Equação A.11}$$

Esse resultado é ilustrado na Figura A.2 para diversos tempos.

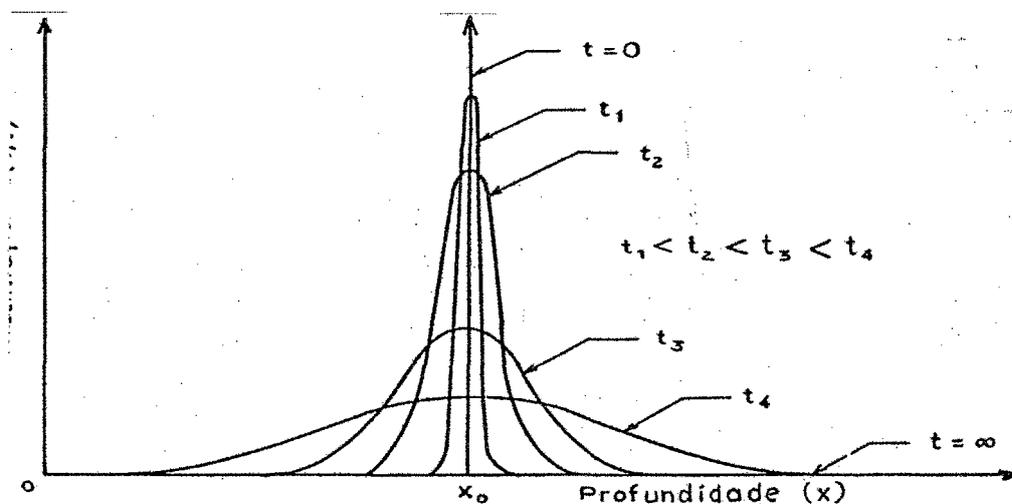


Fig. A.2 Solução de Filme Fino para diversos tempos

A.2- DIFERENTES DEFINIÇÕES DE COEFICIENTE DE DIFUSÃO

Situações físicas diversas podem levar a diferentes definições de coeficiente de difusão.

A.2.1- Coeficiente de autodifusão

Imaginemos uma concentração c de átomos do mesmo elemento químico da matriz onde está inserido, tal que $\nabla c \rightarrow 0$. Mas, vamos supor que esses átomos possam ser diferenciados de alguma forma, como por exemplo, pelo fato de serem radioativos.

Pela primeira Lei de Fick, temos:

$$J = -D^o \frac{\partial c}{\partial x}, \quad \text{Equação A.12}$$

onde D^o é chamado coeficiente de autodifusão.

Também costumamos chamar de autodifusão a homogeneização da composição isotópica em uma liga. Entretanto, os coeficientes de autodifusão na substância pura e na liga são diferentes.

A.2.2- Coeficiente de Heterodifusão ou Químico

Coeficiente de Heterodifusão à Diluição Mínima

Consideremos, uma pequena concentração c_i de átomos de um elemento (soluto) diferente daquele da matriz (solvente), tal que $\nabla c_i \rightarrow 0$. A quantidade de soluto é pequena suficiente para que mudanças na composição do solvente possam ser ignoradas. Assim temos:

$$J_i = -D_i^+ \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad \text{Equação A.13}$$

onde D_i^+ é chamado coeficiente de difusão à diluição infinita. Esse parâmetro é o que representa a mobilidade do soluto quando não há interação entre os difusores.

Coefficiente de Difusão Mútua ou Interdifusão

Imaginemos que se tenha posto em contato uma amostra de um elemento puro A com outra de um elemento B, os quais tem solubilidade sólida infinita um no outro. Fornecemos, então, energia suficiente para ativar a difusão. O processo de mistura dos componentes iniciar-se-á. Seja J_i ($i = A, B$) o fluxo da componente i com relação a um referencial fixo. Se a difusão dá-se na direção x , então a primeira Lei de Fick estabelece:

$$J_i = -\tilde{D} \frac{\partial c_i}{\partial x}, \quad \text{Equação A.14}$$

onde \tilde{D} é o coeficiente de difusão mútua ou de interdifusão.

