

Ailton da Silva Ferreira

**SÍNTESE DA LIGA NANOESTRUTURADA $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) E
CARACTERIZAÇÃO EM CONDIÇÕES AMBIENTE E
EXTREMAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Cardoso de Lima

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Ferreira, Ailton da Silva
SÍNTESE DA LIGA NANOESTRUTURADA Ti50Ni25Fe25 (B2) E
CARACTERIZAÇÃO EM CONDIÇÕES AMBIENTE E EXTREMAS / Ailton
da Silva Ferreira ; orientador, João Cardoso de Lima -
Florianópolis, SC, 2015.
115 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

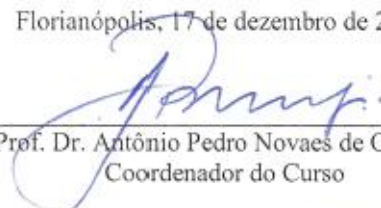
1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Moagem
mecânica. 3. Liga memória de forma. 4. Altas pressões. 5.
transformações martensíticas. I. de Lima, João Cardoso. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Ailton da Silva Ferreira

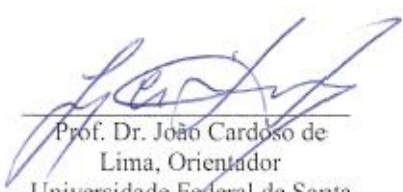
**SÍNTESE DA LIGA NANOESTRUTURADA $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) E
CARACTERIZAÇÃO EM CONDIÇÕES AMBIENTE E
EXTREMAS**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 17 de dezembro de 2015.



Prof. Dr. Antônio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Curso

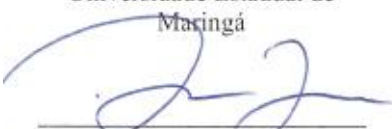
Banca Examinadora:



Prof. Dr. João Cardoso de
Lima, Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof. Dr. Altair Sória Pereira
Universidade Federal do Rio
Grande do Sul


Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.
Universidade Estadual de
Maringá


Prof. Dra. Sônia Maria Hickel
Probst
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof. Dr. Alexandre Lago
Universidade Federal de Santa
Catarina


Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein
Universidade Federal de Santa
Catarina

Este trabalho é dedicado a minha Mãe
Elza dos Reis da Silva e aos meus
irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, por ter me aceitado e me proporcionado uma bolsa de estudos e excelentes condições de estudo e pesquisa. Ao meu orientador, Prof. Dr. João Cardoso de Lima, por ter me aceitado como aluno de doutorado mesmo quando não pretendia orientar mais nenhum aluno. Ninguém contribuiu mais diretamente, do que ele, para o a realização deste estudo de doutorado, e da minha formação profissional e científica. Aos amigos Dr. Robson Lourenço Cavalcante e a Sra. Patrícia Bodanese Prates pela ajuda com as medidas de magnetização, microscopia eletrônica e difração de raios x. Ao secretário do PGMAT, Sr. Rogério de Campos. Ao grande amigo Dr. Pablo Roberto Rovani, que me prestou inestimável e, sobretudo imediata, ajuda nas medidas de difração de raios x sob altas pressões, o ponto de partida deste trabalho. Aos amigos Profs. Drs. Andrea Paesano Júnior e Flávio Francisco Ivashita, pelas valiosas medidas e ajuda com as análises de espectroscopia Mössbauer. A minha mãe, Elza dos Reis da Silva, por me apoiar, incentivar e me ajudar nos momentos mais difíceis. Aos meus irmãos, Ataíde e Dailton da Silva Ferreira e amigos, em especial ao Dr. Rodrigo, pelos os incentivos e apoio em todos os momentos.

“Quem já passou por essa vida e não viveu, pode ser mais, mas sabe
menos do que eu...”
(Vinicius de Moraes)

RESUMO

Uma liga memória de forma $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ foi produzida por moagem mecânica. Suas propriedades estruturais, térmicas e magnética foram estudadas usando as técnicas difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC - *differential scanning calorimetry*), espectroscopia de absorção fotoacústica, magnetometria de amostra vibrante (VSM - *vibrating sample magnetometry*) e espectroscopia Mössbauer (ME – Mössbauer spectroscopy). Após 8 horas de moagem, o difratograma de DRX mostrou a nucleação da fase nanométrica $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) e uma fase amorfa (em pequena fração volumétrica), a qual foi confirmada por medidas de DSC. A curva de histerese medida por VSM e os espectros Mössbauer medidos em baixas temperaturas mostraram que a liga $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) possui características típicas de materiais ferromagnéticos moles. Os efeitos da alta pressão sobre a estabilidade estrutural da liga $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) foram estudados usando a técnica de difração de raios X por dispersão angular. Os difratogramas em função da pressão foram registrados à temperatura ambiente. Para pressões desde a pressão atmosférica até 7,0 GPa, os difratogramas mostraram a fase B2 (c.c.c.) e Ni elementar e/ou de uma solução sólida (SS)-(Fe,Ni). Para pressões entre 7,0 e 9,0 GPa, foi observada a transformação martensítica da estrutura B2 em uma B19 (de estrutura trigonal-hexagonal), bem como o desaparecimento da fase correspondente ao Ni elementar e/ou SS-(Fe,Ni). Além disso, observou-se a nucleação da fase $FeNi_3$. As fases B19 e $FeNi_3$ permaneceram até a mais elevada pressão utilizada (18,0 GPa). Os espectros ME em função da temperatura corroboraram os difratogramas ADXRD registrados uma função da pressão. Durante a descompressão, a transformação estrutural inversa B19 \rightarrow B2 foi observada em torno de 5,0 GPa, bem como o desaparecimento da fase $FeNi_3$. Simulações dos espectros ME registrados em função de baixas temperaturas usando o método de distribuição do campo revelaram valores de campos magnéticos hiperfinos muito baixos para a faixa de temperatura utilizada. Além disso, observou-se um aumento gradual da ordem ferromagnética da liga com a diminuição da temperatura até a menor temperatura utilizada (15 K).

Palavras-chave: moagem mecânica, materiais nanoestruturados, transformação martensítica, altas pressões, espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

A shape memory $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ alloy was produced by mechanical alloying technique. Its structural, thermal and magnetic properties were studied by the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), photoacoustic absorption spectroscopy (PAS), vibrating sample magnetometry (VSM) and Mössbauer spectroscopy (ME) techniques. After 8 h of milling, XRD pattern showed the formation of the nanostructured $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) and amorphous phases. The latter was confirmed by DSC measurements. VSM and ME measurements showed that the $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ alloy has a soft ferromagnetic behavior. High-pressure effect on its structural stability was studied using Angle-dispersive X-ray diffraction (ADXRD) measurements at the room temperature. From atmospheric pressure up to 7 GPa, the ADXRD patterns showed the B2 (b.c.c) phase and elemental Ni and/or a solid solution (SS)-(Fe,Ni). For pressures between 7.0 and 9.0 GPa, it was observed the martensitic phase transformation of B2 structure into a trigonal/hexagonal (B19) structure and the disappearance of elemental Ni and/or SS- (Fe, Ni) phase. Also, the nucleation of the FeNi_3 phase was observed. The B19 and FeNi_3 phases remain up to the highest pressure used (18 GPa). ME spectra as a function of temperature corroborated the recorded ADXRD patterns as a function of pressure. During decompression, the reverse structural B19 \rightarrow B2 transformation was observed at about 5.0 GPa as well as the disappearance of FeNi_3 . Simulation of the recorded ME spectra as a function of low temperatures using field distribution revealed very low hyperfine magnetic field values throughout the temperature range used. Also, it was observed a gradual increase in the ferromagnetic order alloy with decreasing temperature up to the lowest used temperature (15 K).

Keywords: mechanical alloying, nanostructured materials, martensitic transformation, high pressure, Mössbauer spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura atômica de materiais nanoestruturados em duas dimensões.....	28
Figura 2: Diagrama de fases Ni-Ti.....	29
Figura 3: Estruturas cristalina das fases martensíticas em ligas Ni-Ti (a) B2; (b) B19; (c) B19'.....	30
Figura 4: As três rotas possíveis de transformações martensíticas observadas em ligas NiTi.....	32
Figura 5: Curva de DSC para a liga $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$	33
Figura 6: Evolução do pico de difração de raios x do conjunto de planos (110) da fase B2 em função de temperatura, durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) obtidos para uma liga NiTi tratada termicamente em $560^{\circ}C$	34
Figura 7: Espectros Mössbauer em baixas temperaturas para a liga $Ti_{50}Ni_{47}Fe_3$ (B2).....	35
Figura 8: Padrões de difração de raios x da liga $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ (a) Em condições ambiente. (b) Sob pressão de 6,0 GPa.....	36
Figura 9: Uma experiência de difração de raios X.....	44
Figura 10: Planos refletindo raios X especularmente.....	45
Figura 11: Diagrama esquemático de um difratometro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = eixo ao redor do qual giram a amostra e detector.....	46
Figura 12: Diagrama ilustrativo de difração de raios X por transmissão.....	48
Figura 13: Célula de bigorna de diamante, DAC.....	50
Figura 14: Evolução da fluorescência do rubi em diferentes com a pressão.....	51
Figura 15: Esquema do espectrômetro Mössbauer.....	60
Figura 16: (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental; (b) deslocamento isomérico (d) em um espectro Mössbauer.....	61
Figura 17: Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe , e os espectros resultantes.....	62
Figura 18: Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética (efeito Zeeman nuclear) no ^{57}Fe e o espectro Mössbauer resultante.....	62
Figura 19: Padrão de difração de raios x em condições ambiente para o pós como-móidos $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ e simulação Rietveld.....	70
Figura 20: Termogramas de DSC para o pó $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ como-móido.....	71

Figura 21: Padrões de DRX para os pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ como-moído e tratado termicamente em $550^{\circ}C$	73
Figura 22: Imagem obtida por MEV dos pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moído.....	74
Figura 23: Espectro de EDS realizado sobre os pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moído.....	74
Figura 24: Curva de magnetização do pó $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moído e tratado termicamente em $550^{\circ}C$ por 30 minutos.....	75
Figura 25: Amplitude do sinal fotoacústico para o pó $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moído e tratado termicamente.....	76
Figura 26: Fase do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente.....	77
Figura 27: Inclinações das linhas retas para o sinal fotoacústico, no intervalo de frequência entre 20 a 30 Hz para a amostra como-moída e tratada.....	78
Figura 28: Inclinações das linhas retas para a fase do sinal fotoacústico, no intervalo de frequência entre 20 a 30 Hz para a amostra como-moída e tratada.....	78
Figura 29: Amplitude do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente.....	79
Figura 30: Fase do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente e ajustes a equação que determina a flexão termoelástica (linha cheia).....	80
Figura 31: Padrões de DRX <i>in situ</i> em função da pressão (compressão) da liga nanoestruturada $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moído.....	81
Figura 32: Padrões de DRX experimentais e simulados em 0,5 GPa....	84
Figura 33: Dependência da distância interplanar com a pressão da linha de difração (110) para a fase B2.....	84
Figura 34: (a) tamanho aparente dos cristalitos, (b) microdeformações e (c) fração volumétrica para a fase B2.....	85
Figura 35: Dependência das distâncias interatômicas Ni-Ni e Ni-Ti com a pressão para a fase B2.....	86
Figura 36: Volume da célula unitária por fórmula em função da pressão para as fases B2 e B19.....	87
Figura 37: Volume da célula unitária em função da pressão para a fase Ni ou SS-(Ni, Fe).....	88
Figura 38: Difractogramas experimentais e simulados em 9,0 GPa para as fases B19, FeNi3 e tungstênio.....	89
Figura 39: Distâncias interplanares versus pressão para as linhas de difração (112) e (300) da fase B19.....	92

Figura 40: Tamanho médio dos cristalitos e microdeformação considerando as linhas de difração (112) e (300) da fase B19.....	93
Figura 41: Volume da célula unitária em função da pressão para a fase FeNi_3	94
Figura 42: Padrões de DRX para a compressão juntamente com os medidos na descompressão.....	95
Figura 43: Termograma de DSC para o pó como-moído $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ no resfriamento.....	96
Figura 44: Espectros Mössbauer para a amostra como-moída $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2), obtidos nas temperaturas de 298 K (a), 250 K (b), 200 K (c) e 13 K (d).....	98
Figura 45: Campo magnético hiperfino em função da temperatura, para a amostra $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$. (B2) como-moída.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Módulo volumétrico de alguns sólidos elementares à temperatura ambiente.....	40
Tabela 2: Equações da distância interplanar entre os planos adjacentes no conjunto (hkl) para os sistemas cristalinos.....	47
Tabela 3: Composição química dos pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-móido.....	74
Tabela 4: Parâmetros estruturais das fases B2 e SS-(Fe,Ni).....	82
Tabela 5: Parâmetros estruturais para as fases B19 e $FeNi_3$	90
Tabela 6: Parâmetros hiperfinos dos espectros Mössbauer a amostra como-móida $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$	100

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	23
CAPÍTULO 1	27
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
1.1 Materiais nanoestruturados.....	27
1.2 Considerações sobre ligas Ni-Ti e transformações martensíticas.....	28
1.3 Efeitos de altas pressões em materiais cristalinos e nanoestruturado.....	37
1.4 Considerações sobre as equações de estado.....	40
1.5 Equações de estado isotérmica.....	41
CAPÍTULO 2	43
MÉTODOS	43
2.1 Síntese de ligas por moagem mecânica.....	43
2.2 Difração de raios X.....	44
2.2.1 Difração de raios x por transmissão.....	48
2.2.2 Difração de raios x sob altas pressões.....	49
2.3 Método Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas.....	52
2.3.1 Principais grandezas do método Rietveld.....	52
2.4 Determinação de tamanho de cristalito e microdeformação.....	55
2.5 Espectroscopia de absorção fotoacústica.....	57
2.6 Espectroscopia Mössbauer.....	59
2.7 Magnetômetro de amostra vibrante.....	63
2.8 Calorimetria diferencial de varredura.....	63
CAPÍTULO 3	65
PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	65
3.1 Síntese da liga	65
3.2 Técnicas de medidas em condições ambiente.....	65
3.2.1 Difração de raios X.....	65
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	66
3.2.3 Espectroscopia de absorção fotoacústica.....	66
3.2.4 Magnetometria de amostra vibrante.....	66
3.2.5 Espectroscopia Mössbauer.....	67

3.3 Técnicas de medidas em condições extremas.....	67
3.3.1 Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas.....	67
3.3.2 Difração de raios X sob altas pressões.....	67
CAPÍTULO 4.....	69
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
4.1 Resultados estruturais, térmicos e magnéticos em condições ambiente.....	69
4.1.1 difração de raios X.....	69
4.1.2 Calorimetria diferencial de varredura e tratamento térmico.....	71
4.1.3 Difração de raios x da amostra tratada termicamente.....	72
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão em energia.....	73
4.1.5 Magnetometria de amostra vibrante.....	75
4.1.6 Espectroscopia de absorção fotoacústica.....	76
4.2 Resultados estruturais e magnéticos em condições extremas.....	80
4.2.1 Difração de raios X sob altas pressões.....	81
4.2.2 Calorimetria diferencial de varredura em baixas temperaturas.....	96
4.2.3 Espectroscopia mössbauer em baixas temperaturas.....	97
CAPÍTULO 5.....	101
CONCLUSÕES.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da sociedade moderna, tem surgido a necessidade de novos materiais para aplicações tecnológicas, pois muitas das tecnologias que tornam a nossa vida mais confortável estão intimamente relacionadas ao acesso a materiais avançados que operam utilizando princípios relativamente intrincados e sofisticados, como, por exemplo, os materiais usados em lasers, circuitos integrados e aeronaves. Entre os materiais que apresentam alguns requisitos interessantes (e práticos) estão as ligas com memória de forma (ou SMA - *Shape Memory Alloys*). Uma liga desse tipo, após ter sido deformada e ao ser submetida a um tratamento térmico apropriado, possui a habilidade para voltar ao seu tamanho e forma antes da deformação ^[1,2].

As primeiras ligas a apresentarem o efeito memória de forma foram as ligas Au-Cd e Cu-Zn. Porém, na década de 1960 foi descoberto que outras ligas, como Ti-Co, Ti-Pd, Ti-Au e Ni-Ti exibiam esse fenômeno. Em especial, houve um grande interesse comercial pelas ligas Ni-Ti devido às suas importantes características adicionais, tais como alta resistência mecânica, durabilidade e resistência à corrosão ^[4-6]. Hoje, essas ligas têm sido extensivamente estudadas devido ao seu alto potencial de aplicação na indústria eletrônica, aeroespacial e na medicina. Em particular, na medicina uma aplicação importante dessas ligas é em filtros para coágulos no sangue, extensores coronários, suportes para ossos e aparelhos dentários, devido a sua excelente compatibilidade biológica ^[3].

As ligas a base de Ni-Ti podem ser produzidas por várias técnicas e em diferentes formatos (na forma *bulk* ou nanoestruturada) ^[14-16]. Uma alternativa para produção dessas ligas é a moagem mecânica (MM). Método bem conhecido e muito eficiente para produzir ligas em pó na forma nanoestruturada ^[17, 18].

Na composição equiatômica do diagrama de fases Ni-Ti, uma fase (chamada de austenita B2) possui estrutura cúbica de corpo centrado em altas temperaturas. Com o resfriamento, a austenita se transforma espontaneamente em uma fase martensítica de estrutura monoclinica (denominada de fase B19'). Entretanto, sob determinadas condições uma fase intermediária de estrutura hexagonal ou ortorrômbica (denominada de B19 e R) pode aparecer. Com o aumento da temperatura, a transformação martensítica inversa da fase B19' em B2 diretamente, ou através da fase intermediária (B19), é observada. Essas transformações são averiguadas ao longo de uma ampla faixa de

temperaturas (entre aproximadamente -200°C e 150°C) e dependem da razão Ni-Ti e da adição de outros elementos (p. ex., Fe e Cu). A reversibilidade das transformações martensíticas é a essência do efeito memória de forma ^[1, 7, 8].

As transformações martensíticas e o efeito memória de forma em ligas Ni-Ti na forma *bulk*, têm sido normalmente estudadas por calorimetria diferencial de varredura, resistividade elétrica e difração de raios X em função da temperatura ^[9, 10]. Entretanto, não existem muitos estudos sob aplicação de altas pressões hidrostáticas. A literatura contém apenas alguns trabalhos usando efeitos de torção sob alta pressão (HPT, da sigla em inglês *High Pressure Torsion*) sob a liga NiTi (B2), com o intuito de provocar severas deformações plásticas ^[11, 13].

A aplicação de altas pressões em materiais pode provocar alterações significativas nas propriedades físicas e no desempenho desses materiais devido à compressão da rede. Com a diminuição das distâncias interatômicas e aumento na densidade, transições de isolante para condutor, mudanças de valência e transições de fases podem ocorrer ^[21, 22]. Atualmente, grandes esforços experimentais na área de altas pressões vêm sendo feitos a fim de investigar possíveis transições de fase, obter parâmetros elásticos, gerar novas transições de fases e alterar as propriedades mecânicas dos materiais ^[39].

Baseado no que foi dito acima e motivado pelo fato de que a moagem mecânica é um ótimo método para obtenção de ligas metálicas nanoestruturadas, o presente trabalho de doutorado teve como objetivo produzir uma liga nanoestruturada Ti₅₀Ni₂₅Fe₂₅ (B2) por moagem mecânica de pós elementares Ti, Ni e Fe e caracterizá-la por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de absorção fotoacústica, magnetometria de amostra vibrante e espectroscopia Mössbauer em condições ambiente. Além disso, o presente estudo teve como objetivo principal realizar um estudo sistemático das transformações de fases martensíticas a partir do processamento de altas pressões e baixas temperaturas.

Objetivando investigar as transformações martensíticas da liga produzida sob altas pressões e baixas temperaturas, iniciaram-se duas colaborações, uma entre o Laboratório de Materiais Especiais do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (DFI-UFSC) e o Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA), do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e outra entre o DFI-UFSC e o Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Física da Universidade

Estadual de Maringá (DFI-UEM). Assim constituídas as parcerias, após as caracterizações em condições ambiente, a amostra foi submetida a altas pressões (até 18,0 GPa) e investigada por difração de raios X *in situ*. Em seguida, a amostra foi submetida a baixas temperaturas (até 15 K) e investigada por espectroscopia Mössbauer.

O presente estudo é descrito em cinco capítulos. No capítulo 1 é apresentada, de forma resumida, uma descrição das principais características de materiais nanoestruturados, ligas a base de níquel-titânio, bem como as transformações martensíticas nessas ligas e os efeitos de altas pressões em materiais cristalinos e nanocristalinos. Ainda no capítulo 1, são consideradas as equações de estado isotérmicas. No capítulo 2, são apresentados conceitos básicos sobre os métodos e técnicas utilizadas. No capítulo 3, são apresentados os procedimentos experimentais adotados neste trabalho para síntese e análise da liga. Em seguida, no capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões. Por final, no capítulo 5, é feita a conclusão geral do trabalho.

CAPÍTULO 1

Fundamentação teórica

1.1 Materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados (MNs) são sólidos em não-equilíbrio, de elementos estruturais – normalmente cristalinos – com dimensões menores do que 100 nm, ao menos em uma direção. Os MNs são constituídos basicamente por duas componentes: uma cristalina, de dimensões de 2 a 100 nm e outra interfacial, composta por uma grande quantidade de defeitos, tais como contornos de grão, contornos de fase, discordâncias e etc. Os MNs possuem alta área específica relativa e devido a isso os efeitos de superfície passam a ter um papel importante. Algumas características físicas e químicas dos MNs, tais como dureza, ponto de fusão e estrutura eletrônica podem ser diferentes do material na forma *bulk* (dimensões > 100 nm). Assim, os nanomateriais podem exibir novas, ou melhoradas, propriedades físicas e novas possibilidades de aplicações tecnológicas podem surgir ^[22,23].

A Figura 1 apresenta uma representação esquemática da estrutura de um material nanocristalino em duas dimensões. Os cristais são representados por arranjos hexagonais de átomo com diferentes orientações cristalográficas (círculos pretos). As regiões de contornos (círculos abertos) são caracterizadas por uma reduzida densidade atômica e desvios nos espaçamentos atômicos em relação ao cristal perfeito. As estruturas atômicas das regiões cristalinas são muito similares. A única diferença entre elas é a orientação cristalográfica. Na região dos contornos, a densidade atômica média e o número de coordenação são bem diferentes dos cristalitos. A presença de duas componentes estruturais (cristalina e interfacial), de frações nanométricas, é crucial para as propriedades dos MNs ^[22].

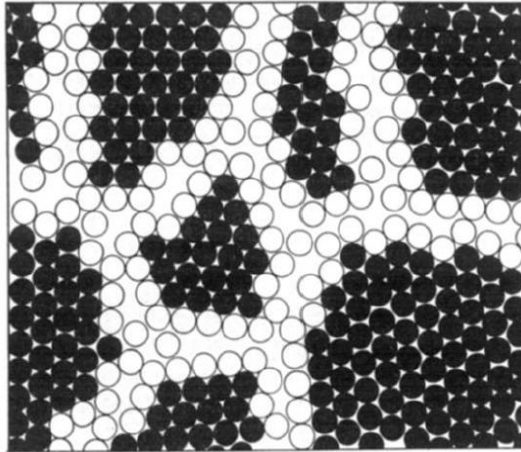


Figura 1. Estrutura atômica de materiais nanoestruturados em duas dimensões ^[24].

Tem sido bastante documentado na literatura a formação de nanoestruturas por diferentes técnicas, tais como *sol-gel*, deposição química por fase a vapor e moagem mecânica (MM). Em especial, a moagem mecânica é uma técnica que se destaca em relação às demais devido ao seu baixo custo e simplicidade do processo. A MM, além de permitir a síntese de sólidos nanocristalinos, permite a formação de estruturas amorfas. A síntese de materiais nanoestruturados por MM é caracterizada por introduzir uma grande quantidade de defeitos no material ^[23,60].

1.2 Considerações sobre ligas Ni-Ti e transformações martensíticas

As ligas a base de Ni-Ti constituem um grupo novo de materiais de última geração de materiais avançados, utilizados em aplicações de alta tecnologia por possuírem o efeito memória de forma. As ligas memória de forma, consideradas também como materiais inteligentes, são metais que após terem sido deformados, retornam à sua forma original quando a temperatura é modificada. Adicionalmente, as ligas Ni-Ti, além de serem ligas com memória de forma, possuem alta resistência mecânica, durabilidade, e resistência à corrosão ^[4].

O efeito memória de forma foi descoberto pela primeira vez em ligas Ni-Ti por Buehler *et al.* [25] na década de 1963. Entretanto, o efeito já era bem conhecido antes em outras ligas, tais como Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Au-Zn, In-Tl e Ti-M (onde M = Co, Fe, Pt e Pd), só que não havia despertado muito interesse nos pesquisadores da época. Hoje, as ligas Ni-Ti são materiais tecnologicamente muito importantes e existe uma ampla gama de aplicações para elas – por exemplo, nas armações de óculos, em aparelhos dentários para a correção dos dentes, em antenas retráteis, em dispositivos para aplicações biomédicas, como em filtros para coágulos no sangue, extensores coronários auto-extensíveis (*stents* vasculares) e suportes para ossos [6, 26-29].

No diagrama de fases Ni-Ti, a região central, uma estreita variação na composição de 49 a 51 at.% de Ti aproximadamente, refere-se a ligas com memória de forma comercialmente conhecidas como ligas *nitinol* [3]. A Figura 2 mostra o diagrama de fases Ni-Ti, para o qual ao longo de uma faixa de temperatura muito estreita próxima a composição equiatômica (acima de 600°C) existe uma região monofásica (chamada de austenita B2). Essa fase é uma solução sólida substitucional de Ni e Ti, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e grupo espacial (S.G.) Pm-3m, do tipo CsCl com uma fórmula química por célula unitária (Z). Ao redor da fase B2, são encontradas duas regiões monofásicas: Ti₂Ni e TiNi₃ [2].

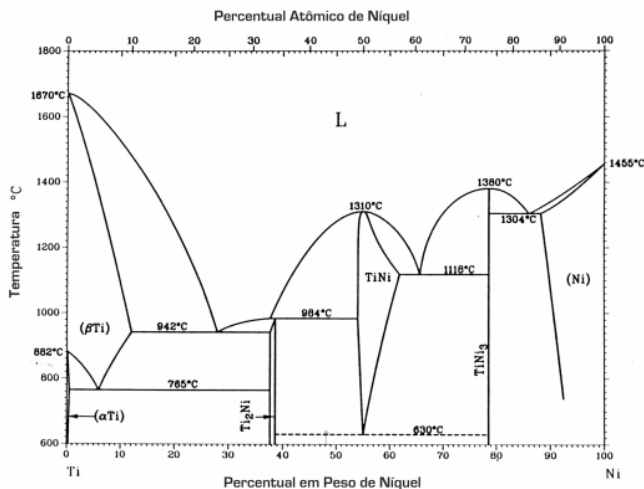


Figura 2. Diagrama de fases Ni-Ti [2].

Ligas a base de Ni-Ti, contendo de 49 a 51 *at.%* de Ti e também com a adição de outros elementos (p. ex., Fe e Cu) são polimórficas – ou seja, elas podem possuir duas ou mais estruturas cristalinas (fases), e o efeito memória de forma envolvem transformações de fases entre elas. A fase B2, existente em temperaturas elevadas, com o resfriamento se transforma espontaneamente em uma fase martensita (B19') com estrutura monoclinica (S.G. P112₁/m, Z = 2). Entretanto, uma fase martensita intermediária (B19), com estrutura hexagonal (S.G. P-3, Z = 9) também pode surgir, dependendo da composição da liga, do tempo e da temperatura do tratamento térmico e da velocidade do resfriamento [9]. As estruturas dessas fases estão representadas esquematicamente na Figura 3. A fase martensita intermediária B19 é uma distorção romboédrica da estrutura B2 e a B19' uma distorção monoclinica da fase B19. A martensita tem estrutura monofásica e metaestável, ou seja, não se encontra em equilíbrio [25, 28].

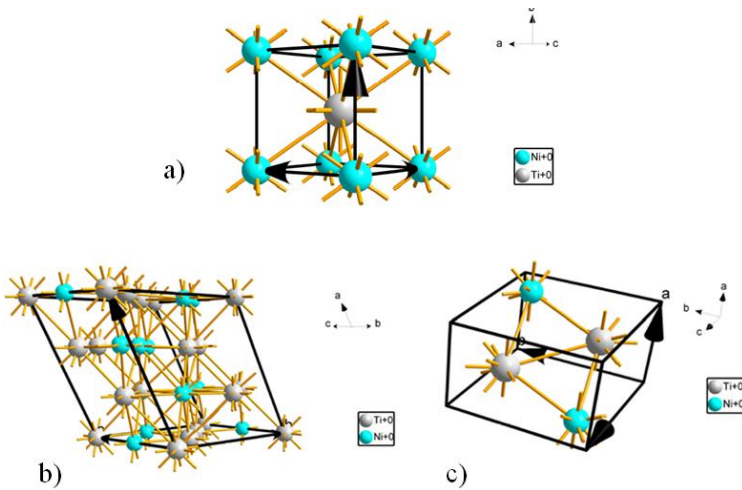


Figura 3. Estruturas cristalina das fases martensitas em ligas Ni-Ti (a) B2; (b) B19; (c) B19'.

Os termos “transformação martensítica” e “fase martensita” historicamente surgiram para explicar transformações de fases quando as ligas ferro-carbono (aços) austenitizadas eram resfriadas rapidamente (ou temperadas) até uma temperatura próxima à temperatura ambiente. A martensita é uma estrutura metaestável altamente distorcida. A constatação posterior, de que outras ligas não ferrosas também apresentavam transformações semelhantes, fez com que os termos se estendessem para outras ligas ^[1, 31].

As transformações martensíticas são transformações de fase que ocorrem sem a difusão de átomos, pois se desenvolvem em temperaturas suficientemente baixas. Elas envolvem uma mudança ordenada de um grande número de átomos e uma expansão da rede da austenita. Alguns átomos sofrem um pequeno deslocamento num movimento cooperativo em relação aos átomos vizinhos através de um processo de cisalhamento, originando estruturas metaestáveis. Após esse processo de cisalhamento, os grãos de martensita nucleiam e crescem a uma taxa muito alta, próxima à velocidade do som, no interior da matriz da austenita. Normalmente, as transformações martensíticas são termicamente induzidas durante a têmpera. ^[1, 31].

A cristalografia da fase mãe (*parent phase*), a composição do material e o estado de tensão antes e durante são fatores que determinam a transformação martensítica e, conseqüentemente, a morfologia do produto final. No caso de materiais nanoestruturados, a alta concentração de defeitos (p. ex.: componente interfacial, discordâncias e etc.) e o tamanho reduzido dos cristalitos podem influenciar na estabilidade térmica da martensita e na transformação. Na literatura, os efeitos do tamanho de cristalito sobre as transformações martensíticas são relatados, contudo não se conhece muito bem como esse fator irá influenciar na sua formação de uma nova orientação da fase mãe, no que diz respeito à seleção de variantes durante a transformação ^[12, 13].

Do ponto de vista termodinâmico, a força motriz da transformação martensítica é a diferença de energia livre Gibbs entre a fase austenita e a martensita e o trabalho mecânico, causado pelas deformações sob a influência de uma tensão externa aplicada ou tensão interna. Deste modo, as transformações martensíticas são mecanicamente e termicamente induzidas ^[26, 31].

A Figura 4 representa esquematicamente os três tipos de transformações martensíticas observadas em ligas à base de Ni-Ti. Neste esquema podemos notar que as ligas NiTi (B2) solubilizada, têm uma tendência espontânea a se transformar diretamente em B19' com o resfriamento (B2→B19'), enquanto que as ligas NiTiFe e NiTi envelhecida, tendem a se transformarem em B19' através da intermediária B19 com o resfriamento (B2→B19→B19') [2, 25].

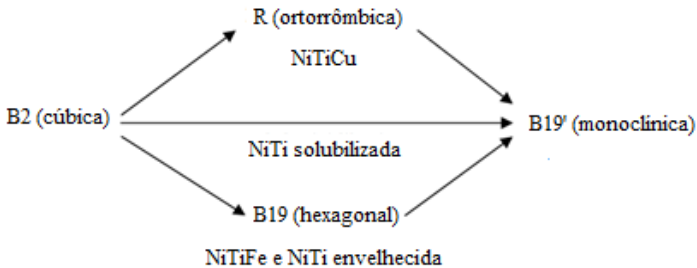


Figura 4. As três rotas possíveis de transformações martensíticas observadas em ligas Ni-Ti [25].

Para ligas a base de NiTi, todas as transformações martensíticas são reversíveis e são elas que dão origem ao efeito memória de forma. As temperaturas nas quais essas transformações ocorrem estão ao longo de uma ampla faixa de temperaturas (entre aproximadamente -200°C e 150°C). Na literatura, as temperaturas nas quais a transformação da fase austenita para a martensita tem o seu início e o seu fim são indicadas pelas legendas “ M_i ” e “ M_f ”. Já as temperaturas da transformação da martensita em austenita são indicadas pelas legendas “ A_i ” (início da austenita) e “ A_f ” (final da austenita) [1].

Varias técnicas de medida têm sido utilizadas para se estudar o efeito memória de forma e transformações martensíticas em ligas com memória de forma a base de NiTi, tais como calorimetria diferencial de varredura, medidas de resistividade elétrica, difração de raios X e espectroscopia Mössbauer em função da temperatura [9, 10, 33].

Lo *et al.* [34] investigaram as transformações martensíticas numa liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ usando medidas de DSC. Foram observadas pelos pesquisadores duas transformações martensíticas: $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ e $\text{B19} \rightarrow \text{B19}'$, em $45,78^\circ\text{C}$ e $2,47^\circ\text{C}$, respectivamente, durante o resfriamento. Durante o aquecimento, as transformações inversas $\text{B19}' \rightarrow \text{B19}$ e $\text{B19} \rightarrow \text{B2}$, foram observadas em $18,96^\circ\text{C}$ e $62,32^\circ\text{C}$, respectivamente (Fig. 5).

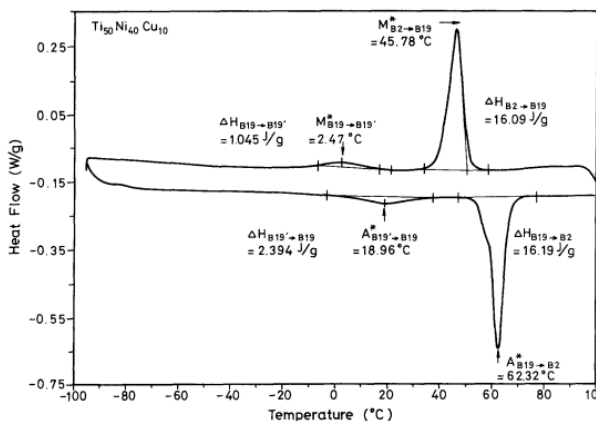


Figura 5. Curva de DSC para a liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Cu}_{10}$ [34].

Uchil *et al.* [9] investigaram as transformações martensíticas em ligas NiTi tratadas termicamente por difração de raios X em função da temperatura *in situ*. Para isso, os pesquisadores acompanharam a evolução da linha de difração (110) da fase B2. As transformações martensíticas $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19} \leftrightarrow \text{B19}'$ durante o aquecimento e resfriamento foram observadas num intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 150°C (Fig. 6).

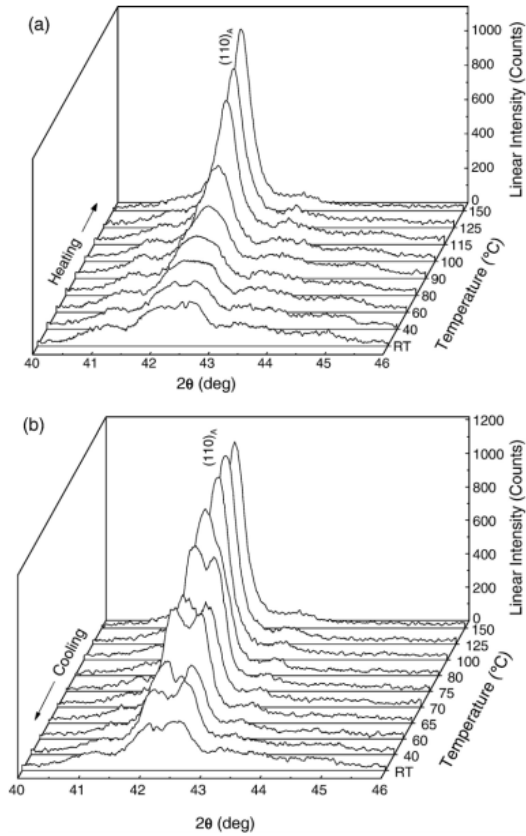


Figura 6. Evolução do pico de difração de raios X do conjunto de planos (110) da fase B2 em função de temperatura durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) obtidos para uma liga NiTi tratada termicamente em 560°C^[9].

Jiménez *et al.* [35] e Marquina *et al.* [36] investigaram as transformações martensíticas em uma liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (B2) por espectroscopia Mössbauer com a diminuição da temperatura. Esses autores observaram uma transformação martensítica de fase da B2 para a fase B19 entre -3°C e -23°C (Fig. 7).

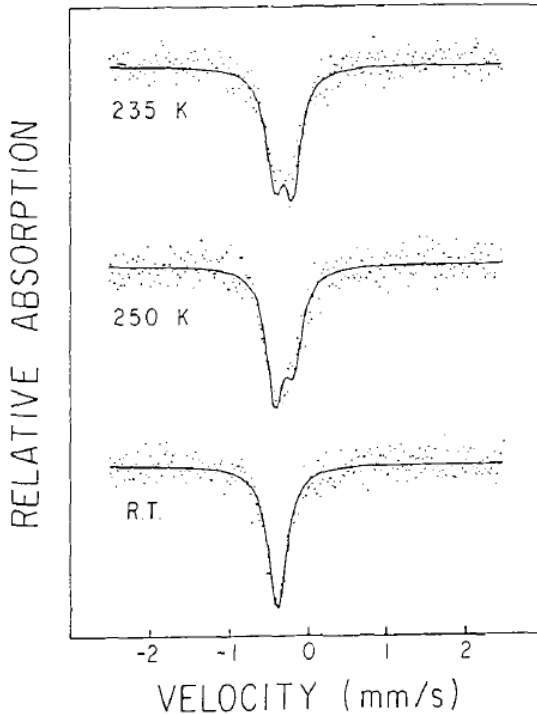


Figura 7. Espectros Mössbauer em baixas temperaturas para a liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ (B2) [35].

Vários métodos têm sido empregados para induzir transformações martensíticas em ligas a base de Ni-Ti na forma *bulk*, tais como tratamento térmico-mecânico (i.e., tratamento térmico após laminação a frio), tratamentos térmicos de solubilização, seguido de têmpera em fluidos refrigerantes e solidificação rápida [11, 37]. Entretanto, existem poucos estudos relacionados à indução de transformações martensíticas através da aplicação de altas pressões em ligas a base de Ni-Ti nanoestruturadas. A literatura contém apenas alguns poucos trabalhos reportando os efeitos de torção sob alta pressão (HPT, da sigla

em inglês *High Pressure Torsion*) sobre a liga Ni-Ti (B2) na forma *bulk* [13, 38]. Pushin *et al.* [39] investigaram efeitos de torção sob alta pressão sob a liga $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ estabilizada na fase B2 na forma *bulk* por difração de raios x *in situ*. Esses pesquisadores observaram a transformação da fase B2 em B19' numa pressão de 6,0 GPa (Fig. 8).

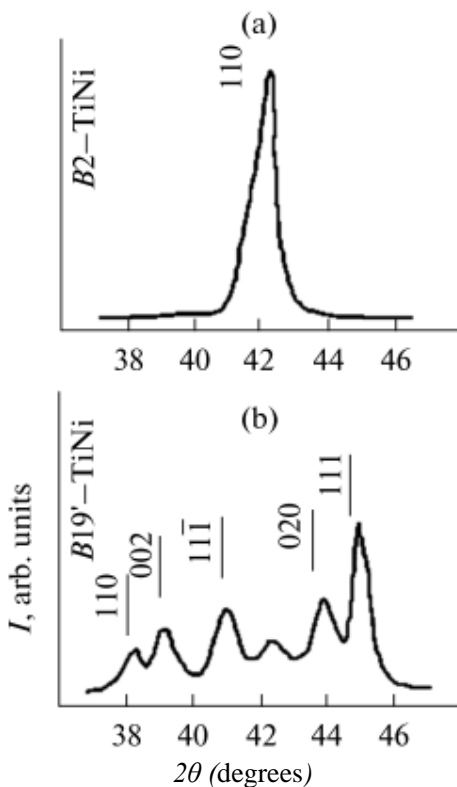


Figura 8. Padrões de difração de raios x da liga $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ (a) Em condições ambiente. (b) Sob pressão de 6,0 GPa [39].

1.3 Efeitos de altas pressões em materiais cristalinos e nanoestruturados

Em geral, altas pressões são aquelas cujos valores estão acima de 1,0 GPa (cerca de 10000 atm). Inicialmente, os mais interessados no assunto de altas pressões foram os geocientistas e astrofísicos, pois a maior parte da matéria da Terra e do sistema solar esta exposta a altíssimas pressões. Por exemplo, estima-se que a pressão no centro da Terra é 354 GPa, em Saturno 2500 GPa, em Júpiter 4000 GPa, no sol 15000000 GPa e da ordem de 10^{26} GPa nas estrelas de nêutrons. Em particular, os geocientistas estão mais interessados em compreender a formação das rochas e minerais, bem como suas fases de altas pressões e compressibilidade, a fim de investigar a dinâmica de transformações em terremotos e propagação de ondas sísmicas^[40].

A pressão hidrostática quando aplicada sobre as substâncias, se for grande o suficiente, irá encurtar as distâncias atômicas, diminuir o volume e alterar a distribuição eletrônica, causando assim sensíveis mudanças estruturais, como transformações de fase e amorfizações de materiais cristalinos e, conseqüentemente, mudanças nas propriedades físicas e químicas dos materiais. Aplicar pressão sobre um material é uma das formas mais diretas de induzir e controlar as transições de fase. As amorfizações e transições de fases induzidas por pressão têm sido observadas em materiais cerâmicos, metais e semicondutores^[39, 41, 48].

Komabayashi *et. al.*^[46] estudaram o comportamento de uma liga metálica *bulk* FeNi sob altas pressões, e observaram uma transição da fase cúbica de face centrada para uma hexagonal a partir de 25 a 107 GPa.

Lin *et. al.*^[41] investigaram os efeitos de altas pressões sobre uma cerâmica $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, e uma transformação da fase cúbica de corpo centrado (chamada de granada) em ortorrômbica (chamada de perovskita) foi observada em torno de 24 GPa.

Efthimiopoulos *et. al.*^[37] investigaram os efeitos de altas pressões numa liga semicondutora Sb_2Se_3 até 65 GPa por difração de raios X e espectroscopia Raman *in situ*. Esses pesquisadores observaram uma transformação reversível da fase hexagonal numa estrutura cúbica de corpo centrado acima de 51 GPa.

Do ponto de vista microscópico, a aplicação de pressões extremamente elevadas sobre os materiais produz alterações nas ligações químicas, caracterizados por mudanças nos ângulos e nos comprimentos das ligações. Causando com isso uma desordem química

e armazenamento de uma considerável quantidade de energia. Conforme a pressão é aumentada, as ligações químicas podem se quebrar e liberar a energia armazenada, o que pode resultar na formação de uma nova fase cristalina ou amorfa ^[21].

É amplamente reportado na literatura, que o comportamento de materiais cristalinos na forma *bulk* e os seus homólogos em escala nanométrica são bastante diferentes sob altas pressões ^[48].

Quando altas pressões são aplicadas a compostos ou ligas nanoestruturadas, observa-se que os efeitos de altas pressões sob a componente interfacial pode ser importante, já que a eliminação dos centros de defeitos libera a energia armazenada nesses centros, possibilitando a nucleação de novas fases. O aumento da pressão afeta primeiro a componente interfacial, e os átomos dessa componente podem ser incorporados nos cristalitos. Apenas depois deste processo é que a pressão afeta os cristalitos. Assim, a pressão necessária para promover mudanças em sólidos nanoestruturados pode ser maior do que àquela necessária para o material na forma *bulk* ^[49].

Trichês *et al.* ^[50] investigaram os efeitos de alta pressão na liga nanoestruturada ZnSb e observaram uma transformação irreversível de fase a partir da fase ortorrômbica para uma fase hexagonal compacta entre 11,0 e 14,6 GPa, enquanto na literatura é reportado a mesma transformação numa pressão menor, em torno de 7,0 GPa. Poffo *et al.* ^[21] investigaram os efeitos de alta pressão sobre a fase nanoestruturada FeSb₂ e observaram uma transformação da fase ortorrômbica para tetragonal em 14,4 GPa.

Nas últimas décadas, os estudos do comportamento de materiais sob altas pressões têm-se tornado cada vez mais freqüentes, devido principalmente aos recentes avanços no refinamento da câmara de bigorna de diamante (DAC - *Diamond Anvil Cell*) usada para aplicação de altas pressões e empregada em técnicas de análises *in situ*, tais como difração de raios X, espectroscopia Raman e Mössbauer ^[40, 49, 63].

Em especial, os estudos sobre altas pressões aplicadas em materiais cristalinos por difração de raios x *in situ*, são realizados de modo a se obter o volume molar em função da pressão, a fim de esclarecer a natureza e o caráter das transições de fase que podem ocorrer nos materiais. Com os volumes molares definidos para cada pressão, após uma análise Rietveld, por exemplo, é construído um gráfico da variação relativa do volume contra a pressão, e os dados são ajustados por uma equação de estado, que relaciona a variação relativa do volume com a variação da pressão hidrostática aplicada. Após os

ajustes, o módulo *bulk* e de compressibilidade dos materiais podem ser obtidos. O conhecimento sobre módulo *bulk* e de compressibilidade dos metais, é muito importante na *design* e operação de aparelhos que trabalham sob altas pressões [45].

Para a maioria dos sólidos, o efeito da pressão é maior do que o efeito da temperatura. Por exemplo, as alterações nos parâmetros da célula unitária de um sólido cristalino, que ocorrem com a mudança de pressão ou temperatura, são tipicamente da ordem de 0,05 - 0,5% para uma mudança de pressão de 1,0 GPa ou para uma variação de temperatura de 100 K [53, 54].

Para uma dada massa de um sólido m ocupando um volume V , um acréscimo de pressão ($\Delta P > 0$) provoca uma diminuição ($\Delta V < 0$) de volume. A deformação de compressão do sólido submetido a uma compressão é a razão entre a variação do volume do material ΔV em relação ao volume inicial V_0 :

$$\text{Deformação volumétrica} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (1)$$

A magnitude da variação percentual de volume correspondente é $-\Delta V/V_0$, e a razão

$$K = -\frac{\Delta V/V_0}{\Delta P} \quad (2)$$

Chama-se compressibilidade do material. Quanto mais compressível ele for, maior a variação percentual de volume provocada por uma dada variação de pressão, e por conseguinte maior será o valor de K . As unidades de compressibilidade são dadas pelo inverso da unidade de pressão, Pa^{-1} .