A diferença entre esse coeficiente de difusão e o anterior está no fato de que, no presente caso, existe uma diferença de composição como consequência da difusão.

O coeficiente de difusão mútua não depende somente da mobilidade dos componentes, mas também da interação entre eles.

Coefficiente de Difusão Próprio ou Intrínseco

A mobilidade de cada componente pode ser caracterizada pelo coeficiente de difusão próprio. No caso particular em que os coeficientes de difusão próprios de todos os componentes são iguais, o coeficiente de difusão mútua coincide com o coeficiente de difusão próprio. Se não for assim, cada plano da rede, na região de difusão, move-se em relação a um referencial fixo. A rede move-se como um todo no sentido do componente de maior coeficiente de difusão próprio.

Podemos relacionar o fluxo J_i' do componente i no referencial móvel dotado de velocidade v igual a da rede através da seguinte expressão:

$$J_i' = J_i + c_i v, \quad \text{Equação A.15}$$

onde c_i é a concentração e J_i é o fluxo, em relação a um referencial fixo, do i -ésimo componente.

Definimos o coeficiente de difusão próprio D_i do i -ésimo componente como aquele observado no referencial móvel por:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x_i}, \quad \text{Equação A.16}$$

Embora o coeficiente de difusão próprio reflita mais especificamente a mobilidade de cada componente, ele ainda depende da composição da liga, pois esta é quem determina a vizinhança do átomo que difunde.

A.3- TEORIA ATÔMICA DA DIFUSÃO

Até aqui obtivemos apenas relações de validade geral. Agora, analisaremos modelos visando relacionar propriedades microscópicas dos sólidos com grandezas relacionadas a difusão.

A.3.1- O Modelo do Movimento Aleatório em Uma Dimensão

Microscopicamente, um sólido distingue-se de um meio contínuo por apresentar uma estrutura discreta, com átomos localizados em posições bem específicas. Consequentemente, o movimento dos átomos não se dá de forma contínua, mas sim aos saltos.

Podemos apresentar um conceito útil à tarefa de relacionar o coeficiente de difusão com mecanismos de migração de átomos. Esse conceito é o de movimento aleatório. Na sua versão unidimensional, o problema pode ser formulado assim: um átomo difusor partindo de uma dada posição, move-se por saltos de igual comprimento Δ , que é a distância entre os planos atômicos. A suposição de que os átomos que difundem só podem saltar uma distância fixa é razoável para redes cúbicas, quando desprezamos saltos até a segunda

esfera de coordenação. O sentido de cada salto, para a direita ou esquerda, é completamente independente do precedente.

Definimos a frequência de salto Γ como o número médio de saltos que um átomo realiza na unidade de tempo.

Tomemos dois planos vizinhos (1 e 2) situados em ' $x - (\Delta/2)$ ' e ' $x + (\Delta/2)$ ', respectivamente. A densidade de fluxo de átomos de 1 para 2 (J_+) e de 2 para 1 (J_-) é dada por

$$J_{\pm} = \frac{1}{2} c \left(x \pm \frac{\Delta}{2} \right) \Delta \Gamma, \quad \text{Equação A.17}$$

onde o fator $1/2$ surge porque os átomos que difundem saltam tanto para a direita quanto para a esquerda. Se tomarmos o fluxo líquido de átomos de 1 para 2 ($J = J_+ + J_-$) e expandimos as concentrações em Séries de Taylor centradas em x , retendo termos até segunda ordem em Δ , obtemos

$$J = -\frac{1}{2} \Gamma \Delta^2 \frac{\partial c}{\partial x}. \quad \text{Equação A.18}$$

Comparando com a primeira lei de Fick, identificamos:

$$D = \frac{1}{2} \Gamma \Delta^2. \quad \text{Equação A.19}$$

Generalizando para uma rede tridimensional

$$D = \gamma \Gamma \Delta^2, \quad \text{Equação A.20}$$

onde γ é um valor *ad hoc*. Nele já está incluído o valor $1/2$ da equação A.19. Para uma rede cúbica $\gamma = 1/6$.

Próximo a temperatura de fusão, os coeficientes de difusão de quase todos os metais são aproximadamente iguais a $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [33]. Se tomarmos então $\Delta = 3 \text{ \AA}$ na equação A.18,

obtemos $\Gamma \approx 10^7$ Hz. Isso quer dizer que cada átomo pode mudar de posição cerca de 10^7 vezes por segundo.

Podemos definir frequência de saltos para cada sítio da rede, de tal forma que:

$$\Gamma = \sum_{i=1}^z \Gamma_i, \quad \text{Equação A.21}$$

onde z é o número de primeiros vizinhos.

Para a rede cúbica de corpo centrado (bcc)

$$D = a^2 \Gamma_j, \quad \text{Equação A.22}$$

onde a é o parâmetro de rede. Como para a fase bcc todos os Γ_j são iguais, então a equação A.19 fica:

$$\Delta = \frac{2a}{\sqrt{3}} \quad \text{Equação A.23}$$

Fazendo o cálculo para uma rede cúbica de face centrada (fcc), obtém-se o mesmo resultado, o qual será válido para todas as redes cúbicas.

A.3.2- Principais Mecanismos de Difusão

Para relacionar-mos parâmetros empíricos da difusão com propriedades microscópicas, devemos utilizar mecanismos específicos de migração de átomos.

Mecanismo de Vacância (Substitucional)

Num cristal, alguns dos sítios da rede não estão ocupados. Estes sítios não ocupados são chamados vacâncias. Se um átomo em um sítio adjacente salta para dentro de uma

dessas vacâncias, o átomo é dito difundido por um mecanismo de vacância e a difusão é chamada substitucional.

A difusão por vacância é o mecanismo dominante de autodifusão e heterodifusão em metais e ligas, bem como, em compostos iônicos e óxidos. É esperado então, que o aumento de vacâncias na rede aumente o coeficiente de difusão.

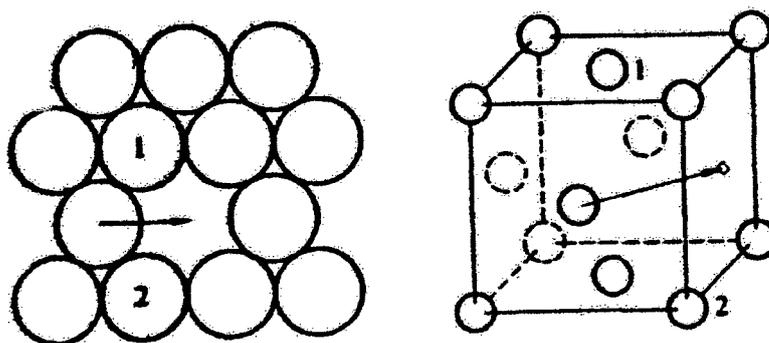


Fig. A.3 Movimento de difusão através de mecanismo de vacâncias [34].

Mecanismo Intersticial

Supõe-se que a impureza sofra difusão por um mecanismo de vacância. Entretanto, têm sido encontrados coeficientes de difusão de impurezas várias ordens de grandeza maiores do que o de autodifusão. Esta difusão ultra-rápida é totalmente incompatível com o mecanismo de vacâncias. Outro mecanismo, o intersticial, foi proposto para explicar este fenômeno.

Em metais, um átomo difunde por um mecanismo intersticial, quando ele passa de um sítio intersticial para alguns dos sítios intersticiais mais próximos sem deformação permanente da rede. Para um átomo situado em um desses sítios saltar para o sítio mais próximo, os átomos da rede na vizinhança devem mover-se o suficiente para permitir a

passagem do átomo intersticial. Se o átomo soluto é quase tão grande quanto o átomo solvente, a distorção da rede envolvida nesse mecanismo torna-se demasiadamente grande e outros mecanismos de difusão passam a dominar.