O inverso B de K chama-se módulo volumétrico (ou módulo de compressão):

$$B = \frac{1}{K} = -\frac{\Delta P}{\Delta V/V_0} \quad (3)$$

O sinal de negativo é incluído nessas equações, porque um aumento de pressão sempre produz uma diminuição de volume. Em outras palavras quando ΔP é positivo, ΔV é negativo. O módulo de compressão B é uma grandeza positiva. Sua unidade, força por unidade de área, é a mesma unidade da pressão. A Tabela 1 inclui valores do módulo volumétrico para diversos materiais [71].

Tabela 1 Módulo volumétrico de alguns sólidos elementares à temperatura ambiente ^[71].

Material	Módulo <i>bulk</i> , <i>B</i> (GPa)
Alumínio	72,2
Ferro	168,3
Chumbo	43,0
Níquel	186,0
Titânio	105,1
Cobre	137,0
Molibdênio	272,5

1.4 Considerações sobre as equações de estado

Uma equação de estado é uma relação entre as funções de estado: temperatura (T), pressão (P) e volume (V). Ela caracteriza o estado termodinâmico de uma determinada substância, sob um dado conjunto de condições físicas. As equações de estado são usadas para descrever o comportamento de substâncias no estado físico líquido, sólido ou gasoso. Ela reflete a estrutura atômica, a ligação química e a estabilidade de um material. A equação de estado mais simples que existe é a equação para os gases ideais,

$$PV = nRT \quad (4)$$

onde n é o número de moles e R é uma constante, a constante dos gases $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$. Para um volume V de um gás ideal, experimentando uma pressão externa P , haverá um aumento da temperatura do gás dado por PV/R ^[52].

As substâncias no estado sólido ou líquido também possuem uma equação de estado. Entretanto, tais equações são necessariamente mais complexas. Muitas equações de estado para os materiais sólidos já foram propostas e utilizadas para correlacionar o comportamento P - V - T , com base em medidas experimentais e cálculos *ab initio*.

1.5 Equações de estado isotérmica

A relação da variação relativa do volume de um sólido com a pressão hidrostática, à temperatura constante, é determinada pela equação de estado isotérmica. Ela é caracterizada pelo módulo volumétrico $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ e pela sua primeira derivada $B' = - \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$, ambos calculados numa pressão de referência, normalmente tomada como pressão zero (para variações infinitesimais) ^[55, 108].

A equação de estado de Murnaghan proposta em 1937 pode ser derivada a partir da suposição que o módulo *bulk* de um material varia linearmente com a pressão, resultando na seguinte relação entre P e V ^[56]:

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (5)$$

Entretanto, a equação de estado de Murnaghan reproduz os dados P - V muito bem apenas para pequenas compressões, de até 10 % (i.e., $V/V_0 \approx 0,9$) ^[56].

A equação de Birch-Murnaghan tem sido amplamente utilizada e os dados obtidos a partir dela têm-se mostrado serem bastante precisos. Ela decorre da teoria de Murnaghan de deformações finitas não infinitesimais da energia de deformação de um sólido à temperatura constante e é escrita da seguinte forma ^[57]:

$$P = \frac{3}{2} B_0 X^5 (X^2 - 1) \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) (X^2 - 1) \right\} \quad (6)$$

onde $X = (V_0/V)^{1/3}$, V é o volume a pressão P , V_0 é o volume à pressão zero e B_0 e B'_0 são os módulo *bulk* e sua primeira derivada à pressão zero. Os valores de B_0 e B'_0 são obtidos através de um ajuste não-linear, usando o método dos mínimos quadrados ^[56].

CAPÍTULO 2

Métodos

2.1 Síntese de ligas por moagem mecânica

A moagem mecânica (MM) foi desenvolvida no final da década 1960 nos Estados Unidos, no laboratório de pesquisa da companhia Internacional de Níquel Paul D. Merica, para o desenvolvimento de superligas de níquel. Entretanto, somente após a década de 1980 é que ela foi utilizada para produzir uma série de ligas comercialmente importantes, de uma maneira relativamente simples, quando comparadas a outras técnicas. A MM tem mostrado ser uma forma alternativa e poderosa para sintetizar materiais cristalinos, nanocristalinos, amorfos e soluções sólidas ^[59].

Nesta técnica, os pós são colocados no interior de um recipiente (vaso), normalmente de aço inox ou outro material de alta dureza, juntamente com algumas esferas também de aço inox ou outro material igualmente duro, com uma razão massa das esferas e massa dos pós, previamente definida. Em seguida, o vaso é lacrado em uma atmosfera inerte, usando gases inertes como o argônio, para evitar processos de oxidação e, então, os pós são moídos por minutos ou por horas em moinho de bolas de alta energia. Basicamente, a moagem mecânica ocorre através de repetidos processos de fratura e soldagem de uma mistura de pós-metálicos e/ou não-metálicos por meio de um número muito elevado de impactos que envolvem as esferas, as paredes do vaso e o pó ^[59, 60].

No caso da produção de ligas por moagem dos pós-metálicos, as matérias-primas utilizadas na liga a ser produzida, devem conter pelo menos um metal bastante dúctil, pois esse irá atuar como um hospedeiro ou ligante para manter juntos todos os outros ingredientes. Os metais dúcteis usados incluem o níquel, o cobre, o ferro, o alumínio e até mesmo metais normalmente frágeis como o cromo. Sob o estado extremo de compressão hidrostática, que existe quando as partículas dos pós estão comprimidas pelas esferas de moagem, os materiais que são frágeis vão sofrer enormes deformações plásticas antes da fratura ^[59, 60].

Durante o estágio inicial da moagem, os precursores sofrem deformações plásticas, resultando em quebra de ligações e defeitos (vacâncias, discordâncias e etc.). Esta desordem química armazena uma grande quantidade de energia. Com o aumento do tempo de moagem,

pescoços surgem e quebram, causando a fragmentação das partículas em cada impacto. A presença de muitos defeitos estruturais aumenta a difusividade dos elementos solutos na matriz, promovendo a difusão e, assim, a ligação passa a ocorrer em nível atômico, possibilitando a formação de soluções sólidas, intermetálicas e a formação de ligas na forma nanoestruturada e até fases amorfas ^[60].

2.2 Difração de raios X

A difração de raios x é uma ferramenta valiosa para a investigação da estrutura cristalina dos materiais e de moléculas complexas, encontrando aplicações em diversos campos da ciência e engenharia de materiais. As primeiras experiências de difração de raios X foram realizadas em 1912 por Friederich, Knipping e Max Von Laue, usando o dispositivo experimental esquematizado na Figura 9. Os raios X espalhados formaram uma figura de interferência que eles gravaram em uma placa fotográfica. Esses experimentos de difração mostraram de forma conclusiva que os cristais eram formados por um arranjo periódico de átomos ou grupo de átomos ^[61, 62].

Inicialmente, ela foi utilizada apenas para a determinação da estrutura de cristal. Hoje em dia, é uma técnica de análise aplicada, não apenas para a determinação da estrutura, mas também nos estudos de equilíbrio de fases, na determinação do tamanho e forma de partículas e na determinação da orientação de um cristal ou o conjunto de orientações em um agregado policristalino e estudo de fases não cristalinas.

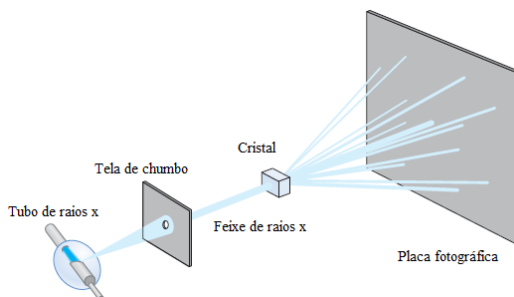


Figura 9. Uma experiência de difração de raios x ^[62].

A difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. Quando o comprimento de onda é da mesma ordem ou menor que a constante de rede, podem surgir feixes difratados em diferentes direções. O físico australiano W. L. Bragg apresentou uma explicação simples para o fenômeno de difração de raios X por cristais, supondo que as ondas incidentes eram refletidas especularmente por planos paralelos de átomos do cristal, com cada plano refletindo apenas uma pequena parte da radiação, como um espelho transparente (Fig. 10). Assim, a interpretação mais simples para a difração de raios X é dada pela lei de Bragg que enunciamos a seguir:

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (7)$$

onde λ é comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo de incidência e d é a distância interplanar e n é um número inteiro ($n = 1, 2, 3 \dots$). Para que ocorra o máximo de difração é necessária então uma combinação entre d , θ e λ , sendo os métodos experimentais de difratometria usados na análise de estruturas cristalinas projetadas para que esta condição seja satisfeita ^[71].

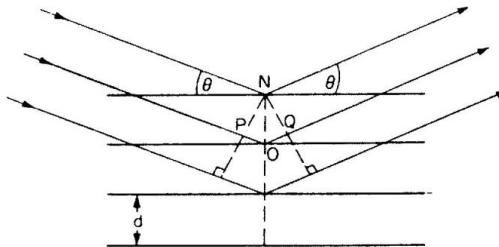


Figura 10. Planos refletindo raios X especularmente ^[63].

A magnitude da distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos, à distância interplanar d , é uma função dos índices de Miller (h , k e l) de um conjunto de planos adjacentes do cristal (Fig.10), bem como dos parâmetros da rede cristalina. Por exemplo, para as estruturas cristalinas com simetria cúbica,

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

onde a é o parâmetro da rede cristalina.

Existem relações semelhantes para todos os sistemas cristalinos. A Tabela 2 mostra as relações entre a distância interplanar entre os planos adjacentes no conjunto (hkl) para os sete sistemas cristalinos existentes^[63].

Para se estudar difração de raios x, utiliza-se os difratômetros, que são aparelhos usados para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras cristalinas. O difratômetro que utiliza uma geometria tipo θ - 2θ , também chamado de geometria convencional, está esquematicamente ilustrado na Figura 11. Na medida em que o contador se move a uma velocidade angular constante, um registrador traça automaticamente o gráfico da intensidade do feixe difratado em função do valor de 2θ (ângulo de difração)^[1, 71].

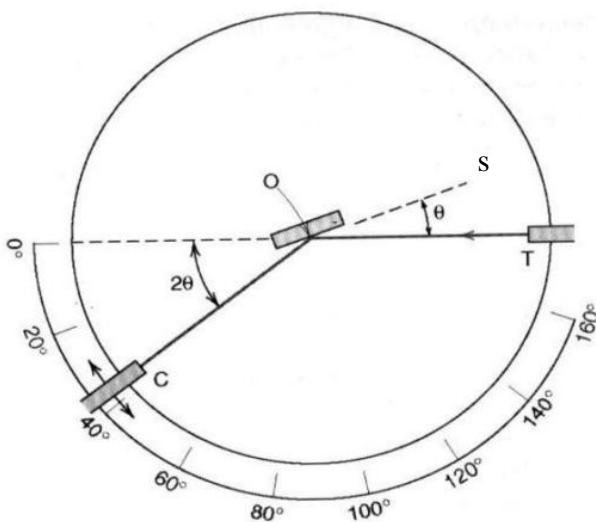


Figura 11. Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X; T = fonte de raios X, S = amostra, C = detector e O = eixo ao redor do qual giram a amostra e detector^[1].

Tabela 2 Equações da distância interplanar entre os planos adjacentes no conjunto (hkl) para os sistemas cristalinos.

Sistema	Distância interplanar, d
Cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
Tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Ortorrômico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \times \left\{ \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2lh}{ac} (\cos \beta) \right\}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Romboédrico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2) \sin^2 \alpha + 2(hk + kl + lh)(\cos^2 \alpha - \cos \alpha)}{a^2(1 + 2\cos^3 \alpha - 3\cos^2 \alpha)}$
Triclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11}h^2 + S_{22}k^2 + S_{33}l^2 + 2S_{12}hk + 2S_{23}kl + 2S_{13}hl)$ <p style="text-align: center;"> $V = \text{volume da celula unitária}$ $S_{11} = b^2c^2 \sin^2 \alpha,$ $S_{22} = a^2c^2 \sin^2 \beta,$ $S_{33} = a^2b^2 \sin^2 \gamma,$ $S_{12} = abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma),$ $S_{23} = a^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha),$ $S_{13} = ab^2c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta),$ </p>

2.2.1 Difração de raios x por transmissão

Foram desenvolvidas outras técnicas de difração de raios x onde a intensidade do feixe difratado e a posição são registradas em um filme fotográfico, em vez de serem medidas através de um contador.

A difração de raios x por transmissão, também conhecida como método de Laue foi o primeiro método de difração usado, ela reproduz experiência original de Max von Laue (Fig.9) [62]. A Figura 12 mostra um esquema da difração de raios x por transmissão, também conhecida como difração de raios x por dispersão angular. Um feixe de raios x atinge a amostra fixa e difrata pelos planos atômicos, satisfazendo a lei de Bragg e formando cones de luz para amostras policristalinas (método do pó). A dispersão angular esta relacionada com a distância d entre a amostra e o detector e raio r do anel pela equação $\tan 2\theta = \frac{r}{d}$ [64], para feixes monocromáticos.

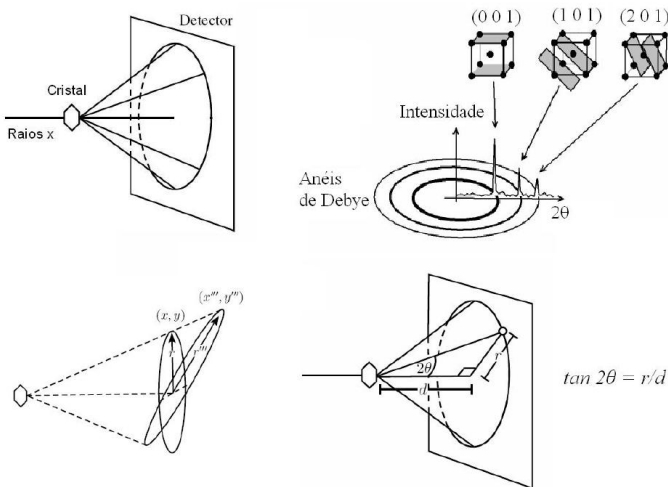


Figura 12. Diagrama ilustrativo de difração de raios X por transmissão [64].

2.2.2 Difração de raios x sob altas pressões

O estudo dos materiais submetido a altas pressões, através de medidas de difração de raios x *in situ*, é uma ótima maneira de estudar o comportamento estrutural das substâncias. Entretanto, experimentalmente, a difração de raios X dos materiais sob altas pressões apresenta algumas dificuldades experimentais, tais como aquelas inerentes a necessidade, por exemplo, de se utilizar um dispositivo que seja transparente aos raios X e suficientemente resistente para suportar altíssimas pressões, bem como, as técnicas de medidas da pressão. Além disso, nessa técnica existe a dificuldade de obtenção de informações cristalográficas de qualidade utilizando poucos microgramas de amostras ^[54, 65, 66].

No início, na maioria dos estudos de materiais sob altas pressões com medidas de difração de raios X *in situ*, era empregada a técnica de difração de raios X por dispersão em energia. Entretanto, esse método era bastante limitado na resolução, devido à falta de detectores de estado sólido apropriado. Além disso, há atenuação do feixe de raios X ao atravessar as bigornas de diamante, o que não pode ser evitado. Com o advento de detectores mais sofisticados, conhecidos como *image plate* e dos novos *designs* das células de bigorna de diamante (DAC, do inglês *diamond anvil cell*), usadas para aplicação da pressão, com ângulos de abertura maiores (aproximadamente 30°) para permitir o acesso de raios X, a difração de raios X por dispersão angular passou a ser empregada com sucesso ^[65, 66].

Em teoria, o princípio básico de uma DAC é muito simples. Uma amostra é colocada entre as faces planas e paralelas de duas bigornas opostas de diamante, e é submetida à pressão quando uma força empurra as duas bigornas opostas juntas (Fig. 13).

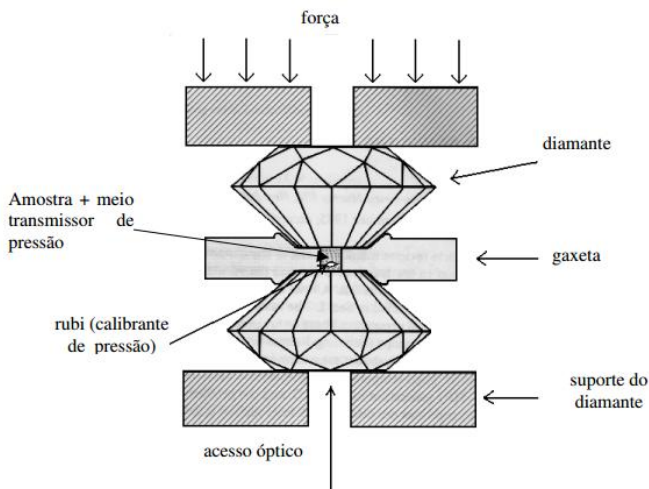


Figura 13. Célula de bigorna de diamante, DAC ^[108].

Após a montagem da DAC, ela é posicionada na frente do feixe de raios X colimado. O registro e posterior leitura do feixe difratado são feitos pelo detector de imagem, *image plate*, que é recoberto por um material fotoluminescente. A leitura da placa é feita gerando um arquivo com a imagem digitalizada do padrão de difração e então convertida para um padrão convencional de intensidade vs. 2θ . A figura de difração formada nesse detector consiste de pequenos anéis concêntricos contínuos. Como o diamante é um monocristal e não há planos que produzem interferência construtiva. O ângulo de espalhamento está relacionado com a distância d da amostra e o detector e o raio r do anel pela relação: $\text{tg } 2\theta = \frac{r}{d}$ (veja Fig. 12) ^[64, 66].

Para garantir que a pressão aplicada na amostra tenha a mesma intensidade em todas as direções, uma pressão hidrostática deve ser usada para comprimir o cristal. Para isto, um meio de transmissão de pressão adequado deve ser utilizado. Uma mistura de metanol e etanol é normalmente empregada. A amostra é convenientemente misturada ao meio de transmissão e, em seguida, é adicionada, junto com um pequeno pedaço de rubi, em um orifício com aproximadamente 200 μm de espessura, perfurado em uma lâmina metálica chamada de gaxeta. A gaxeta é colocada entre as duas bigornas de diamantes de faces opostas planas e paralelas. Quando as duas bigornas de diamante são

empurradas uma contra a outra, a pressão é aplicada na amostra junto com um pequeno cristal de rubi ^[66].

O rubi é utilizado para medir a pressão aplicada. A pressão no interior da DAC, a qual a amostra esta submetida, é medida a partir da determinação do comprimento de onda da linha R_1 do espectro do duplete de fluorescência do rubi (Fig.14) através da seguinte relação,

$$P \text{ (GPa)} = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (9)$$

com $A = 1904$, $B = 7,665$. λ (em Å) é o comprimento de onda da linha R_1 do espectro de fluorescência do rubi à pressão P e λ_0 é o comprimento de onda da linha R_1 à pressão ambiente ^[67]. A Figura 14 ilustra o duplete de fluorescência do rubi em duas pressões diferentes.

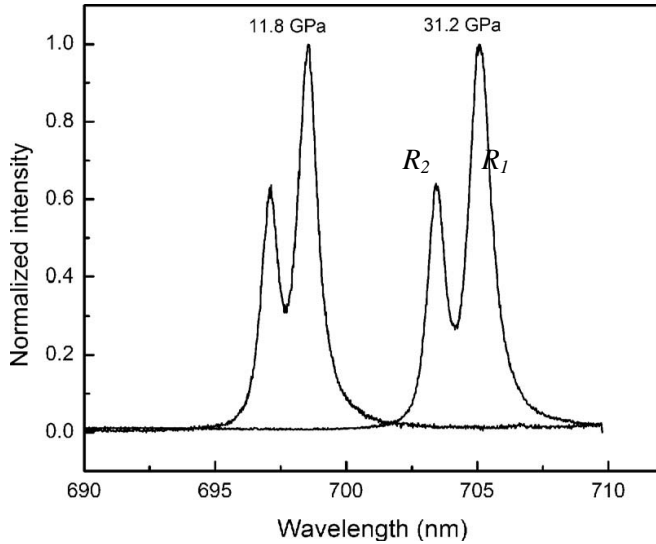


Figura 14. Evolução da fluorescência do rubi em diferentes pressões ^[68].

2.3 Método Rietveld para refinamento de estruturas cristalinas

O método de Rietveld é um poderoso método para extrair informações estruturais detalhadas de um cristal/fase cristalina, a partir de dados de difração de raios X com nêutrons. É um método que permite, simultaneamente, realizar o refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial. Uma vez que as maiorias dos materiais de interesse tecnológico não estão disponíveis como cristais simples, mas muitas vezes apenas em policristalino ou em pó, o método de Rietveld, desenvolvido por Hugo Rietveld em 1966, se tornou muito importante e hoje é amplamente utilizado em todos os ramos da ciência que lidam com materiais no nível atômico^[69].

O método de refinamento estrutural Rietveld baseia-se na construção de um padrão de difração calculado ou simulado, de acordo com um modelo para a estrutura cristalina obtido pela introdução direta das grandezas pertinentes para descrevê-la, e seu refinamento ou ajuste, visando obter uma mínima diferença em comparação com o padrão de difração experimental, baseado no critério da minimização das diferenças quadráticas, a fim de que os parâmetros do padrão simulado ou refinado sejam suficientemente próximos aos dos parâmetros da estrutura real de nossa amostra^[70].

2.3.1 Principais grandezas do método Rietveld

a) Índices da qualidade do refinamento

A avaliação de um bom ajuste ou refinamento de um padrão de difração é dada pelas expressões^[69]:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}| |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (10)$$

onde:

y_i e y_{ci} são as contagens observadas e calculadas para o i -ésimo ponto do difratograma; w_i é o valor ponderado da i -ésima intensidade.

b) Contagens calculada y_{ci}

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas, com valores próximos aos valores reais da estrutura do material em estudo, um padrão de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a contagem em um ângulo $2\theta_i$, resultante da soma das contribuições de todos os máximos mais a contribuição do ruído de fundo para esse ângulo ^[69] na forma:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (11)$$

Sendo:

s é o fator de escala;

K representa os índices de Miller, $h k l$, para a reflexão de Bragg;

L_k este fator contém os fatores de Lorentz, polarização, e multiplicidade;

F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg;

Φ é a função perfil de reflexão;

$2\theta_i$ é o ângulo do i -ésimo ponto no padrão;

$2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado;

P_k é a função orientação preferencial;

A é o fator de absorção;

y_{bi} é a intensidade da linha de base no i -ésimo passo.

Esta equação dá a intensidade simulada para definir um padrão de difração simulado que pode se ajustar de forma mais satisfatória a um padrão de difração experimental. A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede e grupo espacial por meio da lei de Bragg. Os parâmetros, específicos de cada fase no padrão simulado, que variam durante o refinamento são:

i. Estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala, parâmetros de vibração térmica.

ii. Não estruturais: parâmetros de largura a meia altura (U , V , W), assimetria, 2θ -zero, orientação preferencial, e coeficientes de background.

Como o método é chamado, vemos que este não é um método de solução de estrutura, mas simplesmente um método de refinamento de estrutura e, assim, ao início do refinamento é necessário:

i. Medidas precisas de intensidades do feixe difratado, dadas em pequenos passos 2θ ,

ii. Um modelo inicial para a estrutura cristalina, próxima à estrutura real do material em estudo.

c) Fator Estrutura F_K

O fator de estrutura F_k , fornece a principal dependência da intensidade simulada. Ele depende da posição do átomo na cela unitária e o do seu poder de espalhamento, este fator no é escrito da seguinte forma:

$$F_k = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i (hx_i + ky_j + lz_j)]} e^{-M_j} \quad (12)$$

Sendo:

- f_j é o fator de espalhamento para o átomo j ;
- $h k l$ são os índices de Miller;
- $x_j, y_j e z_j$ são as coordenadas de posição do átomo j ;
- N_j é a ocupação de sítio dividido pela simetria máxima do sítio;
- M_j é o parâmetro de agitação térmica.

d) Fator escala

O fator de escala s é a constante que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico às do difratograma, a determinação deste fator é importante para a análise quantitativa das fases.

e) Função perfil

A adaptação de uma função matemática que defina adequadamente a forma, largura e posições das reflexões de Bragg é uma etapa fundamental na obtenção do padrão calculado.