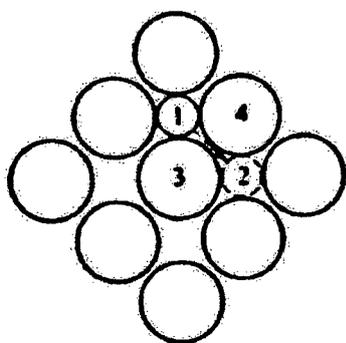


Fig. A.4 Movimento de difusão por mecanismo intersticial. [34].

Mecanismo de Movimento de Anel

A existência do mecanismo de movimento de anel, como indicado na Fig. 1.5, ainda não foi bem evidenciado. Segundo P. Haasen [34], ele pode ser energeticamente vantajoso em relação aos outros mecanismos quando ocorre um movimento simultâneo de vários átomos. Existe maior possibilidade de ocorrer este tipo de mecanismo em estruturas menos compactas, como a bcc, se comparada a outras mais compactas (fcc). Isto porque, a sua energia de ativação não é tão alta para este tipo de estrutura. Todavia, não podemos excluir a possibilidade de ocorrer este mecanismo em redes fcc.

Alguns metais bcc, apresentam uma certa anomalia, em temperaturas mais altas, no gráfico de D em função do inverso da temperatura. Isto tem sido atribuído a ativação do processo de difusão por mecanismo de troca de anel, pois é esperado que este mecanismo permita um brusco aumento da difusão depois de ativado.

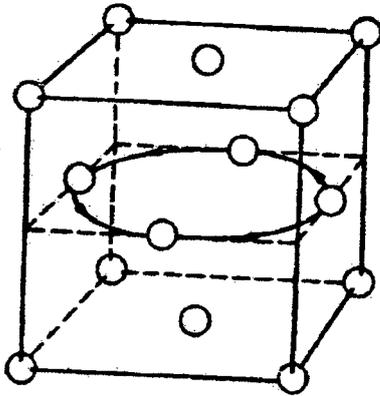


Fig. A.5 Movimento de difusão por anel para uma rede fcc [34].

A.3.3- Identificação do Mecanismo de Difusão

Aqui, daremos algumas regras semi-empíricas que permitem prever o mecanismo de difusão para um soluto em um dado solvente.

Substitucional

A principal diferença entre difusão substitucional e autodifusão deve-se a interação eletrostática entre o excesso de carga do soluto e a vacância. Átomos solutos, cuja valência excede aquela dos átomos da matriz comportam-se como defeitos pontuais positivos; eles têm, então, interação atrativa com as vacâncias. Esses solutos têm uma probabilidade aumentada de estar adjacente a vacância, resultando em coeficientes de difusão substitucionais maiores do que os de autodifusão.

Esperamos que átomos solutos que tenham:

- a-) raio atômico similar ou maior que aquele do solvente e/ou
 - b-) um caracter fortemente eletropositivo e/ou
 - c-) apresenta extensiva solubilidade sólida no solvente
- exibam um caracter predominantemente substitucional.

Intersticial

Podemos notar, as seguintes regras gerais quanto a probabilidade de ocorrência de difusão e dissolução intersticial de soluto:

a-) Fator tamanho:

- (i)- o metal hospedeiro deve ter uma estrutura relativamente aberta;
- (ii)- o soluto deve ser um átomo pequeno, tal que o átomo blindado possa ocupar sítios intersticiais da estrutura com um mínimo de superposição com os caroços iônicos da matriz.

b-) O soluto deve ser eletronegativo com respeito à matriz (baixa valência).

A.4- VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO COM A TEMPERATURA

Sabemos, empiricamente, que a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura (equação 1.23) segue a assim chamada Lei de Arrhenius (equação A.24), que é comum na cinética química:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q_o}{RT}\right)$$

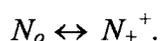
Equação A.24

onde D_o chamado fator de freqüência ou fator pré-exponencial, Q_o é a energia de ativação por mol e R é a constante universal dos gases.

A dependência da freqüência de saltos dos átomos com a temperatura é que nos dá a dependência de D com a temperatura. É bem conhecido da cinética química que, o fato de

uma constante de taxa específica de um processo, como por exemplo a frequência de saltos, ter dependência exponencial decrescente com o inverso da temperatura (Lei de Arrhenius) é indicativo da existência de uma barreira de energia entre as configurações inicial e final do processo.

No estado de equilíbrio de um grande número de átomos, existe uma fração desses (N_+^+) com energia suficiente para transpor a barreira de energia e outra no estado fundamental (N_0). Supondo um tempo de vida suficientemente longo para os átomos no estado excitado, de tal forma que possa ser atingido um equilíbrio, N_+^+ é dada pela constante de equilíbrio da reação.



Supondo uma distribuição de Boltzmann para a energia, podemos escrever:

$$N_+^+ = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_+^+}{RT}\right), \quad \text{Equação A.25}$$

onde ΔG_+^+ é a altura da barreira de energia. Considerando que um átomo com energia suficiente para vencer a barreira energética tem uma probabilidade por unidade de tempo $w_0 < 1$ de realizar um salto e identificando a frequência de salto Γ como a constante de taxa específica da “reação”, obtemos, por analogia com a cinética química,

$$\Gamma = w_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_+^+}{RT}\right). \quad \text{Equação A.26}$$

Como $D = \Gamma a^2$, que é válido para o sistema cúbico (equação A.22), então:

$$D = a^2 w_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_+^+}{RT}\right)$$

Usando a relação $G = H + T\Delta S$ entre a energia livre de Gibbs (G) e a entalpia (H):

$$D = a^2 w_0 \exp\left(\frac{\Delta S_+^+}{R}\right) \exp\left(-\frac{H_+^+}{RT}\right), \quad \text{Equação A.28}$$

e $Q=(H_+^+)$.

Enfim, podemos escrever a equação A.28 na mesma forma que a equação A.24 se fizermos:

$$D_0 = a^2 w_0 \exp\left(\frac{\Delta S_+^+}{R}\right). \quad \text{Equação A.29}$$

Agora, para um mecanismo de vacância, a equação A.25 tem de ser multiplicada pela probabilidade χ_v de que qualquer sítio da rede próximo esteja vacante.

$$\chi_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_v^\circ}{RT}\right), \quad \text{Equação A.30}$$

onde ΔG_v° é a energia livre de Gibbs de formação da vacância. Assim, a equação A.24 ainda é válida, mas agora:

$$D_0 = a^2 w_0 \exp\left(\frac{\Delta S_+^+ + \Delta S_v^\circ}{R}\right). \quad \text{Equação A.31}$$

A.5- DIFUSÃO ANÔMALA EM METAIS

Para melhor introduzirmos o conceito de difusão anômala em metais, vamos inicialmente, introduzir as características do comportamento considerado normal.

A.5.1- Difusão Normal

Autodifusão

O mecanismo dominante é o substitucional através de vacâncias.

A dependência do coeficiente de difusão D° com a temperatura obedece à Lei de Arrhenius empírica (equação A.30), onde o fator de frequência D_0° e a energia de ativação Q° são independentes da temperatura.

A energia de ativação é obtida pela regra empírica

$$\frac{Q^o}{T_m} = 34 \text{ cal/K}, \quad \text{Equação A.32}$$

ou

$$Q^o = 16,5 L_m, \quad \text{Equação A.33}$$

onde Q^o é dado em cal/mol, L_m é o calor de sublimação dado, também, em cal/mol e T_m é a temperatura de fusão.