A partir do ajuste do perfil das reflexões de Bragg são obtidas informações importantes contidas em um padrão de difração, ex: altura de picos de reflexão, posições de picos, largura, forma do decaimento das curvas dos perfis de reflexão e a área integrada. As funções de perfil mais usadas são baseadas em distribuições Gaussianas e as Lorentzianas. A função Gaussiana normalizada é definida como ^[72]:

$$G(x) = a_G e^{(-b_G x^2)} \quad (13)$$

onde:

$$a_G = \frac{2}{\Gamma} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \quad b_G = \frac{4 \ln 2}{\Gamma^2} \quad (14)$$

A função Lorentziana normalizada é definida como ^[72]:

$$L(x) = \frac{a_L}{1+b_L x^2} \quad (15)$$

onde:

$$a_L = \frac{2}{\pi \Gamma} \quad b_L = \frac{\pi \Gamma}{2} \quad (16)$$

Em ambas as funções Γ é a largura total a meia altura do pico de difração (FWHM, do inglês, *full width at half maximum*) e x é a distância em graus (2θ) da posição central de pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a contagem está sendo calculada.

As larguras dos picos de difração experimental são modeladas no refinamento Rietveld como função da largura à meia altura Γ , com o ângulo de difração escrita como

$$\Gamma^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W \quad (17)$$

onde U , V e W são parâmetros refináveis^[73].

Dentre todas as funções de perfil utilizadas no método Rietveld, as funções que melhor se ajustam aos padrões de difração de raios X é uma soma ponderada das funções Gaussiana e Lorentziana, que resulta nas funções Voigt e pseudo-Voigt. Essas duas funções estão em todos os programas utilizados para o Refinamento Rietveld^[72].

A função perfil de reflexão esta relacionada às características instrumentais e possíveis características da amostra, que causam aberrações tais como absorção (transparência), deslocamento da amostra, alargamento dos perfis de reflexão devido ao tamanho dos cristalitos e microdeformações^[73].

f) Intensidade de *background*

A radiação de fundo é conseqüência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído no detector, fases amorfas na amostra, espalhamento de raios X no ar, etc. A intensidade de background pode ser obtida de uma interpolação linear de pontos selecionados fora dos picos no padrão. Uma função simples e muito útil para ajustar o background, é um polinômio de sexta ordem, chamado polinômio de Chebyshev, introduzido nos programas de refinamento^[73].

2.4 Determinação de tamanho de cristalito e microdeformação

Segue o formalismo para extrair o tamanho médio dos cristalitos e microdeformação de uma amostra policristalina, a partir de uma linha de difração de raios x, utilizado neste estudo de doutorado.

A determinação do tamanho de cristalito e microdeformação é realizada com base no alargamento de Gauss e de Lorentz dos picos de difração de raios X. É bem conhecido o fato que a forma de uma linha de difração de raios x pode ser descrita por uma função de Voigt (soma ponderada de uma Gaussiana com Lorentziana). Com base no alargamento de Gauss (β_G) e de Lorentz (β_L) da função de Voight, o

tamanho de cristalito e microdeformação podem ser calculados usando a equação de Scherrer $D = \frac{0.91\lambda}{\beta_L \cos\theta}$ e para tamanho de cristalito e $\varepsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan\theta}$ para a microdeformação, onde θ é o ângulo de difração, λ é o comprimento de onda, β_L e β_G são respectivamente, a largura integral de pico de difração (área de pico dividida pela intensidade máxima de pico) referente à lorentziana e a gaussiana. As larguras integrais são relacionadas às larguras a meia altura (*FWHM* ou Γ) da Lorentziana e Gaussiana normalizadas, pelas expressões $\beta_L = \frac{\pi}{2}\Gamma_L$ e $\beta_G = \frac{\Gamma_G}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}$. A forma da função de Voigt é determinada pela importância relativa dessas duas componentes ^[72].

Neste estudo, para os refinamentos Rietveld, uma função pseudo-Voigt, $pV(x)$, foi usada para descrever os perfis das linhas de difração. A função pseudo-Voigt é uma aproximação da função de Voigt que substitui os dois parâmetros Γ_G e Γ_L pelo par (Γ, η) . Esta função é descrita como uma combinação linear de funções Gaussianas e Lorentziana com o mesmo FWHM (Γ) e um parâmetro η (parâmetro refinável durante o refinamento) indicando a fração da componente Lorentziana, como está mostrado na equação abaixo ^[72]:

$$pV(x, \Gamma, \eta) = \eta L'(x, \Gamma, \eta) + (1 - \eta)G'(x, \Gamma, \eta) \quad (18)$$

onde $0 \leq \eta \leq 1$

Se $L'(x, \Gamma, \eta)$ e $G'(x, \Gamma, \eta)$ são normalizados, $pV(x, \Gamma, \eta)$ também é normalizada. A largura integral β_{pV} de uma função pseudo-Voigt normalizada é dado pela seguinte expressão ^[72]:

$$\beta_{pV} = \frac{\pi\Gamma/2}{\eta + (1-\eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \quad (19)$$

As relações entre Γ_G e Γ_L da função de Voigt e a Γ e η da função pseudo-Voigt são dadas pelas expressões.

$$\Gamma_G = (1 - 0.74417\eta - 0.24781\eta^2 - 0.00810\eta^3)^{1/2}\Gamma \quad (20)$$

$$\Gamma_L = (0.72928\eta + 0.19289\eta^2 + 0.07783\eta^3)\Gamma \quad (21)$$

Os valores Γ e η podem ser obtidos diretamente a partir de uma análise Rietveld.

Conhecendo os valores de Γ_G e Γ_L , em radianos, as componentes de Gauss e de Lorentz, β_L e β_G , respectivamente, podem ser encontradas usando as expressões acima e o tamanho aparente do cristalito e microdeformação podem ser determinados. Neste estudo de doutorado, um padrão de silício foi usado para estimar o alargamento instrumental em relação ao alargamento total e o programa GSAS foi utilizado para análises de Rietveld ^[73].

2.5 Espectroscopia de absorção fotoacústica

A fotoacústica é uma técnica que tem sido amplamente utilizada para estudar difusividade térmica de materiais. O efeito fotoacústico foi descoberto em 1880 por Alexandre Graham Bell. O fenômeno fotoacústico surge quando um feixe de luz modulado incide na amostra colocada na frente de uma célula fotoacústica. A luz modulada é convertida em calor, e este é absorvido periodicamente pela amostra e, assim, um sinal fotoacústico (PAS, da sigla em inglês *Photoacoustic Spectroscopy*) é gerado. O sinal fotoacústico gerado vai depender de como o calor absorvido se difunde através do material, com isso é possível caracterizar as propriedades térmicas da amostra, tais como difusividade e condutividade térmica. Também é possível fazer um mapeamento do comportamento térmico de amostras, pois a geração de ondas térmicas devido à absorção de pulsos de energia pode sofrer reflexão e espalhamento ao encontrar defeitos ou impurezas dentro da amostra e afetar o sinal detectado. A dependência do sinal de PAS em função do coeficiente de absorção óptica e do feixe de luz modulado, também vai permitir obter informações a respeito de processos de desexcitação não radiativos, relacionados a recombinações elétron-buraco ^[74,75].

A difusividade térmica, definida como $\alpha_s = \frac{\kappa}{\rho c}$, onde κ é a condutividade térmica, ρ é a massa específica, e c é o calor específico, é um parâmetro físico muito importante para entender comportamento térmico dos materiais e também para desenvolvimento de dispositivos. Cada material possui a sua difusividade térmica e na literatura podem ser encontrados os valores tabelados de α_s para uma ampla gama de materiais, tais como metais, minerais, alimentos e amostras biológicas. A difusividade térmica também é conhecida por ser extremamente dependente da composição e da microestrutura do material ^[74, 76, 77].

No arranjo experimental convencional usado para medidas de PAS, a amostra é colocada na frente de uma célula hermeticamente fechada com ar e exposta a um feixe de luz pulsado. Como resultado do aquecimento periódico da amostra, o ar adjacente à superfície oposta da amostra se expande e se contrai periodicamente, provocando ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam até atingirem um microfone acoplado no fundo da célula, que converte as variações de pressão em sinal elétrico (sinal fotoacústico) [75].

O sinal fotoacústico PAS pode ser gerado basicamente por quatro mecanismos: (1) difusão térmica, (2) processos de recombinação não radiativos elétron-buraco no *bulk*, (3) processos de recombinação não radiativos elétron-buraco na superfície, e (4) flexão termoelástica. Enquanto que os processos (2) e (3) só são observados em semicondutores, os processos (1) e (4) são observados em todos os tipos de materiais [78]. Devido às características das amostras utilizadas no presente estudo, apenas os processos (1) e (4) contribuem para o sinal de PAS:

(1) Difusão térmica: A intensidade do sinal PAS devido a este processo diminui exponencialmente com a frequência de modulação como:

$$S = \frac{C}{f} e^{-\alpha\sqrt{f}} \quad (22)$$

onde C é uma constante, $\alpha = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$, f é a frequência de modulação, l_s é a espessura da amostra α_s é a difusividade térmica, enquanto que a fase do sinal PAS mostra uma dependência com a frequência do tipo

$$\Phi_{ph} = \frac{\pi}{2} - \alpha f^{1/2} \quad (23)$$

(2) Flexão termoelástica: neste mecanismo, gradientes de temperatura são gerados dentro da amostra, em toda a sua espessura. Como resultado a amostra irá flexionar periodicamente e gerar uma onda de pressão e, conseqüentemente, um sinal fotoacústico. A intensidade do sinal PAS devido a este processo diminui com a frequência de modulação como

$$S = Df^{-1.0} \quad (24)$$

onde D é uma constante. A difusividade térmica α_s pode ser determinada ajustando a fase do sinal PAS à expressão

$$\Phi_{ph} = \phi_0 + tg^{-1} \left[\frac{1}{a\sqrt{f}-1} \right] \quad (25)$$

onde a constante a já foi definida e ϕ_0 é apenas um parâmetro de ajuste. Quando este processo esta presente, ele ocorre depois da difusão térmica.

Na prática, a contribuição de cada processo para as alterações de pressão na célula fotoacústica pode ser encontrada usando o seguinte procedimento: (1) gráfico de $\ln S$ versus \sqrt{f} e Φ_{ph} (em radianos) versus \sqrt{f} na região de baixa frequência para se obter o valor da constante a , que deve ser a mesma em ambos os gráficos; (2) gráficos de $\log S$ versus $\log f$ na região de alta frequência, onde apenas a contribuição da flexão termoelástica esta presente. O ajuste do gráfico de Φ_{ph} (em radianos) versus f , na região de frequência modulada apropriada a equação (25), fornecerá o parâmetro α_s . Este procedimento pode ser executado utilizando o software *Origin* ^[79].

2.6 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer foi descoberto em 1957 pelo físico alemão Rudolf Mössbauer. Entretanto, desde a descoberta do efeito, apenas a partir de 1960 que a técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) foi empregada como ferramenta de análise das propriedades químicas e físicas de sistemas. A EM é altamente sensível a propriedades físicas e químicas dos sistemas investigados e, por isso, ela pode fornecer informações valiosíssimas e muito precisas sobre as características química, estrutural e magnética de um material. A EM é útil para a medição de desvios de estequiometria e oxidação interna de ligas ou compostos, fornecendo uma informação complementar a aquelas obtidas por outras técnicas, tais como difração de raios X. O fundamento da técnica Mössbauer está relacionado à emissão e absorção de raios gama por uma amostra ^[80].

É sabido que núcleos em estados excitados, com energia E_i , podem liberar o excesso de energia ao decair para o estado fundamental, de energia E_f , emitindo radiação γ de energia E_γ ($=E_i - E_f$). Se o raio gama emitido atinge outro núcleo idêntico (igual nº de prótons e nêutrons) no estado fundamental, ele pode ser absorvido ressonantemente passando ao estado excitado. O núcleo dos átomos pode sofrer uma variedade de transições de nível de energia. Os níveis de energia são influenciados pelo ambiente eletrônico e magnético ao

seu redor, os quais podem alterar ou dividir esses níveis de energia. A partir dessas mudanças nos níveis de energia, podemos obter informações sobre o ambiente local do átomo dentro de um sistema ^[80].

No arranjo experimental usado para medidas de espectroscopia Mössbauer, uma fonte radioativa, contendo o mesmo isótopo da amostra absorvedora, é fixada na ponta de um eixo ligado a um transdutor de velocidade, que executa um movimento oscilatório longitudinal, de velocidade ajustável. Uma fina camada de amostra é colocada entre o caminho da radiação e um detector. Quando o fóton chega à amostra ele pode ser ou não absorvido. A Figura 15 apresenta um arranjo experimental típico da espectroscopia Mössbauer na geometria de transmissão.



Figura 15. Esquema do espectrômetro Mössbauer ^[81].

Devido à interação do núcleo com os campos elétricos e magnéticos produzidos pelos elétrons e das cargas das vizinhanças do núcleo, os níveis nucleares, do estado fundamental e excitados nos núcleos absorvedores podem sofrer perturbações chamadas de interações hiperfinas nucleares. As principais interações hiperfinas são as interações elétricas e magnéticas ^[80, 82]:

(a) O deslocamento isomérico (δ): Essa interação sempre está presente, e representa a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear e os elétrons da nuvem eletrônica que penetram na região nuclear, principalmente os elétrons da camada *s*, produzindo assim, desvios dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental (Fig.16a).

O δ está relacionado com a densidade eletrônica, assim, ele representa uma medida da densidade eletrônica no núcleo absorvedor. Em um espectro Mössbauer, somente são medidas diferenças entre deslocamentos relativos. De modo universal, o zero do deslocamento total é relacionado ao ⁵⁷Fe (α -Fe, Fe metálico). O espectro característico nesse caso é uma linha simples chamado de singlete (Fig. 16b).

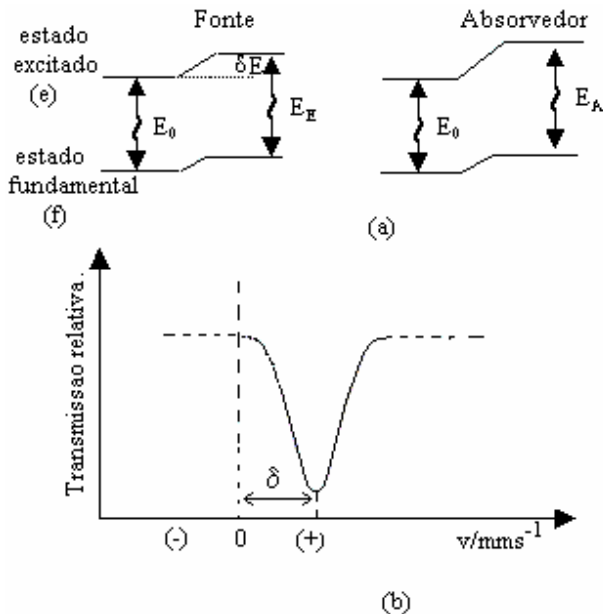


Figura 16. (a) Desvio dos níveis energéticos, diferentes para o estado excitado e fundamental; (b) deslocamento isomérico (d) em um espectro Mössbauer ^[83].

(b) Desdobramento quadrupolar (ΔE_q): o desdobramento quadrupolar é devido à interação entre o momento de quadrupolo elétrico da distribuição nuclear de carga com a distribuição de carga ao seu redor.

Esta interação será diferente de zero apenas se houver um gradiente de campo elétrico associado com a distribuição das cargas de íons distantes ou elétrons nas camadas de valência, que estão ao redor do núcleo do átomo absorvedor em simetria não-cúbica. No caso de uma estrutura cúbica, as três componentes do gradiente campo elétrico são iguais e esta interação é nula. O espectro característico dessa interação é composto de duas linhas, onde a distância ΔE_q entre as duas linhas de ressonância corresponde à diferença de separação entre os níveis de energia do estado fundamental e excitado (Fig. 17).

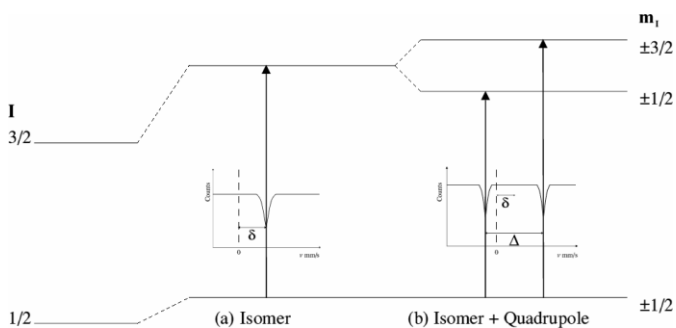


Figura 17. Efeito nos níveis nucleares do deslocamento isomérico e do desdobramento quadrupolar do ^{57}Fe , e os espectros resultantes ^[83].

(c) Interação magnética hiperfina: Este tipo de interação está relacionado com a interação do momento de dipolo magnético do núcleo atômico da amostra absorvedora μ e com o campo magnético hiperfino, existente na região nuclear originado da vizinhança eletrônica. Essa interação é chamada de interação dipolar magnética ou efeito Zeeman nuclear. O resultado dessa interação é o desdobramento dos estados nucleares. A existência de seis transições possíveis entre os subníveis do estado fundamental e excitado, faz com que um espectro típico para esse tipo de interação seja constituído por seis linhas (Fig. 18).

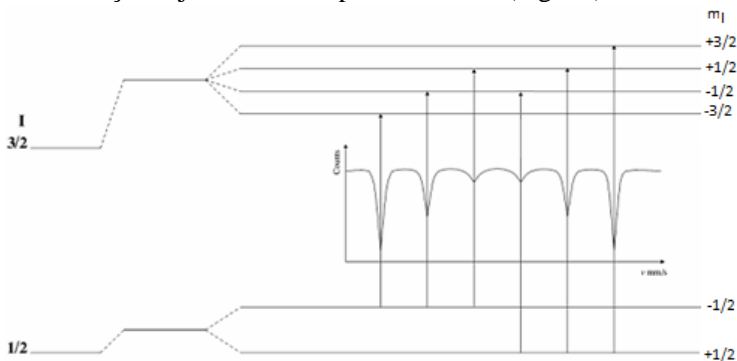


Figura 18. Níveis nucleares desdobrados devido à interação hiperfina magnética (efeito Zeeman nuclear) no ^{57}Fe e o espectro Mössbauer resultante ^[83].

2.7 Magnetômetro de amostra vibrante

As medidas de magnetização M em função do campo aplicado H são realizadas com objetivo de se obter as propriedades magnéticas dos materiais. A relação entre M e H é não-linear e graficamente pode ser representada por uma curva de histerese magnética. A natureza dessa curva depende não só do material, mas também do tratamento a que este material foi submetido. Dentre todas as técnicas usadas para medidas de magnetização, o magnetômetro de amostra vibrante é o mais usado. Esta técnica foi desenvolvida em 1955, e desde então, vem sendo usada em laboratórios de pesquisa e tem como característica principal seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Nesta técnica a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e colocada para vibrar com frequência f dentro de bobinas de cobre. Um campo magnético (H) é aplicado por eletroímã tanto na direção transversal como na longitudinal. Conforme a amostra vibra, uma voltagem é induzida nas bobinas de detecção e um sinal medido em volts é convertido em emu ^[84].

2.8 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) é um método de medida bem estabelecido usado numa ampla escala de diferentes áreas de pesquisa. Medidas DSC permitem investigar a evolução térmica dos materiais e avaliar grandezas como pureza, capacidade térmica, calor de transmissão, temperaturas de transições vítreas, relaxação térmica e suas respectivas entalpias. As curvas de DSC servem também para identificar substâncias, construir diagrama de fases e determinar graus de cristalinidade dos materiais. Os sistemas DSC consistem na detecção de um sinal elétrico gerado pela diferença de temperaturas entre o material de referência, cujo comportamento com a temperatura é conhecido, e o material que esta sendo investigado.

CAPÍTULO 3

Procedimentos experimentais

3.1 Síntese da liga

Mistura $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ estequiométrica de pós elementares de Ti (Alfa Aesar, pureza 99,9%), Ni (Alfa Aesar, pureza de 99,9%), Fe (Alfa Aesar, pureza 99,9%), foram devidamente pesadas e seladas em um cilindro de aço, em conjunto com várias esferas de aço endurecido de aproximadamente 11,0 milímetros de diâmetro sob atmosfera de argônio. A razão massa do pó: massa das esferas será de 5:1. O cilindro foi montado em um moinho SPEX 8000. Para garantir que a temperatura permaneça próxima da temperatura ambiente durante a moagem, um sistema de ventilação foi usado. O tempo de moagem foi 8 h.

3.2 Técnicas de medidas em condições ambiente

3.2.1 Difração de raios x

O padrão de DRX foi registrado utilizando um difratômetro PANalytical X'PertPro, equipado com um alvo de Cu e um detector de Xcelerator, no Laboratório de Caracterização Microespectral (LCM) - UFSC. Os difratogramas foram analisados no programa *X'pert High Score Plus* (www.panalytical.com) e comparados com as fichas cristalográficas do banco de dados cristalográficos ICSD ^[85]. Também foram realizados refinamentos dos padrões de DRX utilizando-se o Método de Rietveld utilizando-se o programa GSAS ^[73]. As medidas foram realizadas nas seguintes condições: 40 kV e 30 mA com passo de 0,02° em 2θ um tempo de contagem de 1 s por passo.

3.2.2 Microscopia eletrônica de Varredura

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) – UFSC, utilizando um microscópio eletrônico de varredura de marca JEOL modelo JSM-6390LV, com módulo de espectrometria por dispersão de energia (EDS). Como a amostra é metálica, não foi necessário o recobrimento com ouro. Este procedimento se aplica quando o material é não metálico.

3.2.3 Espectroscopia de absorção fotoacústica

As medidas de (PAS) foram realizadas numa célula fotoacústica aberta (OPC, da sigla em inglês *open photoacoustic cell*)^[86], disponível no LSCM. A configuração OPC consiste de uma lâmpada de 250 W de quartzo-tungstênio e uma fonte de alimentação de corrente Bentham 605. Depois de passar por uma lente d'água para eliminar o espectro infravermelho, a luz é modulada por um chopper Perkin-Elmer modelo 197 e focada sob a amostra por um conjunto de lentes. A amostra é montada diretamente na entrada de um microfone de eletreto e a tensão de saída do microfone é ligada a um computador. Todas as amostras para medidas de PAS foram compactadas na forma de pastilhas com espessuras variando de 400 a 500 μm , aproximadamente.

3.2.4 Magnetometria de amostra vibrante

Para as medidas da curva de histerese magnética utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), marca Microsense modelo EV9, com um campo magnético aplicado variando de -15 a 20 kOe , disponível no Laboratório Multiusuário de Caracterização Magnética de Materiais do departamento de Física da UFSC. Para a realização das medidas se utilizou aproximadamente 50,0 mg de cada amostra. As medidas de magnetização M (emu/g) em função do campo aplicado foram realizadas na temperatura ambiente. Iniciando-se com a amostra em zero de magnetização, as curvas minoritárias foram obtidas até a magnetização de saturação da amostra ser alcançada.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

A medida de espectroscopia Mössbauer foi realizada em um espectrômetro disponível no Laboratório do Grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (DFI/UEM), operando na geometria de transmissão, com uma fonte de ^{57}Co em matriz de Rh.

A análise do espectro foi realizada com o programa comercial de ajuste NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica os critérios dos mínimos quadrados. Neste programa, cada sítio é representado por um subespectro individual, e a soma de todos os subespectros (sítios) deve ajustar o espectro total. O equipamento foi calibrado com ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$). Os dados foram registrados com um tempo de exposição de aproximadamente 24 h.