O fator de frequência está compreendido no intervalo:

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \leq D_o^o \leq 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}. \quad \text{Equação A.34}$$

Heterodifusão

As impurezas difundem de forma normal, se pudermos aplicar os critérios abaixo relacionados:

- a) o coeficiente de difusão da impureza segue a Lei de Arrhenius empírica (equação A.30);
- b) as energias de ativação da impureza (Q_i) e de autodifusão (Q_o) estão relacionadas da seguinte forma:

$$5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \leq D_{o,i} \leq 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} \quad \text{Equação A.35}$$

A.5.2- Difusão Anômala

Podemos observar diversas situações, onde a difusão de algum soluto em um solvente, não obedece a Lei de Arrhenius. A difusão pode ser diversas vezes maior.

Podemos associar esta anomalia, principalmente em metais, a fatores extrínsecos. Entre os fatores extrínsecos mais importantes, salientamos:

- a-) defeitos na rede do metal;
- b-) introdução de impurezas no sistema, como o oxigênio, onde podemos criar defeitos na rede ou torná-la menos compacta.

APÊNDICE B

ALGUNS DADOS DO SISTEMA Fe-Ni

Dados Cristalográficos

Mineral	Sistema	Classe	Grupo Espacial	Parâmetro de Rede		Linhas	
				a_0 (Å)	c_0 (Å)	d (Å)	Intensidade
Kamacita (Fe,Ni) solução sólida de até 8% at. Ni	C	m3m	Fm3m	8,603	-	2,03	100
						1,967	60
						1,435	30
Awaruita $Ni_{2,3}Fe$	C	m3m	Pm3m	3,59	-	2,06	100
						1,78	30
						1,26	20
Taenita (Fe,Ni) desordenada	C	m3m	Fm3m	7,168	-	3,34	100
						2,88	80
						2,53	80
Tetrataenita $Fe_{50}Ni_{50}$ ordenada	Q	4/mmm	P4/mmm	2,533	3,582	3,34	100
						2,879	80
						2,526	80
* Antitaenita Fe_3Ni	não disponível	não disponível	não disponível	não disponível	não disponível	não disponível	não disponível

* Novo mineral proposto por R. Scorzelli e D. Rancourt, mas que ainda não foi confirmado por outros autores.

a_0 → parâmetro de rede

c_0 → parâmetro de rede ($90^\circ a_0$)

C → Cúbica

Q → Tetragonal

d → Espaçamento entre planos

Fonte: <http://cri.ensmp.fr/gm/>

Temperaturas de ordenamento crítico e Temperaturas de Curie para as Ligas FeNi e FeNi₃

FeNi (tetrataenita): fase quimicamente ordenada possui superestrutura L1₀ [18]

- Temperatura de ordenamento crítico: 593 K [18]
- T_C para a fase quimicamente ordenada: 840 K [12]
- T_C para a fase quimicamente desordenada: 785 K [12]

FeNi₃: fase quimicamente ordenada possui superestrutura L1₂ [14]

- Temperatura de ordenamento crítico: 770 K [12]
- T_C para a fase quimicamente ordenada: 940 K [12]
- T_C para a fase quimicamente desordenada: 850 K [12]

EVOLUÇÃO DA METALURGIA E METEORÍTICA

Podemos associar as fases presentes em nossas amostras (sintéticas) com minerais naturais, principalmente de meteoritos. A kamacita (que corresponde na metalurgia do Fe-C à ferrita), a fase Fe₅₀Ni₅₀ ordenada pode ser referida a tetrataenita (que não tem correspondente no sistema Fe-C) e a fase γ-Fe-Ni a taenita (que na metalurgia do sistema Fe-C corresponde a austenita).