3.3 Técnicas de medidas em condições extremas

3.3.1 Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas

As medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas foram realizadas no mesmo espectrômetro utilizado para a medida ambiente, utilizando um criostato a Hélio líquido de ciclo fechado, da marca ARS modelo DE204PF, nas temperaturas de 250, 200 e 15 K. A análise de dados também foi realizada com o programa de ajuste NORMOS.

3.3.2 Difração de raios X sob altas pressões

As medidas sob altas pressões foram realizadas através da técnica de difração de raios X em ângulo-dispersivo (ADXRD, da sigla em inglês *Angle-dispersive X-ray diffraction*) em função da pressão usando um difratômetro laboratorial da marca Shimatzu modelo XRD-6000 adaptado à geometria de transmissão, com tubo de raios x com alvo de Mo ($K_{\alpha 1} = 0,709300 \text{ \AA}$; $K_{\alpha 2} = 0,713590$; $K_{\beta} = 0,632288 \text{ \AA}$) e um detector bidimensional denominado *Image Plate*. Um scanner foi utilizado para a digitalização da imagem de difração impressa no *image plate*. Uma folha de Zr foi usada para filtrar parcialmente a radiação K_{β} do Mo. As medições ADXRD *in situ* sob pressão foram realizadas usando uma câmara de bigornas de diamante (DAC, da sigla em inglês *Diamond Anvil Cell*). O pó foi misturado com óleo de silicone, usado

como um meio de transmissão de pressão. Esta mistura foi carregada num buraco de $200 \mu\text{m}$ de diâmetro, de uma lamina metálica de tungstênio colocada entre as duas bigornas. Essa lamina metálica serviu como gaxeta. Ainda dentro desse orifício, foi colocado um pequeno cristal de rubi, que tem como função de ser um medidor da pressão ^[87]. Os dados foram registrados com um tempo de exposição no intervalo de 30 a 50 h. Os padrões de difração de raios X em duas dimensões foram convertidos em intensidade versus 2θ utilizando o software *fit2D* e foram analisados pelo método Rietveld, utilizando os softwares GSAS.

CAPÍTULO 4

Resultados e discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as propriedades estruturais, térmicas e magnéticas da liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ preparada, divididos de acordo com as técnicas experimentais utilizadas para caracterizar a amostra produzida, em condições ambiente e em condições extremas de pressão e temperatura, i.e, altas pressões e baixas temperaturas.

4.1 Resultados estruturais, térmicos e magnéticos em condições ambiente

4.1.1 Difração de raios x

A Figura 19 mostra o padrão de DRX dos pós como-moídos $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ branqueado (círculos abertos) após a moagem por 8 h. Usando os dados estruturais para NiTi (B2) ^[85], e assumindo que a fase cristalina $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) é uma solução sólida com átomos de Fe substituindo átomos de Ni em NiTi, o padrão de DRX mostrado na Figura 19 foi simulado utilizando o método de refinamento Rietveld ^[88]. Uma função pseudo-Voigt foi usada para representar os perfis das linhas de difração. O melhor ajuste foi alcançado por um parâmetro de rede $a = 3,0055 \text{ \AA}$ e $\eta = 0.587$. O padrão simulado também é mostrado na Figura 19 (linha vermelha), onde uma excelente concordância entre os padrões simulado e experimental podem ser vistos. É interessante notar que os átomos de Fe ao substituir os átomos de Ni em NiTi permitem a estabilização da fase B2 à temperatura ambiente.

Em outra investigação, em ligas $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, também utilizando moagem mecânica, átomos de Cu substituem os Ni em NiTi, e uma liga amorfa é obtida à temperatura ambiente ^[8]. Não foram observados picos de difração dos elementos puros Ti, Fe e Ni, sugerindo a ausência de pós-elementares não reagidos. A referência ^[15] mostra que a liga B2 também foi produzida pela técnica de fusão por indução magnética (forno de indução).

O tamanho médio de cristalito (D) e a microdeformação (ϵ) da amostra como-moída $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) foram determinados usando as formulas descritas na seção 2.4. Usando o valor de Γ para a linha de

difração (110) mostrada na Figura 19 e valor de η dado acima, os valores calculados do tamanho aparente de cristalito e da microdeformação foram $D \approx 83 \text{ \AA}$ e $\varepsilon \approx 0,74\%$. O valor de D indica que a fase $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) como-moída é nanoestruturada.

As frações volumétricas da fase cristalina B2 e das componentes interfacial/ amorfa do pó como-moído $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) foram estimadas utilizando um procedimento descrito nas referências [86] e [89]. Para isso, o padrão de DRX mostrado na Figura 19 foi normalizado a unidades eletrônicas. A contribuição da componente interfacial e da fase amorfa ao padrão de DRX é um espalhamento difuso superposto ao background, não permitindo estimar as frações volumétricas de cada uma. O cálculo das frações de fase cristalina e interfacial/amorfa foi feito através da razão entre a área integrada do difratograma com background e a área total do difratograma sem o background. A partir da relação entre a área integrada dos picos de difração, as frações volumétricas da fase cristalina e das componentes interfacial/amorfa foram estimadas em 76% e 24%, respectivamente. Quando for possível, outras técnicas tais como espectroscopia Raman, podem ser usadas para determinar o volume da fração volumétrica da fase amorfa, como foi descrito na referência [89].

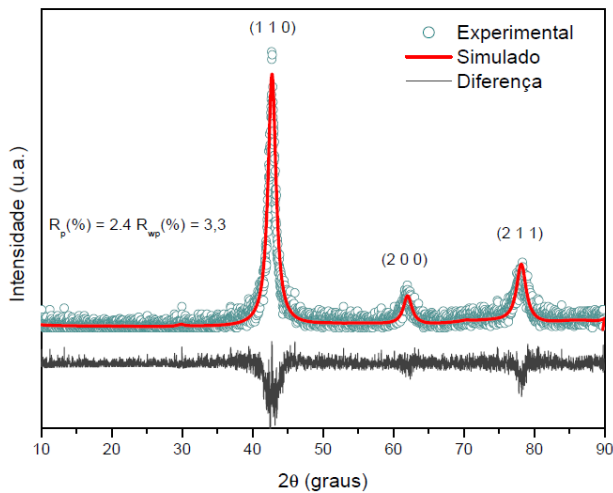


Figura 19. Padrão de difração de raios x em condições ambiente para o pó como-moídos $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ e simulação Rietveld.

4.1.2 Calorimetria diferencial de varredura

A estabilidade estrutural do pó como-moído $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) foi investigada por medidas de DSC. A Figura 20 mostra os termogramas de DSC, registrados durante o aumento da temperatura. A primeira corrida de DSC (linha vermelha) mostra uma absorção importante de energia térmica até 400°C , o que pode estar associado a processos de difusão atômica. Também se pode observar nesta primeira corrida, um pico exotérmico em aproximadamente 458°C . Este pico pode estar associado à cristalização de uma fase amorfa. Um segundo termograma (linha azul) mostrou a ausência desta fase amorfa depois da primeira medida.

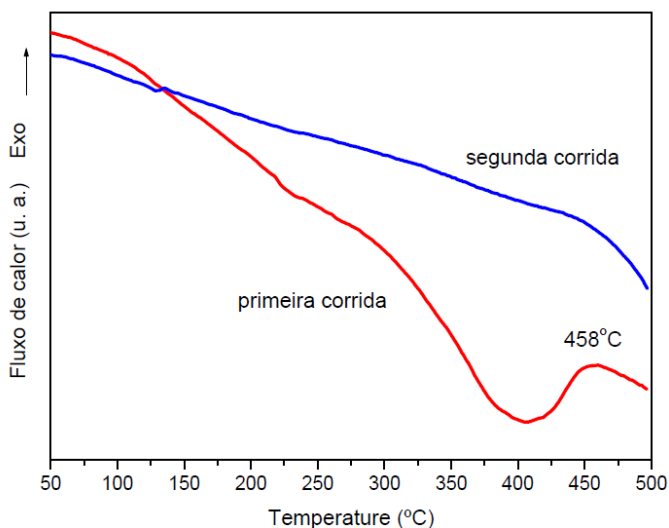


Figura 20. Termogramas de DSC para o pó como-moído $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$.

4.1.3 Difração de raios x da amostra tratada termicamente

Baseado na corrida de DSC e a fim de investigar a reação exotérmica ocorrida em 458°C, o pó moído foi aquecido em 550°C por 30 minutos, em atmosfera inerte (Argônio), de forma que a cristalização da fase amorfa ocorresse completamente. O processo de resfriamento ocorreu de maneira lenta dentro do próprio forno desligado.

Na Figura 21 é apresentada uma comparação dos padrões difração de raios x para as amostras $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moída e aquecida. A partir dos padrões de DRX, vemos que a fase (B2) $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ é estável, e que o processo de tratamento térmico promoveu o crescimento do tamanho de cristalito, tal como mostrado por um estreitamento dos picos de difração^[89]. Além disso, um novo pico de baixa intensidade foi observado em $2\theta = 45,9^\circ$ ($d = 2,03 \text{ \AA}$), mostrando que o processo de tratamento térmico também promoveu a nucleação e crescimento de uma nova fase, a qual foi identificada com Ni elementar (ICSD código 52231). Utilizando o método de Rietveld, as duas fases foram simuladas e o melhor ajuste para $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) e o Ni foi obtido para os parâmetros de rede $a = 2,9990 \text{ \AA}$ e $a = 3,4238 \text{ \AA}$, respectivamente. O padrão de DRX simulado (linha vermelha) também é mostrado na figura 21, para a amostra tratada termicamente. Pode-se observar na amostra tratada, que todos os picos ainda têm as suas bases alargadas, sugerindo que a estrutura nanométrica não foi totalmente eliminada durante o tratamento térmico. Assim, similarmente ao procedimento adotado para amostra como-moída, as fórmulas descritas na seção 2.4 foram aplicadas e o valor calculado para o tamanho dos cristalitos foi $D \approx 201 \text{ \AA}$.

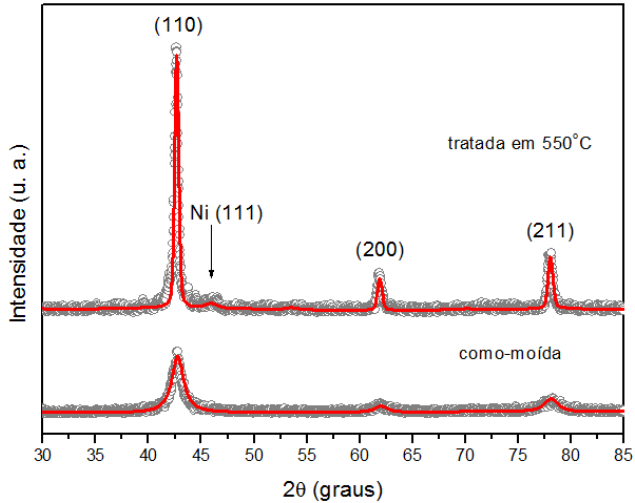


Figura 21. Padrões de DRX para os pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ como-moído e tratado termicamente em $550^{\circ}C$.

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão em energia

As técnicas de microscopia eletrônica de varredura e EDS foram utilizadas para avaliar o tamanho, a forma, homogeneidade da liga e a composição química nanoestruturada $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-moída. A Figura 22 mostra micrografia MEV na qual se pode observar que os pós, produzidos após 8 h de moagem, são formados por blocos irregulares de tamanho variado. Estes blocos são formados por partículas interligadas fortemente, com tamanhos entre 8,57 e 90,37 μm , aproximadamente. É interessante notar que essa micrografia é muito semelhante às micrografias obtidas por Kim *et al.* ^[90] e por Saito *et al.* ^[91] para as ligas nanoestruturadas $Ti_{50}Ni_{40}Fe_{10}$ e TiFe também produzidas por moagem mecânica..

A Figura 23 mostra o espectro EDS para os pós *como-moído*. A análise EDS revelou que a amostra contém todos os elementos de liga e mais oxigênio. O aparecimento do oxigênio pode ser devido à falha na atmosfera de argônio durante a medição e/ou ar aprisionado no interior do pó durante o manuseio da amostra. Os valores médios das concentrações relativas de elementos estão apresentados na Tabela 3. A análise EDS confirmou a não contaminação dos pós ligados

mecanicamente. A amostra contém todos os elementos, próximos à estequiometria desejada, além do oxigênio, não foi encontrada nenhuma outra impureza.

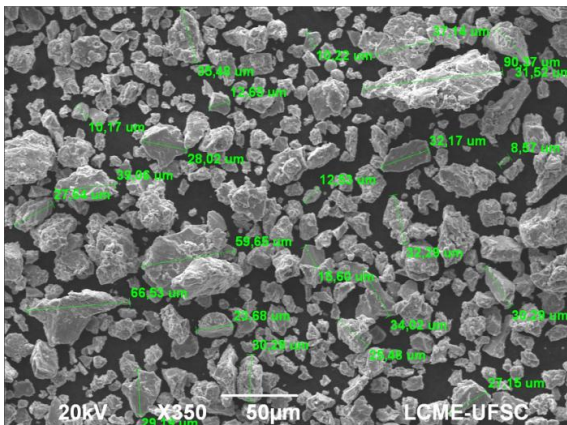


Figura 22. Imagem obtida por MEV dos pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-móido.

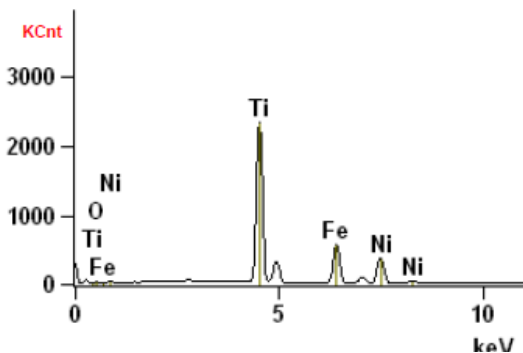


Figura 23. Espectro de EDS realizado sobre os pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-móido.

Tabela 3 Composição química dos pós $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2) como-móido.

Composição representativa (em at.%)			
O	Ti	Fe	Ni
12,76	49,13	20,10	18,01

4.1.5 Magnetometria de amostra vibrante

A Figura 24 mostra as curvas de magnetização para as amostras $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) como-moída e tratada termicamente em 550°C por 30 minutos. Estas medidas foram realizadas com um campo máximo aplicado de 20000 Oe. Podemos observar que as curvas de magnetização mostram ciclos de histereses muito estreito, o que revela um comportamento ferromagnético mole. Depois de tratada termicamente, a magnetização de saturação tem um baixo valor. Uma magnetização de saturação no valor de $M_s \approx 4,2$ emu/g e $M_s \approx 3,1$ emu/g foram estimadas para a amostra como-moída e tratada, respectivamente. Quando se compara esses valores de magnetização de saturação com os valores da magnetização de saturação obtidos para o ferro puro e o níquel à temperatura ambiente, 217,6 emu/g e 55,1 emu/g, respectivamente ^[107], constatamos que são significativamente baixos.

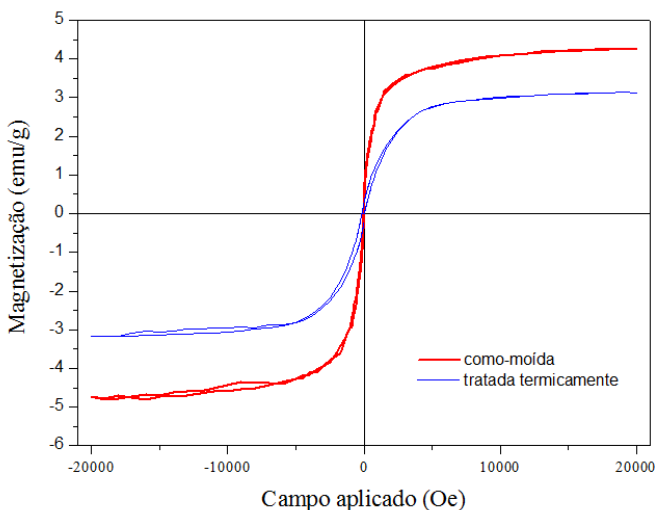


Figura 24. Curva de magnetização do pó $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) como-moído e tratado termicamente em 550°C por 30 minutos.

Kocjan *et al.* ^[93] produziram uma liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) na forma *bulk* por *melt spinning* e fusão à arco voltaico. Esses pesquisadores fizeram medidas de magnetização e encontraram uma magnetização de saturação no valor de $M_s = 0,11 \text{ emu/g}$. Este valor é significativamente menor do que o obtido para o mesmo material na forma nanoestruturada obtido por MA neste trabalho de doutorado.

A diferença no valor de M_s obtido para o material *bulk*, observado por Kocjan *et al.* ^[93] e o nanoestruturado por nós obtido, é devido ao fato que este ultimo apresentou grandes concentrações de defeitos e fase amorfa, introduzidos durante o processo de moagem, e esses defeitos na estrutura cristalina mudam a estrutura eletrônica e, causando um aumento significativo da magnetização de saturação resultante ^[91, 93 94].

4.1.6 Espectroscopia de absorção fotoacústica

A Figura 25 mostra a amplitude do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente em 550°C por 30 minutos, enquanto que a Figura 26 mostra a fase do sinal fotoacústico. Pode-se observar que o efeito do tratamento térmico na amplitude do sinal é insignificante, mas o efeito sob a fase do sinal já é mais significativo.

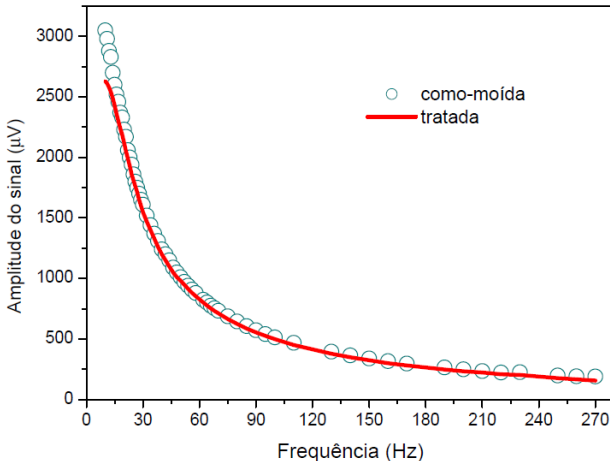


Figura 25. Amplitude do sinal fotoacústico para o pó $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) como-moído e tratado termicamente.

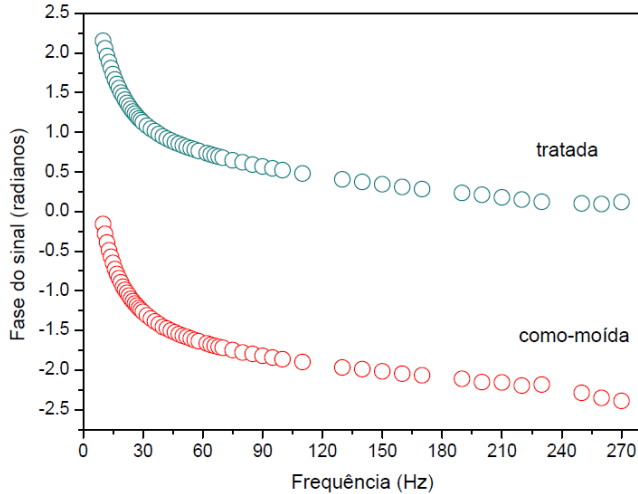


Figura 26. Fase do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente.

Os procedimentos descritos na seção 2.5 foram aplicados aos dados experimentais para a amostra como-moída e tratada, como mostrado nas Figuras 27 e 28. As espessuras das amostras como-moída e da tratada termicamente foram $l_s = 441 \mu\text{m}$ e $l_s = 410 \mu\text{m}$, respectivamente. As inclinações das linhas reta no intervalo de frequência entre 20 a 30 Hz foram $a = -0,33783$ (para o sinal) e $a = -0,32841$ (para a fase) para a amostra como-moída (Fig. 27) e $a = -0,33136$ (para o sinal) e $a = -0,31540$ (para a fase) para a amostra tratada termicamente (Fig. 28). Usando a expressão $a = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}$, os seguintes valores para a difusividade térmica foram obtidos: $\alpha_s = 0,05066 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (a partir dos dados do sinal) e $\alpha_s = 0,05361 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (a partir dos dados de fase) para a amostra como-moída, $\alpha_s = 0,05319 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (a partir dos dados de sinal) e $\alpha_s = 0,05370 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ (a partir dos dados de fase) para a amostra tratada termicamente.

Entre 30 e 100 Hz, a dependência do sinal com a frequência para as amostras como-moída e tratada decai com a frequência $S \propto f^{-0,9505}$ e $S \propto f^{-0,9305}$, respectivamente, indicando a presença de um mecanismo de flexão termoelástica^[95], como mostrado na Figura 29.

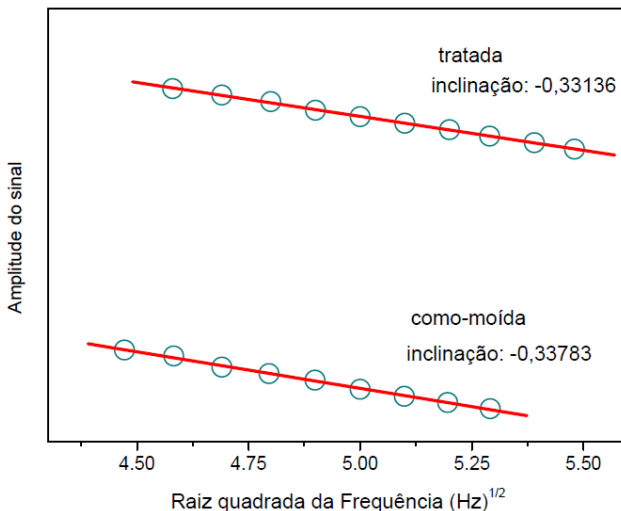


Figura 27. Inclinações das linhas retas para o sinal fotoacústico, no intervalo de frequência entre 20 a 30 Hz para a amostra como-moída e tratada.

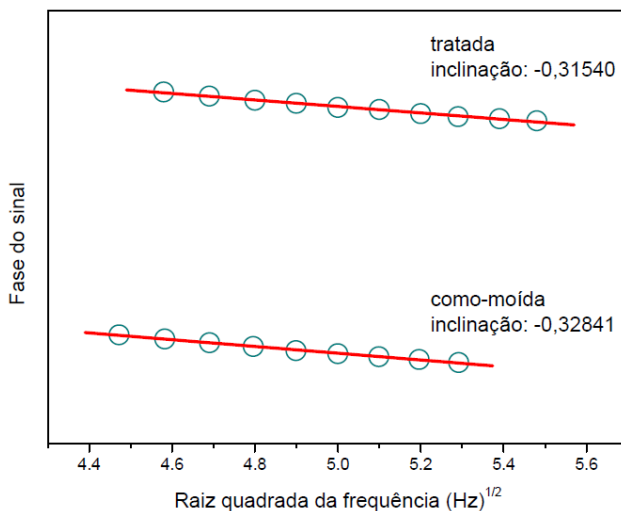


Figura 28. Inclinações das linhas retas para a fase do sinal fotoacústico, no intervalo de frequência entre 20 a 30 Hz para a amostra como-moída e tratada.

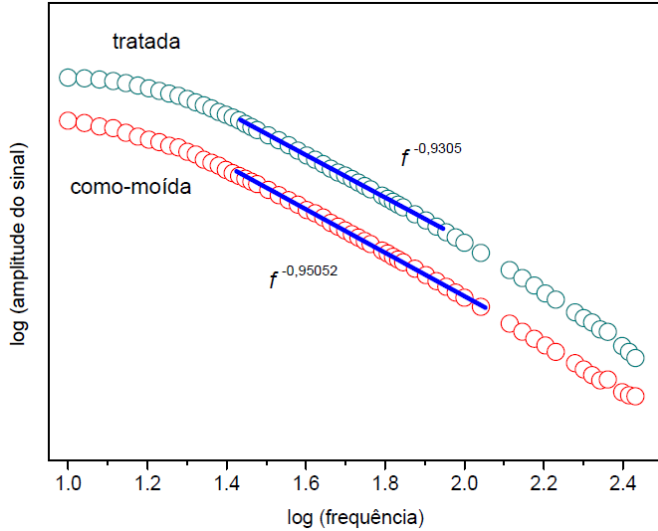


Figura 29. Amplitude do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente.

A expressão para a fase correspondente ao mecanismo de flexão termoelástica foi ajustada com sucesso para a fase do sinal fotoacústico Φ_{ph} (radianos) versus f nos intervalos de frequência dados acima. Os melhores ajustes foram alcançados para os valores de difusividade $\alpha_s = 0,07567 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $0,06744 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para a amostra como-moída e tratada, respectivamente, como mostrado na Figura 30.

Os valores de difusividade térmica médio para amostra como-moída e tratada termicamente foram calculados e são $\alpha_s = 0,05998 \pm 0,01367 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $0,05808 \pm 0,00811 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente. Estes valores concordam muito bem com aqueles reportados por Zannoti *et al.* [96] e Pezarini *et al.* [33] para a fase austenita NiTi (B2) na forma *bulk* $\alpha_s = 0,070 \pm 0,007 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ e $\alpha_s = 0,055 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, respectivamente. Assim, podemos perceber que não há diferenças significativas na difusividade térmica entre a fase B2 NiTi na forma *bulk* e a fase B2 $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ nanoestruturada. Isto confirma a suposição de que esta liga ternária é uma solução sólida de Fe em NiTi, com os átomos de Fe substituindo os de Ni.

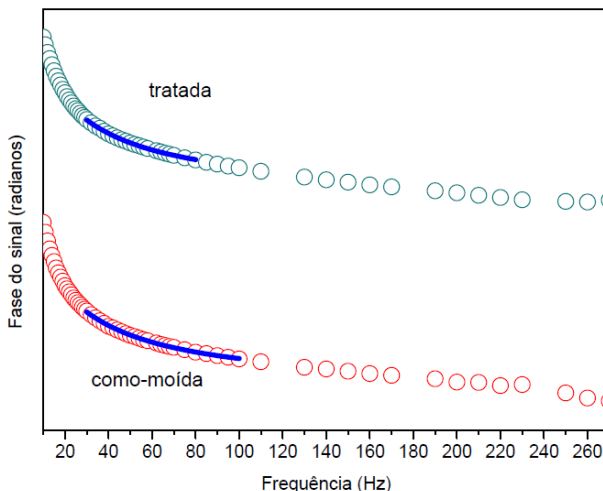


Figura 30. Fase do sinal fotoacústico para a amostra como-moída e tratada termicamente e ajustes a equação que determina a flexão termoelástica (linha cheia).

4.2 Resultados estruturais e magnéticos em condições extremas

4.2.1 Difração de raios x sob altas pressões

A Figura 31 mostra os padrões de DRX em função da pressão (compressão) *in situ* da liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) como-moída até a mais alta pressão utilizada (18,0 GPa). O porta amostra utilizado nas medidas *in situ* ADXRD foi feito de tungstênio (gaxeta), e a sua contribuição para os padrões de DRX foi identificada usando o banco de dados ICSD (código N°43421) [85]. Suas linhas de difração (200), (210) e (222) estão localizadas em $2\theta \approx 16,2^\circ$, $18,3^\circ$ e $26,1^\circ$ respectivamente.

Com o aumento da pressão o parâmetro de rede da fase B2 diminui e, conseqüentemente, a linha de difração (110) localizada em $2\theta \approx 19,3^\circ$ é deslocada para valores mais elevados de 2θ até 7,0 GPa. O padrão de DRX para 0,5 GPa mostra uma linha de difração em $2\theta \approx 20,2^\circ$ ($d \approx 2,03 \text{ \AA}$), a qual está ausente no padrão de DRX medido para fora da DAC (veja Figura 19). Este pico deslocou-se para valores maiores de 2θ até 7,0 GPa, e foi atribuído a linha de difração (111) do elemento Ni (ICSD código N° 52231) [85] ou a linha de difração (111) de uma solução sólida de Fe em Ni (SS-(Fe,Ni)). Usando a relação

$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$, um parâmetro de rede $a \approx 3,5161 \text{ \AA}$ foi calculado. A nucleação desta nova fase pode ser explicada como segue: a eliminação dos centros de defeito na componente interfacial da fase B2 começa para pressões menores que 0,5 GPa, e a energia liberada é suficiente para promover a difusão de átomos livres de Fe em Ni, o que resulta na segregação do elemento Ni ou na formação de uma solução sólida SS-(Fe,Ni).

A Figura 31 também mostra que o padrão de DRX para 9,0 GPa é bastante diferente daquele em 7,0 GPa, indicando que a fase B2 foi transformada numa nova fase. Esta nova fase tem duas linhas de difração, parcialmente sobrepostas, situadas em $2\theta \approx 19,5^\circ$ e $19,9^\circ$. Essas duas linhas foram associadas à fase B19, tal como será mostrado adiante. Com o aumento da pressão até 18,0 GPa, ambos os picos são deslocados para valores mais elevados de 2θ e a intensidade da linha de difração em $2\theta \approx 19,5^\circ$ aumenta, enquanto que a intensidade da linha de difração em $2\theta \approx 19,9^\circ$ diminui. A Figura 31 também mostra que a linha de difração atribuída ao Ni elementar ou SS-(Fe,Ni) visto até 7,0 GPa desapareceu. Será mostrado mais adiante que em 9,0 GPa outra fase foi nucleada, a qual foi identificada como FeNi_{13} , com parâmetro de rede maior do que $3,5161 \text{ \AA}$.

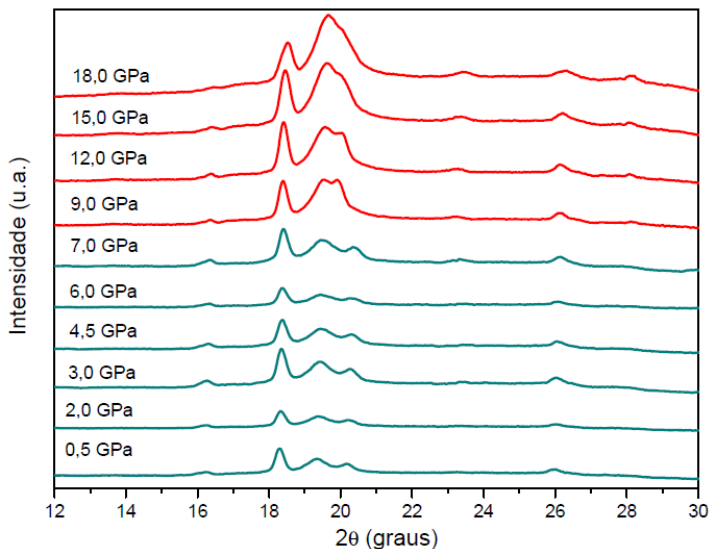


Figura 31. Padrões de DRX *in situ* em função da pressão (compressão) da liga nanoestruturada $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) como-móido.

Os padrões de DXR da fase B2 (até 7,0 GPa) mostrado na Figura 31 foram refinados utilizando-se o método de Rietveld^[88], e uma função pseudo-Voigt foi usada para representar o perfil das linhas de difração. Para isso, foram utilizados os códigos ICSD N°105412 para NiTi (B2), N°52231 para o Ni elementar e N°43421 para tungstênio. Os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se os parâmetros estruturais mostradas na Tabela 4. Os padrões de DRX experimental e simulado em 0,5 GPa são mostrados na Figura 32, da onde pode-se ver uma excelente concordância.

A distância interplanar em função da pressão foi investigada usando-se a linha de difração (110) da fase B2. Para isso, foi utilizada a lei de Bragg $\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$ e as posições angulares 2θ desta linha foram obtidas através dos refinamentos Rietveld. Desde que a linha de difração (110) desloca-se para valores de 2θ maiores com o aumento da pressão, a distância interplanar d_{110} deve diminuir, como é mostrado na Figura 33.

Tabela 4 Parâmetros estruturais das fases B2 e SS-(Fe,Ni)

P (GPa)	0,0	0,5	2,0	3,0	4,5	6,0	7,0
B2							
a (Å)	3,0054	3,0011	2,9926	2,9867	2,9769	2,9709	2,9639
V (Å ³)	27,146	27,030	26,801	26,642	26,381	26,222	26,037
SS-(Fe,Ni) ou Ni							
a (Å)		3,5212	3,5105	3,5028	3,4943	3,4848	3,4761
V (Å ³)		43,659	43,262	42,978	42,667	42,319	42,003

A partir da Figura 33, pode-se observar que a distância interplanar d_{110} diminui gradualmente até 4,5 GPa, mantendo-se praticamente inalterada entre 4,5 e 6,0 GPa, e voltando novamente a diminuir a partir de 6,0 GPa. O comportamento anômalo de d_{110} entre 4,5 e 7,0 GPa, pode ser atribuído à redução da energia livre de Gibbs da fase B2, sugerindo que a parte repulsiva das ligações químicas começa a desempenhar um papel importante. Este comportamento anômalo não foi observado diretamente a partir dos padrões de DRX mostrados na Figura 31.

O tamanho aparente dos cristalitos, D , a microdeformação ε e a quantidade da fase $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) em função da pressão foram calculados (Fig.34). Para isto, foram utilizadas as equações e o formalismo descrito na seção 2.4, juntamente com os valores de Γ (FWHM) da linha de difração (110) e η (fração da componente Lorentziana) obtidos a partir dos refinamentos Rietveld dos padrões de DRX da fase B2. Os valores de η para cada pressão também estão mostrados na Figura 34a.

A Figura 34a apresenta a dependência do tamanho aparente dos cristalitos em função da pressão. Podemos observar que os tamanhos aparente dos cristalitos diminuem continuamente até 4,5 GPa, aumentando consideravelmente para pressões entre 4,5 GPa e 6,0 GPa. A partir desta Figura, podemos ver que em 0,5 GPa um valor $D \approx 119 \text{ \AA}$ foi encontrado, enquanto que em pressão ambiente, este valor foi $D \approx 83 \text{ \AA}$. Essa diferença pode ser relacionada a não homogeneidade das partículas do pó como-moído. Para a realização da medida de DRX em condições ambiente, usando um difratômetro convencional, uma quantidade significativa do pó como-moído foi usada, enquanto que para a realização das medidas sob altas pressões usando DRX *in situ* apenas uma pequena quantidade foi usada.

A Figura 34b apresenta a dependência da microdeformação dos cristalitos em função da pressão. Podemos observar que a microdeformação aumenta continuamente até 2,0 GPa. Entre 2,0 e 3,0 GPa, a microdeformação permanece praticamente inalterada. Entre 3,0 e 6,0 GPa, a microdeformação diminui continuamente. Para pressões acima de 6,0 GPa, a microdeformação volta a aumentar.

É interessante notar que o comportamento anômalo observado para a distância interplanar entre 4,5 e 7,0 GPa também é observado para o tamanho aparente dos cristalitos e microdeformação.

A Figura 34c apresenta a quantidade da fase B2 em função da pressão. Podemos ver que a quantidade da fase B2 cresce com o aumento da pressão. O aumento da quantidade de fase B2, enquanto o tamanho de cristalito diminui com o aumento da pressão (Fig. 35a), pode ser explicado supondo que novos cristalitos da fase B2 estão nucleando e crescendo na solução sólida SS-(Ni,Fe) com o aumento da pressão e, não estão crescendo nos grãos já existentes. De fato, a partir das análises de Rietveld, esta suposição parece corroborar com a diminuição observada na quantidade de fase do Ni elementar ou SS-(Ni,Fe), com o aumento da pressão (não mostrado na Figura 34).

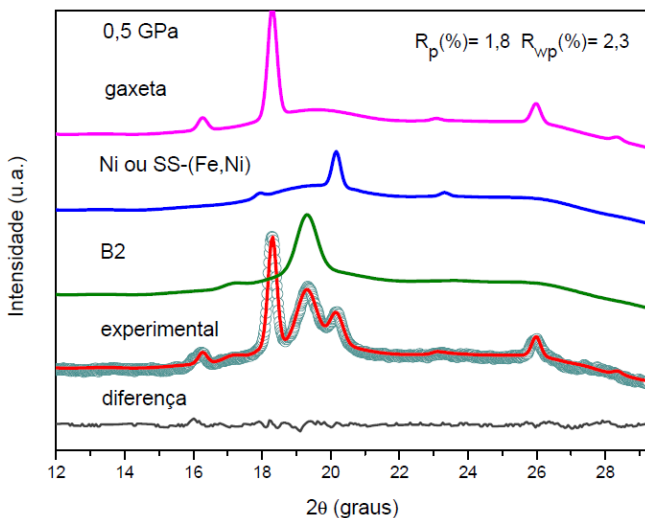


Figura 32. Padrões de DRX experimentais e simulados em 0,5 GPa.

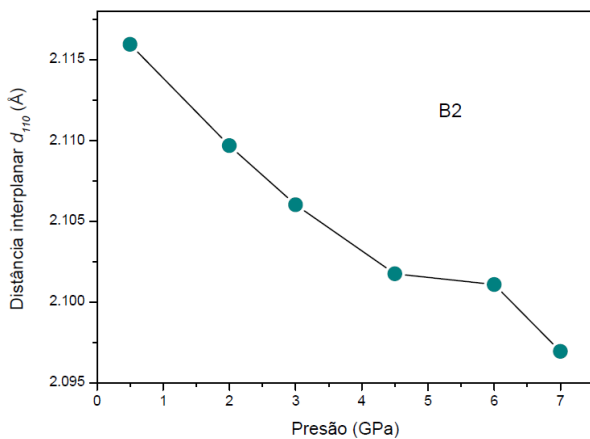


Figura 33. Dependência da distância interplanar com a pressão da linha de difração (110) para a fase B2.

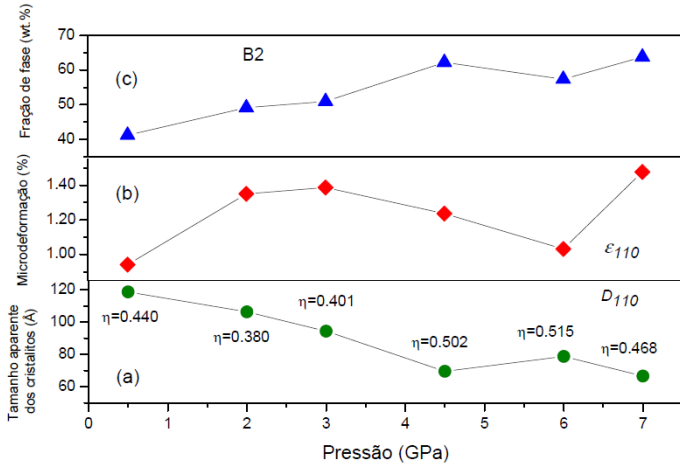


Figura 34. (a) tamanho aparente dos cristalitos, (b) microdeformações e (c) fração volumétrica para a fase B2.

A dependência das distâncias interatômicas Ni-Ni e Ni-Ti com a pressão, para a fase B2, também foi investigada com o auxílio do programa Crystal Office 98^[110]. A Figura 35 mostra essas distâncias em função da pressão. A partir dessa Figura, pode-se ver que estas distâncias interatômicas diminuem continuamente com o aumento da pressão até 4,5 GPa. Mais uma vez, o comportamento anômalo observado anteriormente entre 4.5 e 7,0 GPa também está presente neste caso.

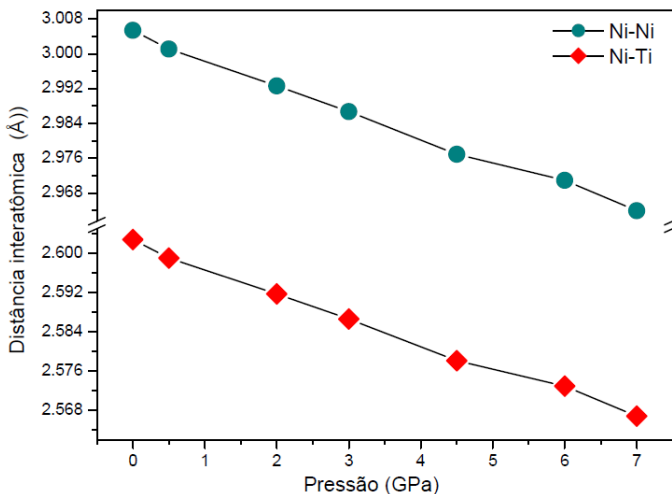


Figura 35. Dependência das distâncias interatômicas Ni-Ni e Ni-Ti com a pressão para a fase B2.

Os volumes em função da pressão para as fases B2 e Ni (ou SS-(Fe,Ni)), listados na Tabela 4, foram ajustados à equação de estado isotérmica de Birch-Murnaghan (Eq.6). O valor de $V_0 = 27,149 \text{ \AA}^3$ para a fase $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) foi obtido a partir do refinamento de Rietveld do padrão de DRX mostrado na Figura 19, enquanto que para a fase Ni ou SS-(Fe,Ni) um valor de $V_0 = 43,774 \text{ \AA}^3$ foi calculado usando-se os parâmetros de rede dado no código ICSD N°52231. Os ajustes da equação 6 aos dados experimentais para a fase B2 e Ni (ou SS-(Fe,Ni)) são mostrados nas Figuras 36 e 37, respectivamente.

A partir do ajuste mostrado na Figura 36, os valores para o módulo volumétrico $B_0 = 147,5 \pm 9,2$ GPa e sua derivada $B'_0 = 6,7 \pm 3,7$, para a fase B2, foram obtidos. Para as ligas NiTi (B2), TiFe (B2) e $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) na forma *bulk*, Bozzolo *et al.* [100] reportaram os valores $B_0 \approx 145, 162$ e 150 GPa, respectivamente. Os valores reportados na referência [100] concordam muito bem com o valor de B_0 obtido neste estudo.

A partir do ajuste mostrado na Figura 37, os valores para o módulo *bulk* $B_0 = 161,1 \pm 2,1$ GPa e sua derivada $B'_0 = 4,0$ (fixo), para a fase Ni ou SS-(Fe, Ni) foram obtidos. Para as ligas $\text{Fe}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$, $\text{Fe}_{0,55}\text{Ni}_{0,45}$ e $\text{Fe}_{0,20}\text{Ni}_{0,80}$ na forma *bulk*, Dubrovinsky *et al.* [101] reportaram os valores $B_0 = 130(3), 136(2)$ e $145(2)$ GPa, respectivamente. Para o elemento Ni, um valor $B_0 = 186$ GPa é

reportado na referencia [71]. A diferença entre os valores de B_0 obtido neste estudo para o Ni ou SS-(Fe,Ni) e aqueles reportados na referência [71] e [101] pode ser atribuída ao caráter nanoestruturado da amostra fabricada por MM e/ou a diferenças na composição química.

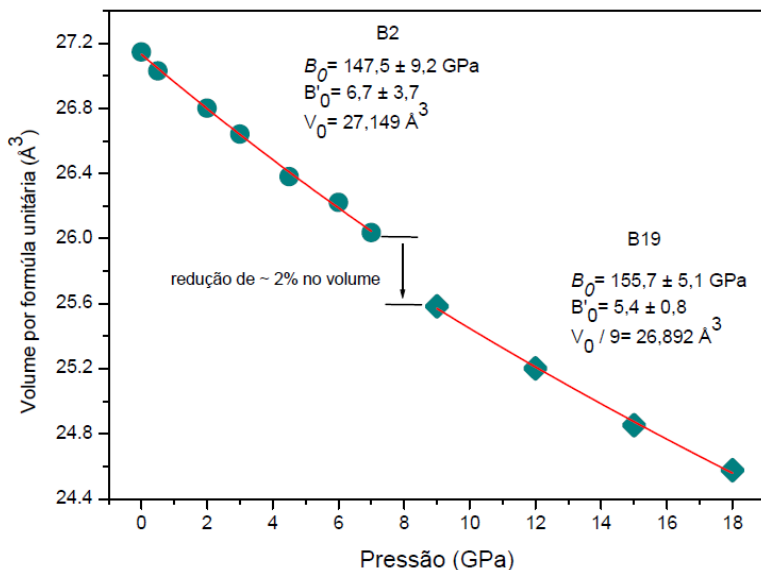


Figura 36. Volume da célula unitária por fórmula em função da pressão para as fases B2 e B19.

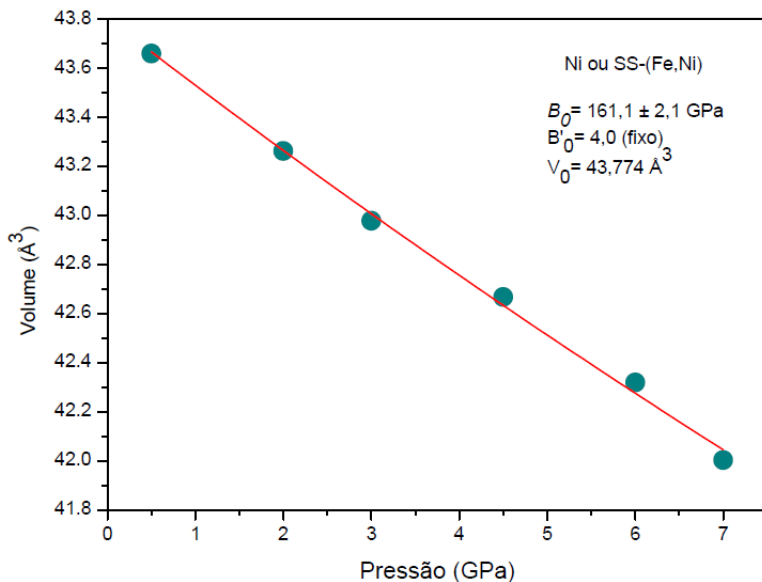


Figura 37. Volume da célula unitária em função da pressão para a fase Ni ou SS-(Ni, Fe).

Como mostrado na Figura 31, entre 7,0 e 9,0 GPa, a fase $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) transforma-se em uma nova estrutura, a qual foi identificada como uma fase hexagonal (B19) (S.G. P-3, Z = 9). A evolução dos seus padrões de DRX com o aumento da pressão até 18,0 GPa também é mostrado na Figura 31. Como mencionado anteriormente, em 9,0 GPa, a linha de difração atribuída ao Ni ou a SS-(Fe,Ni) em 7,0 GPa é ligeiramente deslocada para valores menores 2θ , sugerindo a nucleação de uma nova fase com parâmetros de rede maiores do que 3,5161 Å. Esta linha de difração foi bem indexada à fase cúbica FeNi_3 (S.G. Pm-3m, Z = 1) dada no código ICSD N°40334 [85]. Os padrões de DXR da fase B19 (de 9,0 a 18,0 GPa) também foram refinados utilizando o método de Rietveld e uma função pseudo-Voigt. Para isso, assumiu-se que a fase hexagonal $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B19) é uma solução sólida com átomos de Fe substituindo o Ni na fase NiTi. Os seguintes códigos ICSD N°166370 para NiTi (B19) e N°40334 para FeNi_3 e N°43421 para tungstênio foram usados. Os melhores ajustes foram obtidos utilizando-se os parâmetros estruturais apresentados na Tabela 5. Os difratogramas experimentais e simulados em 9,0 GPa são mostrados na Figura 38, da onde pode-se ver uma boa concordância.