EVOLUÇÃO DA METALURGIA E METEORÍTICA						
1863-1947 Metalurgia do Ferro Meteoritos Fe-Ni usados para compreender o equilíbrio de fases em ligas Fe-Ni	1948- Diagrama de fases Fe-Ni Sachs, ASM Handbook 1949-Diagrama de fases Fe- Ni Owen e Liu	1950-presente Ciência dos Materiais Metalurgia		Ciência Planetária Meteoritos		
Terminologia						
Intercâmbio Metalurgia = Meteorítica Ferrita = Kamacita Austenita = Taenita	Separação Metalurgia Meteorítica Ferrita Kamacita Austenita Taenita	Barreira <table border="1" style="margin: auto; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 5px;">Metalurgia Ferrita Austenita</td> <td style="padding: 5px;">Meteorítica Kamacita Taenita</td> </tr> </table>			Metalurgia Ferrita Austenita	Meteorítica Kamacita Taenita
Metalurgia Ferrita Austenita	Meteorítica Kamacita Taenita					

Fig. B.1 Diagrama mostrando a evolução da terminologia da metalurgia e da meteorítica como campos de estudo distintos.

6- BIBLIOGRAFIA

- [1]-O. Kubaschewsk; Iron Binary Phase Diagrams. Springer Verlag, 1982.
- [2]-C. W. Yang, D. B. Williams, J. I. Goldstein; A Revision of the Fe-Ni Phase Diagrama at Low Temperatures ($< 400^{\circ} \text{C}$). *J. Phase Equil.*, **17** (6), 522-531, 1996.
- [3]-B. Liu, R. Huang, J. Wang, H. M. Widatallah, H. Lu, J. Zang, J. Liu; Mössbauer Investigation of Fe-Ni Fine Particles. *J. Appl. Phys.*, **85** (5), 1010-1013, 1999.
- [4]-L. B. Hong, B. Fultz; Two-phase Coexistence in Fe-Ni Alloys Synthetized by Ball Milling. *J. Appl. Phys.*, **79** (8), 3946-3955, 1996.
- [5]-M. Pekala, D. Oleszak, E. Jartych, J. K. Zurawicz; Structural and Magnetic Study of Mechanically Alloyed Fe-Ni. *NanoStructural Met.*, **11** (6), 789-796, 1999.
- [6]-J. W. Freeland, I. L. Grigorov, S. C. Walker; Magnetic Phase Transition in Epitaxial $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$. *Phys. Rev.B*, **57** (1), 80-83, 1998.
- [7]-Y. Y. Chuang, Y. A. Chang, R. Schmid; A Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibra of the Fe-Ni System Below 1200 K. *Metall. Trans.A*, **17**, 1373-1380, 1986.
- [8]-K. B. Reuter, D. B. Williams, J. I. Goldstein; Determination of the Fe-Ni Phase Diagrama Below 400°C . *Metall. Trans.A*, **20**, 719-725, 1989.
- [9]-Y. V. Baldokhin, P. Y. Kolotyркиn, Y. I. Petrov, E. A. Shafranovsky; On the Exhibition of High and Low Spin States of the fcc Phase in Ultrafine Fe and Fe-Ni Particles. *Phys. Lett.A*, **189**, 137-139, 1994.