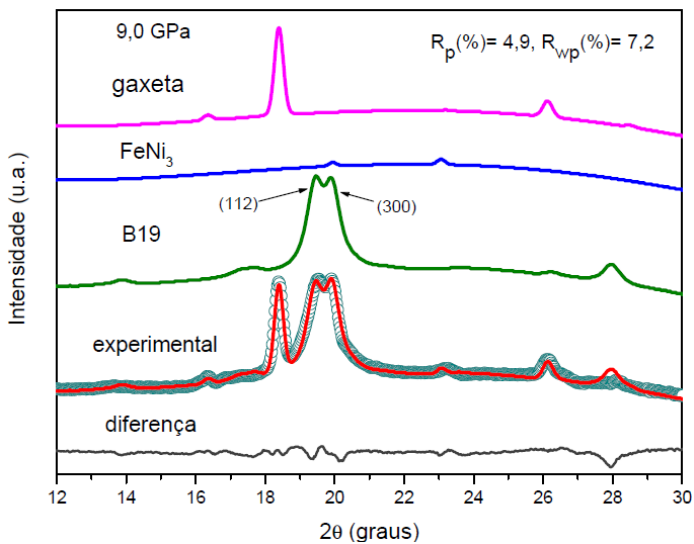


Figura 38. Difratogramas experimentais e simulados em 9,0 GPa para as fases B19, $FeNi_3$ e tungstênio.

Tabela 5 Parâmetros estruturais para as fases B19 e FeNi₃.

P (GPa)	9,0	12,0	15,0	18,0
B19				
<i>a</i> (Å)	7,1260	7,0915	7,0534	7,024
<i>c</i> (Å)	5,2360	5,2080	5,1912	5,1767
V (Å ³)	230,251	226,827	223,676	221,189
Posições atômicas				
Ti1 (0, 0, 0)				
Ti2 (1/3, 2/3, z)				
z	0,0116	-0,0087	0,0048	0,0160
Ti3 (x, y, z)				
x	-0,0039	-0,0083	0,3439	0,3295
y	0,3018	0,3018	-0,0179	-0,0108
z	0,6846	0,6916	0,3229	0,3215
Ni1 (0, 0, 0.5)				
Ni2 (1/3, 2/3, z)				
z	0,5533	0,4934	0,5495	0,5228
Ni3 (x, y, z)				
x	-0,0214	-0,0080	0,3167	0,3053
y	0,3202	0,3118	-0,0189	-0,0239
z	0,1368	0,1231	0,8613	0,8563
Fe1 (0, 0, 0.5)				
Fe2 (1/3, 2/3, z)				
z	0,5533	0,4934	0,5495	0,5228
Fe3 (x, y, z)				
x	-0,0214	-0,0080	0,3167	0,3053
y	0,3202	0,3118	-0,0189	-0,0239
z	0,1368	0,1231	0,8613	0,8563
FeNi ₃				
<i>a</i> (Å)	3,5332	3,5223	3,5114	3,5011
V (Å ³)	44,107	43,699	43,295	42,915

A dependência das distâncias interplanares correspondentes as linhas de difração (112) e (300) foi investigada e é mostrada na Figura 39. Para isso foi usado a lei de Bragg e a equação que relaciona a distância interplanar para o sistema hexagonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

A partir da Figura 39, podemos observar que as distâncias d_{112} e d_{300} diminuem com a mesma inclinação de 9,0 até 12,0 GPa. Para pressões maiores, d_{300} diminui mais significativamente com o aumento da pressão, indicando que o eixo a é mais compressível do que o eixo c . O *inset* na Figura 39 mostra que a razão c/a diminui até 12,0 GPa e aumenta posteriormente, sugerindo que a parte repulsiva das ligações químicas começa a jogar um papel importante.

Da mesma forma como foi feito para a fase B2, a dependência do tamanho aparente dos cristalitos D e da microdeformação ε em função da pressão para a fase B19 também foi investigada. Para isto, as equações e os procedimentos descritos na seção 2.4 foram usados. A partir dos refinamentos Rietveld dos padrões de DRX da fase B19 (de 9,0 até 18,0 GPa) mostrado na Figura 31, os valores de Γ (FWHM) das linhas de difração (112) e (300), bem como os valores de η (fração da componente Lorentziana) foram obtidos. As Figuras 40a e 40b mostram o tamanho aparente dos cristalitos e da microdeformação em função da pressão para B19. Os valores de η para cada pressão estão mostrados na figura 40a. A partir da Figura 40a, podemos ver que o tamanho aparente dos cristalitos calculados para as linhas de difração (112) e (300) diminuem continuamente até 18,0 GPa. Entretanto, para pressões maiores do que 12,0 GPa, o tamanho aparente do cristalito calculado a partir da linha de difração (300) diminui mais rápido. A partir da figura 40b, podemos ver que a microdeformação calculada para as linhas de difração (112) e (300) permanece inalterada para pressões até 12,0 GPa; aumentando continuamente para pressões até 15,0 GPa, e permanecendo quase que inalterada para pressões maiores. É interessante notar que a microdeformação calculada a partir da linha de difração (300) é menor do que a calculada para a linha de difração (112) para todas as pressões usadas. Por outro lado, para pressões maiores do que 15,0 GPa, o tamanho aparente dos cristalitos calculados para a linha de difração (300) diminui mais rapidamente. Isto sugere que o tamanho aparente dos cristalitos na direção normal ao plano (300) diminui mais rápido do que aqueles na direção normal ao plano (112). Também é interessante notar

que em 9,0 GPa, o tamanho aparente do cristalito, calculado a partir das linhas de difração (112) e (300), é aproximadamente 7,5 % maior do que o calculado para a fase B2 em 7,0 GPa. Esse ligeiro aumento no tamanho aparente do cristalito pode ser atribuído a relaxação de tensões, uma vez que a tensão na fase B19 é menor do que na fase B2, devido à auto-acomodação natural da martensita.

O comportamento observado para o tamanho aparente do cristalito e para a microdeformação calculado a partir da linha de difração (300), juntamente com a mudança na inclinação da razão c/a observado em 12,0 GPa no *inset* da figura 39, sugere que a estrutura da fase B19 pode estar se transformando em uma estrutura B19' para pressões maiores do que 12,0 GPa. Entretanto, estudos adicionais usando pressões maiores são necessários para confirmar esta suposição.

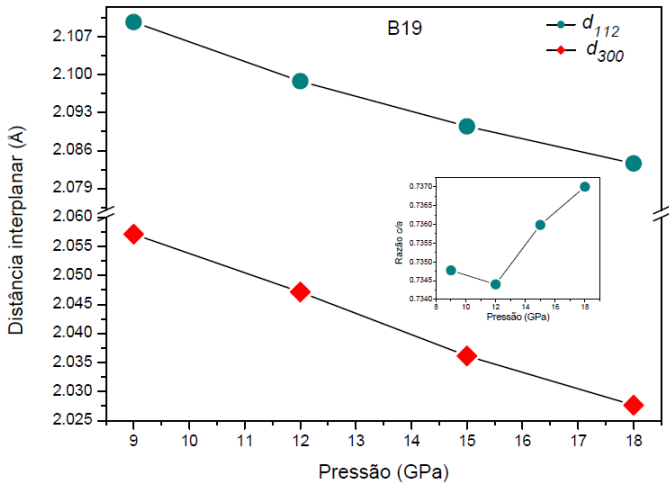


Figura 39. Distâncias interplanares versus pressão para as linhas de difração (112) e (300) da fase B19.

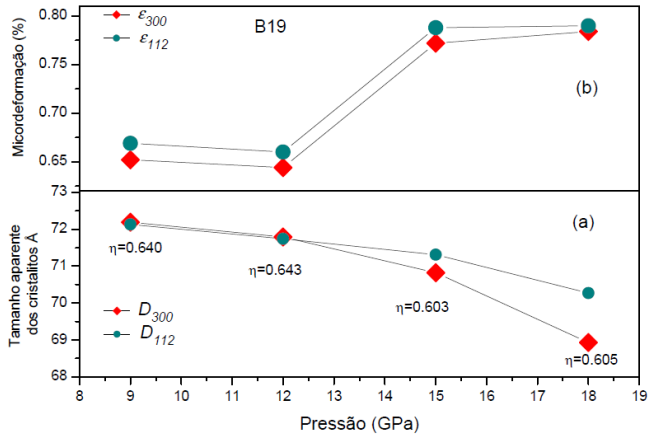


Figura 40. Tamanho médio dos cristalitas e microdeformação considerando as linhas de difração (112) e (300) da fase B19.

O volume da célula unitária (dividido pelo número de fórmulas químicas V/Z) em função da pressão, obtido a partir das análises de Rietveld para a fase de B19 e para a fase FeNi_3 , listados na Tabela 5, foram ajustados a equação de estado isotérmica de Birch-Murnaghan (Eq.6). Os melhores ajustes foram alcançados para $V_0 = 242,027 \text{ \AA}^3$ ($247,009 \text{ \AA}^3$) para B19 e $V_0 = 45,533 \text{ \AA}^3$ ($44,550 \text{ \AA}^3$) para FeNi_3 . Os valores entre parênteses são aqueles reportados por Sitepu *et al.* [102-104] para a liga $\text{Ti}_{50.75}\text{Ni}_{47.75}\text{Fe}_{1.50}$ e dado no código ICSD N°40334 para FeNi_3 . Os ajustes da equação 6 aos dados experimentais são mostrados nas Figuras 36 e 41 para a fase B19 e FeNi_3 , respectivamente.

A partir do ajuste mostrado na Figura 36, os valores para o módulo *bulk* $B_0 = 155,7 \pm 5,1 \text{ GPa}$ e sua derivada $B'_0 = 5,4 \pm 0,8$ para a fase B19, foram obtidos. Para a fase NiTi (B19) na forma *bulk*, John e Ruben [105] reportaram o valor $B_0 \approx 158,91 \text{ GPa}$. A diferença entre os valores de B_0 obtido no presente estudo e aquele relatado na referência [105] para a fase B19, pode ser atribuída ao fato de que o teor de Fe é maior na nossa liga. A partir da Figura 36 pode-se observar que a redução do volume, por unidades de fórmula, devido à transformação martensítica da fase $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ foi de $\approx 2\%$.

A partir do ajuste mostrado na Figura 41, os valores para o módulo *bulk* $B_0 = 263,3 \pm 2,1 \text{ GPa}$ e sua derivada $B'_0 = 4,8 \pm 0,3$, para a fase FeNi_3 , foram obtidos. Para a liga FeNi_3 Bohland Filho e Kuhnen [106], utilizando cálculos *ab initio*, reportam um valor de $B_0 = 247,28$

GPa. O valor de B_0 para a fase FeNi_3 obtido neste estudo concorda bem com aquele obtido na referência [106].

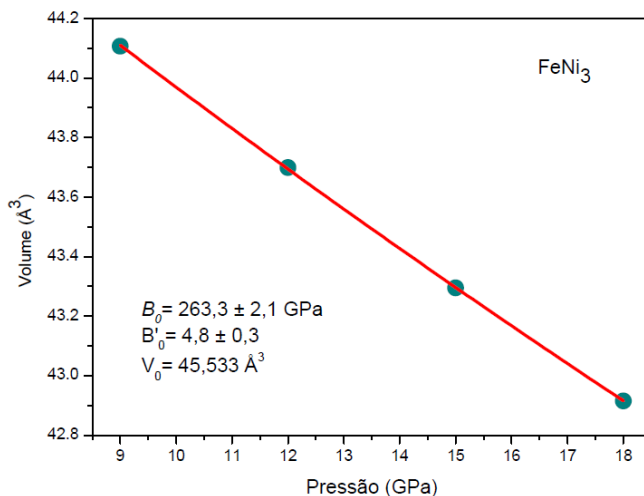


Figura 41. Volume da célula unitária em função da pressão para a fase FeNi_3 .

A fim de verificar a reversibilidade das transformações de fase ocorridas durante o regime de compressão, foi realizado medidas de DRX *in situ* no regime de descompressão em 5,0 e 0,5 GPa. A Figura 42 mostra os padrões de DRX *in situ* no regime de descompressão nas pressões mencionadas e, a fim de comparação, também são mostrados os padrões de DRX durante a compressão em 0,5 e 6,0 GPa.

A partir da Figura 42, pode-se ver que para o regime de descompressão, o padrão de DRX para 5,0 GPa apresenta uma linha de difração intensa e assimétrica, localizada em $2\theta \approx 19,54^\circ$. Isto pode ser devido à coexistência das fases B2 e B19, com sobreposição das intensidades das linhas de difração (110) da fase B2 e (112) e (300) da fase B19, como vai ser mostrado a seguir. Em 0,5 GPa, a intensidade desta linha de difração localizada em $2\theta \approx 19,54^\circ$ foi significativamente reduzida, e os padrões de DRX em 0,5 GPa, tanto na compressão quanto na descompressão, são bastante similares, indicando que a fase B2 é recuperada.

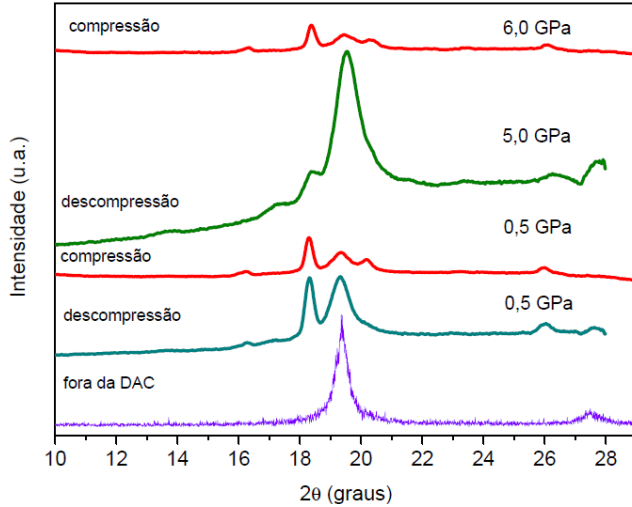


Figura 42. Padrões de DRX para a compressão juntamente com os medidos na descompressão.

Por outro lado, as linhas de difração atribuídas ao elemento Ni ou SS-(Fe,Ni) e FeNi_3 não são observadas. Os padrões de DRX para o regime de descompressão foram refinados e os melhores ajustes foram alcançados para os seguintes parâmetros de rede: em 5,0 GPa, $a = 2,9618 \text{ \AA}$ ($a = 2,9769 \text{ \AA}$ em 4,5 GPa) para a fase B2, $a = 7,2933 \text{ \AA}$ e $c = 5,2887 \text{ \AA}$ ($a = 7,1260 \text{ \AA}$, $c = 5,2360 \text{ \AA}$ em 9,0 GPa) para a fase B19; em 0,5 GPa $a = 2,9950 \text{ \AA}$ ($a = 3,0011 \text{ \AA}$) para a fase B2. Os valores entre parêntese são aqueles obtidos para o regime de compressão.

Os valores para o tamanho aparente dos cristaltos D e microdeformação ε no regime de descompressão foram calculados. Os valores calculados para o regime de compressão estão entre parênteses. Os seguintes valores foram obtidos: em 5,0 GPa, $D \approx 76 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 1,8 \%$ e $\eta = 0,390$ ($D \approx 79 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 1,0\%$ e $\eta = 0,515$ em 6,0 GPa) para a fase B2, $D \approx 53 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 0,35\%$, $\eta = 0,82$ ($D \approx 72 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 0,67\%$, $\eta = 0,64$ em 9,0 GPa) a partir da linha de difração (112), $D \approx 53 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 0,35 \%$, $\eta = 0,82$ ($D \approx 72 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 0,65\%$, $\eta = 0,64$ em 9,0 GPa) a partir da linha de difração (300) para a fase B19; em 0,5 GPa, $D \approx 101 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 1,4\%$ e $\eta = 0,390$ ($D \approx 119 \text{ \AA}$, $\varepsilon \approx 0,94\%$ e $\eta = 0,440$ em 0,5 GPa).

Esses valores mostram que a histerese da transformação estrutural $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}$ é pequena, como esperado para transformações martensíticas reversível^[2], ou seja, os valores mostram a reversibilidade cristalográfica da transformação martensítica induzida por pressão.

4.2.2 Calorimetria diferencial de varredura em baixas temperaturas

A fim de verificar uma possível transformação martensíticas durante o resfriamento, foi realizada uma medida de DSC do pó como-moído $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2). A Figura 43 mostra o termograma de DSC, registrados durante o resfriamento até -20°C (temperatura limite do equipamento). Devido à possibilidade de ocorrer uma transformação martensítica da fase B2, poderia ser observado algum pico exotérmico. O fato de não existir nenhum pico exotérmico nessa corrida de DSC até -20°C , não exclui a possibilidade de que ela exista, uma vez que as transformações martensíticas podem ocorrer ao longo de uma ampla faixa de temperaturas (i.e., entre aproximadamente -200°C e 150°C). Assim, é razoável supor que a transformação martensítica deve acontecer em temperaturas mais baixas.

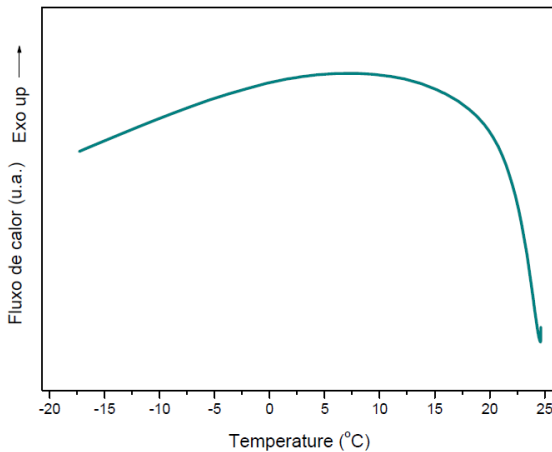


Figura 43. Termograma de DSC para o pó como-moído $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ no resfriamento.

4.2.3 Espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas

A fim de investigar o comportamento magnético e se a transformação martensítica da fase B2 ocorre durante o resfriamento em baixas temperaturas, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer com a diminuição da temperatura. Na Figura 44 são apresentados os espectros Mössbauer ajustados, obtidos em baixas temperaturas, para a liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ como-moída. Considerando que a amostra é ferromagnética mole em temperatura ambiente, todos os espectros foram ajustados com uma distribuição de campo magnético hiperfino (sexteto). Ao lado de cada espectro encontram-se as respectivas distribuições (histogramas) de campos hiperfinos (B_{hf}). A Tabela 6 apresenta os parâmetros hiperfinos da amostra medida. A largura de linha (Γ) foi fixada em todos os ajustes em 0,30 mm/s.

Podemos observar um alargamento do espectro à medida que a temperatura diminui, o que se reflete na forma da distribuição. Como consequência do efeito Doppler de segunda ordem ^[109], o deslocamento isomérico (δ) aumenta com a diminuição da temperatura (ver Tabela 6), variando de -0,26 mm/s para a amostra em temperatura ambiente a -0,14 mm/s em temperatura de 15 K. Em todos os espectros, o desdobramento quadrupolar (ΔE_q) é muito pequeno (ver Tabela 6), o que é consistente com a simetria cúbica do sítio do ferro na estrutura B2.

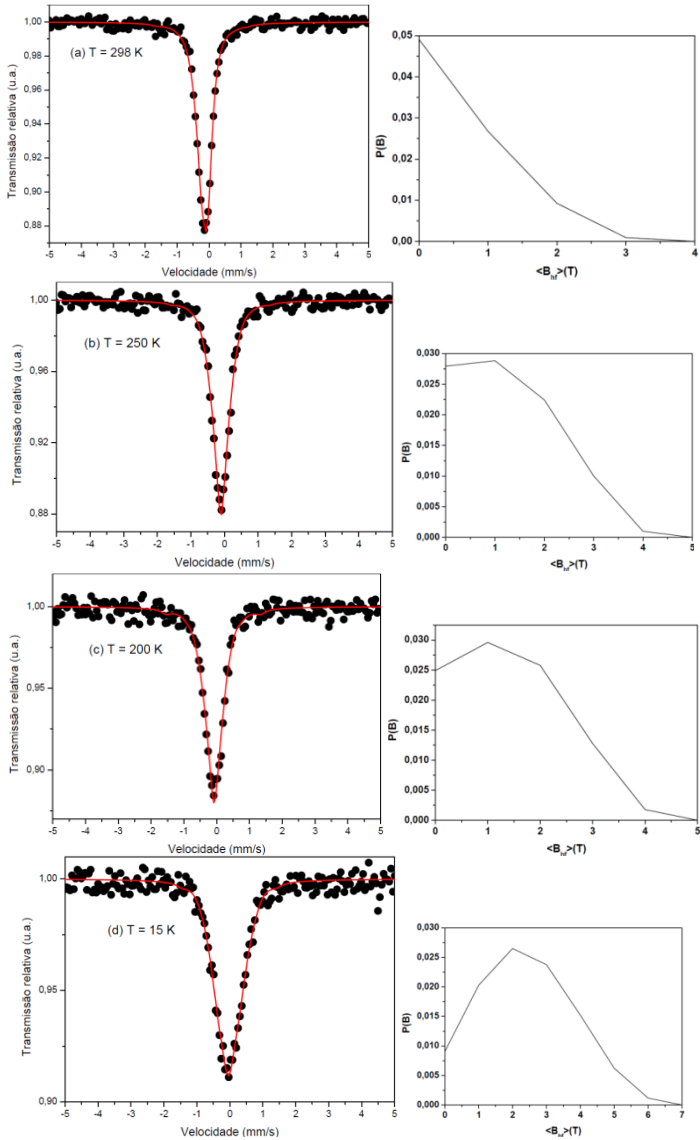


Figura 44. Espectros Mössbauer para a amostra como-moída $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2), obtidos nas temperaturas de 298 K (a), 250 K (b), 200 K (c) e 13 K (d).

A figura 45 apresenta o gráfico do campo magnético hiperfino médio em função da temperatura de medida. Em temperatura ambiente este campo é 1,066 T, o qual, comparado ao campo hiperfino do α -Fe ($B_{\text{hf}} \approx 33$ T), é significativamente menor. Entretanto, este baixo valor de campo hiperfino é consistente com a curva de magnetização desta amostra, a qual revelou um comportamento ferromagnético mole (ver figura 24). Com a diminuição da temperatura, observou-se uma mudança nos valores do campo hiperfino, que aumenta quase linearmente, alcançando um valor de 2,372 T em 15 K. Este aumento do campo magnético hiperfino médio com a diminuição da temperatura pode ser atribuído a um progressivo ordenamento ferromagnético da liga.

Note-se a diferença da presente interpretação com relação àquela do trabalho reportado por Martinez *et al.* ^[35], no qual espectros Mössbauer obtidos com a diminuição de temperatura para uma liga $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ na forma *bulk* foram ajustados com um singleto e um dubleto. Naquele caso, os autores pressupõem um comportamento paramagnético, para uma liga do mesmo sistema, mas com 3,0 at.% de Fe. Além disso, segundo Martinez *et al.* ^[35], a presença de um dubleto em baixas temperaturas estaria associada a uma transformação martensítica da fase B2 em B19. No entanto, baseado nos nossos ajustes com distribuição de campo magnético, não acreditamos que a transformação martensítica ocorreu em baixas temperaturas. Isto, possivelmente, devido à concentração maior de Fe (i.e., 25 at.%) e a forma nanoestruturada da nossa amostra.

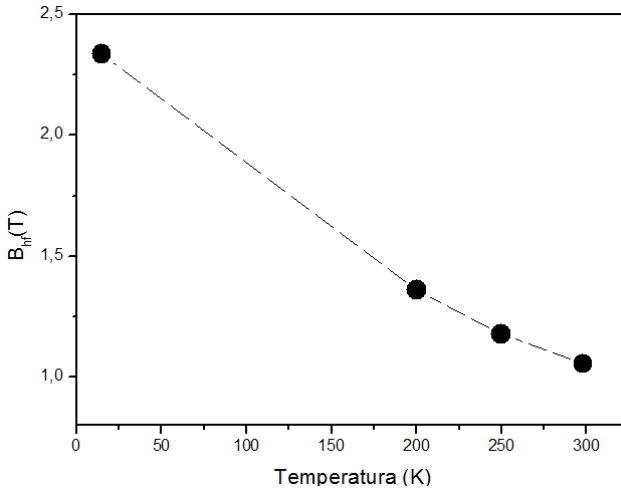


Figura 45. Campo magnético hiperfino em função da temperatura, para a amostra $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$. (B2) como-moída.