- [10]-H. Franco, H. Rechenberg; A Mössbauer Study of the Imiscibility Gap in Iron-Nickel Invar Alloys. *J. Phys.F: met.Phys.*, **15**, 719-725, 1985.
- [11]-M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, G. G. Reddy; First-principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-metal Alloys. *Phys. Rev.B*, **52** (1), 188-209, 1995.
- [12]-M. Z. Dang, D. G. Rancourt; Simultaneous Magnetic and Chemical Order-Disorder Phenomena in Fe₃Ni, FeNi, Fe Ni₃. *Phys. Rev.B*, **53** (5), 2291-2301, 1996.
- [13]-M. M. Abd-Elmeguid; High-pressure Studies on Invar Alloys: a Key for Understanding Itinerant Electron Magnetism. *Nuc. Instr. Met. Phys. Res.B*, **76**, 159-165, 1993.
- [14]-P. Leech, C. Sykes; The Evidence for a Superlattice in Nickel-Iron Alloy Ni₃Fe. *Philos. Mag.* **27**, 742-753, 1939.
- [15]-J. Danon, R. B. Scorzelli, I. S. Azevedo, W. Curvello, J. F. Albertsen, J. M. Knudsen; Iron-Nickel Superstructure in Metal Particles of Chondrites. *Nature* **281**:(5731), 469-471, 1979.
- [16]-R. J. Weiss; Origin of Invar Effect. *Proc. Phys. Soc.* **82**, 281, 1963.
- [17]-H. Rechenberg; Hiperfine Fields and Fe Magnetic Moments in Fe-Ni Invar Alloys. *Hyper. Interact.*, **54**, 683-688, 1990.
- [18]-R. B. Scorzelli, J. Danon; Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction Studies of Fe-Ni Order-Disorder Processes in a 35 % Ni Meteorite (Santa Catharina). *Physica Scripta*, **32**, 143-148, 1985.
- [19]-D. G. Rancourt, R. B. Scorzelli; Low-Spin γ_{LS} -Fe-Ni Proposed as New Meteoritic Mineral – Reply. *J. Magn. Magn. Mat.*, **174**, 324-330, 1997.

- [20]-R. Bolsoni, E. Lima Jr., V. Drago; Estudo das Ligas Fe₅₁Ni₄₉ e Fe₆₅Ni₃₅ na Forma de partículas Ultra Finas. *Livro de Resumos do XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, pg. 154 - São Lourenço-Brazil, 09 a 13 de maio de 2000.
- [21]-R. B. Scorzelli; A Study of Phase Stability in Invar Fe-Ni Alloys Obtained by Non-Conventional Methods. *Hyper. Interact.*, **110**, 143-150, 1997.
- [22]-L. Amaral, R. B. Scorzelli, A. Paesano, M. E. Brückmon, A. B. Dominguez, T. Ono, N. Hosoi; Mössbauer Study on Phase Separation in Fe-Ni Multilayers Under Ion Bombardment. *Surface Science*, **389**, 103-108, 1997.
- [23]-A. F. Schemeckembecher; Chemical Nickel-Iron films. *J. Electrochem. Soc.*, 778-782, 1966.
- [24]-A. F. Schemeckembecher; Autocatalytic (Electroless) Nickel and Nickel-Iron Plating for Electronic Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 905-909, 1971.
- [25]-S. S. Djokic; Electroless Deposition of Cobalt Using Hydrazine as a Reducing Agent. *J. Electrochem. Soc.*, 2358-2363, 1997.
- [26]-D. K. Simpson; Hydrazine: A Powerfull Metal Reductant. *Met. Fin.*, **83** (4), 57-60, 1985.
- [27]-Y. S. Chang, I. J. Hsieh; Electron Microscopy Investigation of the Initial Electroless Deposition of Iron-Nickel Alloy on Silicon From Hydrazine Bath. *Plaing. Surf. Fin.*, **77** (1), 52-55, 1990.
- [28]-B. D. Cullity; Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

- [29]-R. A. Brand, *Internal Report*, Angwandte Physik, University Dusberg, 1987.
- [30]-R. A. Brand, G. Le Caer, *Nuclear Instruments & Methods B*, 1988.
- [31]-J. Crank; *The Matematics of Diffusion*. Calderon Press, Oxford, 1956.
- [32]-E. Butkov; *Física Matemática*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1978.
- [33]-B. S. Bokshtein; *Difusion en Metales*. Mir, Moscú, 1978.
- [34]-P. Haasen; *Physical Metallurgy*. Cambridge University Press, 1978.
- [35]-P. Z. Budka, J. R. M. Viertel, S. T. Thamboo; *Meteorites and the Iron-Nickel Diagram*.
Advanc. Mat. & Processes, 27-30, 1996.