Tabela 6 Parâmetros hiperfinos para a amostra como-moída $Ti_{50}Ni_{25}Fe_{25}$ (B2).

Temperatura (K)	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)
298	-0,26	-0,02	1,07	0,30
250	-0,22	-0,02	1,12	...
200	-0,19	-0,04	1,35	...
15	-0,14	-0,02	2,37	...

CAPÍTULO 5

Conclusões

Com base nos resultados obtidos no presente estudo, pode-se concluir:

- a) Uma liga nanoestruturada $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}$ (B2) ferromagnética mole foi produzida à temperatura ambiente após 8 h de moagem de liga mecânica. Além disso, uma fase amorfa foi formada;
- b) Para pressões até 7,0 GPa, a fase B2 mostrou uma estabilidade estrutural. No entanto, uma nucleação de Ni elementar ou uma solução sólida SS-(Fe,Ni) ocorreu em 0,5 GPa e permaneceu até 7,0 GPa.
- c) Para pressões entre 7,0 e 9,0 GPa, uma transformação martensítica, da fase B2 para B19, foi observada; enquanto que Pushin *et al.* ^[39] observaram a transformação da fase B2 em B19' a 6,0 GPa para uma liga $\text{Ti}_{4,5}\text{Ni}_{50,5}$. Além disso, a formação da liga FeNi_3 e o desaparecimento da elementar Ni ou SS-(Fe,Ni) foram observados.
- d) As variações relativas dos volumes, obtidas a partir dos refinamentos Rietveld, em função da pressão para as fases B2, B19, SS-(Fe,Ni) e FeNi_3 foram ajustados à equação de estado de Birch-Murnaghan. O módulo volumétrico e sua derivada foram calculados para todas as fases e os valores concordam bem com os valores encontrado na literatura obtidos por cálculos *ab initio*s e métodos experimentais.
- e) Durante a descompressão, a reversibilidade cristalográfica da transformação martensítica $\text{B2} \leftrightarrow \text{B19}$, induzida por pressão, foi constatada.
- f) Com a diminuição da temperatura ocorre um progressivo aumento do ordenamento ferromagnético da liga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. D. Callister, Jr., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, 7^a ed. Rio de Janeiro, 2008.
- [2] X. Ren and K. Otsuka, Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, p. 511–678, 2005.
- [3] C. H. Fu, M. P. Sealy, Y. B. Guo, and X. T. Wei, Austenite–martensite phase transformation of biomedical Nitinol by ball burnishing, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, p. 3122–3130, 2014.
- [4] A. V. Pushin, A. A. Popov, and V. G. Pushin, Effect of deviations of composition from the quasi-binary section TiNi–TiCu on structural and phase transformations in rapidly quenched alloys, *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 114, pp. 692–702, 2013.
- [5] A. V. Pushin, A. A. Popov, and V. G. Pushin, Effect of the deviation of the chemical composition from the stoichiometric composition on the structural and phase transformations and properties of rapidly quenched $\text{Ti}_{50+x}\text{Ni}_{25-x}\text{Cu}_{25}$ alloys, *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 113, p. 283–294, 2012.
- [6] T. Duerig, A. Pelton, and D. Sto, An overview of nitinol medical applications, *Materials Science and Engineering*, vol. 275, p. 149–160, 1999.
- [7] D. V Louzguine and A. Inoue, Crystallization behavior of $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$, *Journal of Materials Science*, vol. 5, p. 4159–4164, 2000.
- [8] J. C. de Lima, C. M. Poffo, S. M. Souza, K. D. Machado, D. M. Trichês, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi, Modeling the amorphous structure of mechanically alloyed $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ using anomalous wide-angle x-ray scattering and reverse Monte Carlo simulation, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 424, p. 60–68, 2013.

- [9] J. Uchil, F. M. B. Fernandes, and K. K. Mahesh, X-ray diffraction study of the phase transformations in NiTi shape memory alloy, *Mater. Charact.*, vol. 58, p. 243–248, 2007.
- [10] E. K. H. Salje, H. Zhang, and A. Planes, Martensitic transformation B2–R in Ni–Ti–Fe: experimental determination of the Landau potential and quantum, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 275216 (2008).
- [11] N. N. Kuranova, V. V. Makarov, V. G. Pushin, and A. N. Uksusnikov, Thermo- and deformation induced martensitic transformations in binary TiNi-Based alloys subjected to severe plastic deformation, *Materials Science Forum* vol. 738, p. 530–534, 2013.
- [12] T. Waitz, V. Kazykhanov, and H. P. Karnthaler, Martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi studied by TEM, *Acta Mater.*, vol. 52, p. 137–147, 2004.
- [13] T. Waitz and H. P. Karnthaler, Martensitic transformation of NiTi nanocrystals embedded in an amorphous matrix, *Acta Mater.*, vol. 52, p. 5461–5469, 2004.
- [14] W. Maziarz, J. Dutkiewicz, J. Van Humbeeck, and T. Czeppe, Mechanically alloyed and hot pressed Ni–49.7Ti alloy showing martensitic transformation, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375, p. 844–848, 2004.
- [15] A. D. W. Gasior, Enthalpy of formation of intermetallic phases from Fe–Ni–Ti system. Comparative studies, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 57 2012.
- [16] Y. Lei, H. Zhao, W. Cai, X. An, and L. Gao, Crystallization kinetics of Ni_xTi_{1-x} alloy thin films, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 405, p. 947–950, 2010.

- [17] A. A. M. Gasperini, K. D. Machado, S. Buchner, J. C. de Lima, and T. A. Grandi, Influence of the temperature on the structure of an amorphous $\text{Ni}_{46}\text{Ti}_{54}$ alloy produced by mechanical alloying, *Eur. Phys. J. B*, vol. 64, p. 201–209, 2008.
- [18] J. C. De Lima, T. A. Grandi, and R. S. De Biasi, Structural study of $\text{TM}_{60}\text{Ti}_{40}$ (TM = Fe, Co, Ni) amorphous alloys produced by mechanical alloying, vol. 304, p. 174–181, 2002.
- [19] B. Chen, D. Penwell, and M. Kruger, The compressibility of nanocrystalline nickel, *Solid State Commun*, vol. 115, p. 191–194, 2000.
- [20] L. K. Kurihara, G. M. Chow, and P. E. Schoen, Nanocrystalline metallic powders and films produced by the polyol method, *Nanostructured Mater.*, vol. 5, p. 607–613, 1995.
- [21] C. M. Poffo, S. M. Souza, D. M. Trichês, J. C. de Lima, T. a. Grandi, A. Polian, and M. Gauthier, Structural and optical studies of FeSb_2 under high pressure, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, p. 4686–4694, 2012.
- [22] J. Chandra, D. Kandpal, and B. R. K. Gupta, Study of thermo-elastic properties of nanomaterials under high temperature, *Physica B*, vol. 404, pp. 1087–1091, 2009.
- [23] H. S. Ferreira and M. D. C. Rangel, Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise, *Quim. Nova*, vol. 32, p. 1860–1870, 2009.
- [24] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science*, vol. 33, p. 223–315, 1990.
- [25] K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.), *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press, pp. 170–178, 1998.

- [26] V. A. Yastrebov, M. Fischlschweiger, G. Cailletaud, and T. Antretter, The role of phase interface energy in martensitic transformations: A lattice Monte-Carlo simulation, *Mech. Res. Commun.*, vol. 56, pp. 37–41, 2014.
- [27] Y. Y. Ye, Structural and electronic properties of the martensitic alloys TiNi, TiPd, and TiPt, *Physical Review*, vol. 56, p. 3678–3689, 1997.
- [28] Z. Lekston, “X-ray diffraction studies of NiTi shape memory alloys”, *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 28, p. 665–672, 2007.
- [29] G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro, U. E. Klotz, J. Lacaze, and P. Wollants, Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems, *Intermetallics*, vol. 14, p. 1312–1325, 2006.
- [30] C. N. Santos, Aspectos cristalográficos da transformação martensítica de uma liga Fe-27%Ni, Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais, 2008.
- [31] Z. Nishiyama, M. E. Fine, M. Meshii and C. M. Wayman, *Martensitic Transformation*. New York: Academic press, 1978.
- [32] E. O. and K. O. Toru Hara, Takuya Ohba, Structural Study of R-Phase in Ti-50.23at.%Ni and Ti-47.75at.%Ni-1.50 at.%Fe alloys, *Materials Transactions*, vol. 38, p. 11-17, 1997.
- [33] R. R. Pezarini, H. S. Bernabé, F. Sato, L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, J. H. Rohling, A. N. Medina, R. D. dos Reis, and F. C. G. Gandra, On the use of photothermal techniques to study NiTi phase transitions, *Mater. Res. Express*, vol. 1, p. 026502, 2014.
- [34] H. E. Lo, Y. C., Wu, S. K., Horng, A study of B2→B19→B19' two-stage martensitic transformation in a TiNCu₁₀ alloy, *Acta Met. Mater.*, vol. 41, p. 747–759, 1993.

- [35] D. Jiménez, M., Aburto, S., Gómez, R., Marquina, V., Marquina, M. L., Ríos-jara, Premartensitic phase transformation in a TiNiFe shape memory alloy studied by mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact.*, vol. 66, pp. 345–350, 1991.
- [36] M. L. Marquina, M. Jiménez, V. Marquina, S. Aburto, R. Ridaura, R. Gómez, R. Escudero, and D. Rios-Jara, Structural Transitions in a TiNiFe Shape Memory Alloy, *Mater. Charact.*, vol. 32, pp. 189–193, 1994.
- [37] S. Chun, J. Noh, J. Yeom, J. Kim, and T. Nam, Martensitic transformation behavior of Ti–Ni–Ag alloys, *Intermetallics*, vol. 46, pp. 91–96, 2014.
- [38] D. Gunderov, N. Kuranova, A. Lukyanov, V. Makarov, E. Prokofiev, and A. Pushin, Structure and properties of nonageing $\text{Ti}_{49.4}\text{Ni}_{50.6}$ and $\text{Ti}_{50.2}\text{Ni}_{49.8}$ subjected to high pressure torsion, *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 25, p. 58–66, 2010.
- [39] V. G. Pushin, R. Z. Valiev, E. Z. Valiev, N. I. Kourov, N. N. Kuranova, V. V. Makarov, A. V. Pushin, and A. N. Uksusnikov, Phase and structural transformations in the $\text{Ti}_{49.5}\text{Ni}_{50.5}$ alloy with a shape-memory effect during torsion under high pressure, *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 113, p. 256–270, 2012.
- [40] A. Katrusiak, High-pressure crystallography, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.*, vol. 64, p. 135–148, 2008.
- [41] C. Lin, J. Liu, J. Lin, X. Li, Y. Li, Q. Zhang, L. Xiong, and R. Li, Garnet-to-Perovskite Transition in $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ at High Pressure and High Temperature, *Inorg. Chem.* p. 3–6, 2012.
- [42] V. Srivastava, S. Bhajanker, and S. P. Sanyal, High pressure effect on structural and mechanical properties of some LnO (Ln=Sm, Eu, Yb) compounds, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, p. 2158–2162, 2011.

- [43] H. Liu, L. Wang, X. Xiao, F. De Carlo, J. Feng, H. Mao, and R. J. Hemley, Anomalous high-pressure behavior of amorphous selenium from synchrotron x-ray diffraction and microtomography, *PNAS*, vol. 105, p. 13229-13234, 2008.
- [44] D. Errandonea, D. Santamaria-Perez, V. Grover, S. N. Achary and A. K. Tyagi, High-pressure x-ray diffraction study of bulk and nanocrystalline PbMoO_4 , *Journal of Applied Physics*, vol. 108 p. 073518 (2010).
- [45] D. He and T. Duffy, X-ray diffraction study of the static strength of tungsten to 69 GPa, *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 134106, 2006.
- [46] T. Komabayashi, K. Hirose, and Y. Ohishi, In situ X-ray diffraction measurements of the fcc–hcp phase transition boundary of an Fe–Ni alloy in an internally heated diamond anvil cell, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 39, p. 329–338, 2012.
- [47] I. Efthimiopoulos, J. Zhang, M. Kucway, C. Park, R. C. Ewing, and Y. Wang, Sb_2Se_3 under pressure, *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2665, 2013.
- [48] S. Tang, H. Zhu, J. Jiang, X. Wu, Y. Dong, J. Zhang, D. Yang, and Q. Cui, Anomalous phase transition of InN nanowires under high pressure, *Chinese Phys. B*, vol. 24, p. 096101, 2015.
- [49] C. M. Poffo, S. M. De Souza, D. M. Trichês, J. C. de Lima, T. A. Grandi, A. Polian, and M. Gauthier, Structural and optical studies of FeSb_2 under high pressure, *Physica B* vol. 407 p. 4686-4694, 2012.
- [50] D. M. Trichês, S. M. Souza, J. C. de Lima, T. A. Grandi, C. E. M. Campos, A. Polian, J. P. Itié, F. Baudelet, and J. C. Chervin, High-pressure phase transformation of nanometric ZnSb prepared by mechanical alloying, *J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 013509, 2009.

- [51] C. Petrovic, Y. Lee, T. Vogt, N. D. Lazarov, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, Kondo insulator description of spin state transition in FeSb₂, *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 1–7, 2005.
- [52] C. Wylen, G. J. V., Sonntag, R. E., Borgnakke, *Fundamentos da termodinâmica clássica*, 4^a ed. São Paulo, 1995.
- [53] M. Dass, N., Kumari, Derivation of some equations of state for solids, *Phys. Stat. sol.*, vol. 127, p. 103, 1985.
- [54] R. J. Angel, R. T. Downs, and W. Finger, High- Temperature-High-Pressure, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 41, Mineralogical Society of America, Washington DC, 1992.
- [55] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, Universal features of the equation of state of metals, *Phys. Rev. B*, vol. 29, p. 2963–2969, 1984.
- [56] R. J. Angel, J. Gonzalez-Platas, and M. Alvaro, EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations, *Zeitschrift fur Krist.*, vol. 229, p. 405–419, 2014.
- [57] M. Born, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review*, vol. 71, p. 819-824, 1947.
- [58] H. Wang, J. F. Liu, Y. He, Y. Wang, W. Chen, J. Z. Jiang, J. S. Olsen, and L. Gerward, High-pressure structural behaviour of nanocrystalline Ge, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, p. 156217, 2007.
- [59] L. Artz, E. and Schultz, *New materials by mechanical alloying techniques*, DGM Informations gesellschaft, 1989.
- [60] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, p. 1–184, 2001.
- [61] U. Chandra, High pressure Mössbauer spectroscopy, *Indian Journal of Pure & Applied Physics* vol. 45, p. 790-794, 2007.

- [62] R. A. Young, H. D., Freedman, University physics with modern physics, Pearson, São Paulo, 2008.
- [63] B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, 2^a ed., Addison-Wesley Metallurgy, Inc, USA, 1978.
- [64] S. M. Souza, Estudo dos efeitos de altas pressões na liga nanoestruturada Bi₂Te₃ produzida por mecano-síntese, Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal de Santa Catarina como parte integrante dos requisitos necessários para obtenção do título de doutor, 2010.
- [65] C. Weir, S. Block, and G. Piermarini, Single-crystal X-ray diffraction at high pressures, Journal of Research of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation, vol. 69C, p. 275–281, 1965.
- [66] P. R. Rovani, Amorfização induzida por pressão e em estruturas poliedrais abertas em estruturas poliedrais abertas, Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para obtenção do grau Doutor em Ciências, 2015.
- [67] I. F. Silvera, A. D. Chijioke, W. J. Nellis, a. Soldatov, and J. Tempere, Calibration of the ruby pressure scale to 150 GPa, Phys. Status Solidi Basic Res., vol. 244, p. 460–467, 2007.
- [68] Y. Ma, Q. Cui, L. Shen, and Z. He, X-ray diffraction study of nanocrystalline tungsten nitride and tungsten to 31 GPa, J. Appl. Phys., vol. 102, p. 013525, 2007.
- [69] R. A. Young, The Rietveld method, Oxford University Press, 1996.
- [70] Larson, A. C. and Von Dreele, R. B., GSAS Manual, Los Alamos Nat. Lab., 1988.

- [71] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 7^a ed., Wiley, New York, 1996.
- [72] J. Rodriguez-Carvajal, Study of micro-structural effects by powder diffraction using the program FULLPROF, <http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/Microstruct>.
- [73] R. B. V. D. A.C. Larson, General structure analysis system (GSAS), Los Alamos National Laboratory, 1986.
- [74] H. Vargas and L. C. M. Miranda, Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary), Rev. Sci. Instrum., vol. 74, p. 794, 2003.
- [75] Filho, N. E. S., Aplicação da espectroscopia fotoacústica ao estudo de materiais não cristalinos dopados: modelo para obtenção de tempo de relaxação, em vidros e estudo *in vitro* da cinética de liberação de hormônio de Blenda biodegradável, Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física, 2012.
- [76] Y.S. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, in: Thermal Diffusivity, Plenum, vol. 10, NewYork, 1973.
- [77] G. Ziegler and D. P. H. Hasselman, Effect of phase composition and microstructure on the thermal diffusivity of silicon nitride, Journal of Materials Science, vol. 16, p. 495–503, 1981.
- [78] C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. Souza, D. M. Trichês, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi, Photoacoustic study of nanocrystalline silicon produced by mechanical grinding, Phys. B Condens. Matter, vol. 406, p. 1627–1632, 2011.
- [79] Origin Corp., One Roundhouse Plaza, Northampton, MA 01060 USA.
- [80] T. C. Gibb, Principles of Mössbauer spectroscopy, New York, USA, 1976.

- [81] V. Biondo, Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ Submetido à moagem de Alta Energia, Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Física pela Universidade Estadual Maringá, 2005.
- [82] F. J. M. Dickson, D. P. E., Berry, Mössbauer spectroscopy, Press, New York, USA, 1986.
- [83] A. Gütlich, P., Link, R., Trautwein, Mössbauer spectroscopy and transition Metal Chemistry. Estados Unidos, 1978.
- [84] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. R. C. Cernicchiaro, and A. Y. Takeuchi, Técnicas de magnetometria, Rev. Bras. Ensino Física, vol. 22, p. 406–410, 2000.
- [85] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Gmelin - Institute fur Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 1995.
- [86] S. M. Souza, D. M. Trichês, J. C. de Lima, T. a. Grandi, and R. S. de Biasi, Structural, optical and photoacoustic study of Sb_2Te_3 prepared by mechanical alloying, Phys. B Condens. Matter, vol. 405, p. 2807–2814, 2010.
- [87] H. Yamaoka, Y. Zekko, I. Jarrige, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Ruby pressure scale in a low-temperature diamond anvil cell, J. Appl. Phys., vol. 112, p. 124503, 2012.
- [88] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magneti structures, J. Appl. Crystallogr, vol. 2, p. 65-71, 1969.
- [89] C. M. Poffo, J. C. de Lima, S. M. Souza, D. M. Trichês, T. A. Grandi, and R. S. de Biasi, Structural, thermal and optical study of nanocrystalline silicon produced by ball milling, J. Raman Spectrosc., vol. 41, p. 1606–1609, 2010.

- [90] H. Kim, Formation and thermal properties of nanoscale $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Fe}_{10}$ produced by mechanical alloying, *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 60, p. 472-476, 2012.
- [91] T. Saito, Magnetic properties of Ti-Fe alloy powders prepared by mechanical grinding, *J. Alloys Compd.*, vol. 364, p. 113–116, 2004.
- [92] I. M. Ihálcz, Fundamental characteristics and design method for Nickel-Titanium shape memory alloy, *Period. Polytech. Mech. Eng.*, vol. 45, p. 75–86, 2001.
- [93] A. Kocjan, A. Gradišek, N. Daneu, T. Apih, P. J. McGuinness, and S. Kobe, Structural and magnetic changes in hydrogenated $\text{TiFe}_{1-x}\text{Ni}_x$ alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, p. 2043–2050, 2012.
- [94] K. D. Ćirić, A. Kocjan, A. Gradišek, V. J. Koteski, A. M. Kalijadis, V. N. Ivanovski, Z. V. Laušević, and D. L. Stojić, A study on crystal structure, bonding and hydriding properties of Ti-Fe-Ni intermetallics-behind substitution of iron by nickel, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, p. 8408–8417, 2012.
- [95] A. Somer, F. Camilotti, G. F. Costa, C. Bonardi, A. Novatski, A. V. C. Andrade, V. A. Kozłowski, and G. K. Cruz, The thermoelastic bending and thermal diffusion processes influence on photoacoustic signal generation using open photoacoustic cell technique,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 063503, 2013.
- [96] C. Zanotti, P. Giuliani, G. Riva, a. Tuissi, and a. Chrysanthou, Thermal diffusivity of Ni–Ti SMAs,” *J. Alloys Compd.*, vol. 473, p. 231–237, 2009.
- [97] K. F. Long, G. J., Grandjean, F., Zhang, X., Gibbons, P. C., Kelton, A Mössbauer effect study of the icosahedrally coordinated Ti-Mn-Fe-Si phases, *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 154, p. 58–62, 1993.

- [98] J. Martínez, M. A. R., André-Filho, J., Félix, L. L., Coaquira, J. A. H., Garg, V. K., Oliveira, A. C., Mestnik-Filho, Structural and Mössbauer spectroscopy characterization of bulk and nanostructured $\text{TiFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}/\text{graphite}$ compounds and their hydrides, *Hyperfine Interact.*, vol. 232, p. 149–156, 2015.
- [99] S. H. Chien, C. L., Liou, Crystalline and amorphous FeTi and Fe_2Ti , *Physical Review B*, vol. 31, p. 8238-8241, 1985.
- [100] G. Bozzolo, H. O. Mosca, and M. F. del Grosso, Energy of formation, lattice parameter and bulk modulus of (Ni,X)Ti alloys with X=Fe, Pd, Pt, Au, Al, Cu, Zr, Hf, *Intermetallics*, vol. 16, p. 668–675, 2008.
- [101] L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. a Abrikosov, M. Vennström, F. Westman, S. Carlson, M. Van Schilfgaarde, and B. Johansson, Pressure-induced invar effect in Fe-Ni alloys, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, p. 4851–4854, 2001.
- [102] H. Sitepu, Use of synchrotron diffraction data for describing crystal structure and crystallographic phase analysis of R-phase NiTi shape memory alloy, *Textures and Microstructures*, vol. 35, p. 185–195, 2003.
- [103] H. Sitepu, H. Brokmeier, D. Chateigner, and J. P. Wright, Crystallographic phase composition and structural analysis of Ti-Ni-Fe shape memory alloy by synchrotron diffraction, *Solid State Phenomena*, vol. 105, p. 139–144, 2005.
- [104] H. Sitepu, W. . Schmahl, J. . Allafi, G. Eggeler, a Dlouhy, D. . Toebbens, and M. Tovar, Neutron diffraction phase analysis during thermal cycling of a Ni-rich NiTi shape memory alloy using the Rietveld method, *Scr. Mater.*, vol. 46, p. 543–548, 2002.
- [105] R. John and H. Ruben, Theoretical Investigations of Ti-Based Binary Shape Memory Alloys, *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, p. 1355–1366, 2011.

- [106] J. B. Filho and C. A. Kuhnen, Electronic and magnetic structure of ordered Fe-Ni alloys, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 23, p. 288-298, 1993.
- [107] J. Crangle and G. M. Goodman, The Magnetization of Pure Iron and Nickel, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* vol. 321, p. 477-491, 1971.
- [108] A. C. Kraemer, Efeitos da Aplicação de Altas Pressões Sobre Compostos com Estrutura de Escuterudita, Dissertação apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Física, 2003.
- [109] S. Nasu and Y. Murakami, Second-Order Doppler Shift of Fe⁵⁷ Mössbauer Resonance in Al-0.01% Fe⁵⁷ Alloy Solid Solution, *Physica Status Solidi (b)*, vol. 46, p.711-721, 1971.
- [110] Crystal Office 98 software produced by Atomic Softek, 70 Longwood Road North, Hamilton, Ontario, Canada L8S 3V4.