

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Celia Kimiê Matsuda

Síntese e caracterização de compósitos Fe-Al₂O₃

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, março de 2001.

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	1
2	O SISTEMA $Fe-Al_2O_3$ - CARACTERIZAÇÕES PRÉVIAS E MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO	5
2.1	Introdução	5
2.2	Sistema $Fe-Al_2O_3$ - Caracterização por Espectroscopia Mössbauer	6
2.3	A Hercinita	14
2.4	Justificativa	17
2.5	Objetivos	19
3	O EFEITO MÖSSBAUER	20
3.1	Considerações Gerais	20
3.2	Interações Hiperfinas	29
3.2.1	A Interação Elétrica Hiperfina	29
3.2.2	O Deslocamento Isomérico	31
3.2.3	Interação Quadrupolar Elétrica	34
3.2.4	O Gradiente de Campo Elétrico (GCE)	35
3.2.5	O Desdobramento Quadrupolar	37
3.2.6	A Interação Magnética Hiperfina	39
3.3	Interação Hiperfina Elétrica e Magnética Combinadas	42

4	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	43
4.1	Introdução:	43
4.2	Preparação de amostras:	43
4.2.1	Fusão a arco	44
4.3	Fusão mecânica	47
4.4	Técnicas de análise	51
4.4.1	Difratometria de Raios-X:	51
4.4.2	Magnetização:	51
4.4.3	Espectroscopia Mössbauer:	52
5	RESULTADOS	55
5.1	Introdução	55
5.2	Difratometria de raios-X	55
5.3	Espectroscopia Mössbauer	68
6	ANÁLISE DOS RESULTADOS	93
7	CONCLUSÕES	107
	APÊNDICE	109
A	Magnetização	109
	BIBLIOGRAFIA	115

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Será colocado depois

Celia Kimiê Matsuda

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior*

MARINGÁ

JULHO/2001

Resumo

Foram preparados compósitos do tipo $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ por fusão em forno a arco e concentrações iniciais de $x = 0.4, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40$ e 60 , e por “fusão mecânica” em moinho de bolas de alta energia, com $x = 0.4, 2, 10, 20$ e 60 e tempos de moagem entre 1h e 72h. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X, magnetização de amostra vibrante e, especialmente, por espectroscopia Mössbauer de transmissão à temperatura ambiente e a $7^\circ C$. Os resultados revelam a formação de hercinita ($FeAl_2O_4$) e a nanoestruturação parcial do ferro metálico, para ambos os processos de preparação. A influência da pureza ou cristalinidade original do óxido de alumínio utilizado na preparação das amostras, também foi verificada. No caso dos compósitos preparados no forno a arco, foi determinada a fração das fases resultantes do processo de fusão e a ocupação preferencial dos sítios A e B no espinélio, como função da concentração x . Uma das amostras foi tratada termicamente a $1.200^\circ C$ em atmosfera de H_2 , revelando a separação entre ferro metálico e alumina, a partir da redução do óxido de ferro-alumínio formado anteriormente na fusão. O produto da moagem de alta energia, isto é, as frações das fases resultantes e a ocupação pelo ferro dos sítios do espinélio, mostrou que depende, como no caso anterior, da disponibilidade inicial de ferro na mistura (x), além do tempo de moagem.

Abstract

We have synthesized composites of the type $Fe_x(Al_2O_3)_{100-x}$ by arc melting, with nominal starting compositions with $x = 0.4, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40$ and 60 , and by mechanical alloying in a high energy ball miller with $x = 0.4, 2, 10, 20$ and 60 , and milling times varying between 1h and 72h. The samples were characterized by x-ray diffractometry, magnetization and, mainly, by Mössbauer spectroscopy R. T. and 7°C . The results revealed the formation of hercynite ($FeAl_2O_4$) and the partial nanostructuring of the metallic iron for both preparation processes. An influence of the aluminum oxide purity or crystallinity on the reacted samples was also observed. It was determined the phase fraction for the arc-melted composites and the preferential occupation of the A and B spinel sites as a function of x . An arc-melted sample was annealed at 1.200°C in a hydrogen atmosphere, revealing a phase separation of the metallic iron from the hercynite. The product of the high energy milling, or the fractions of the formed phases and the site occupation by the iron cations of the spinel sites showed that it depends, like the melted samples, on the initial iron content of the mixed powder (x), besides to the milling time.

Dedicatória

Aos meus pais e às minhas sobrinhas Daniele e Larissa.

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior pela dedicação e paciência ao me orientar neste trabalho.
- Aos meus amigos Enio, Jurandir, Elderi, Barco, Shalimar, Luiz Fernando e Maria do DFI-UEM.
- Aos Prof. João Batista Marimon da Cunha e Marcos A. Zen Vasconcellos (IF-UFRGS), e ao Prof. Bachir Hallouche (UNISC).
- À Selma L. Silva (CTM-ARAMAR).
- Aos funcionários do DFI-UEM, em especial à Akiko, Márcio e Dirlei que nunca mediram esforços para auxiliar na solução de problemas técnicos encontrados.
- A todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente e que estou esquecendo de mencionar neste momento.

*Este trabalho foi financiado pela Coordenação
de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES).*

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Compósitos são combinações de materiais básicos como metal e cerâmica, metal e polímero, polímero e fibras, etc., e que reúnem as propriedades individuais desejáveis de ambos os componentes. Têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas, dentro da área de Novos Materiais, propiciando o surgimento de aplicações em vários ramos da tecnologia.

Como outros compósitos, metais reforçados com cerâmicas podem apresentar propriedades superiores quando comparadas com os materiais monofásicos. Entre estas propriedades, podem ser citadas a tenacidade, a resistência ao atrito, a dureza e, mesmo, características elétricas e magnéticas que podem ser projetadas de acordo com a finalidade de emprego do compósito.

Cada vez mais, metais têm sido usados sob condições severas e as superfícies de tais metais têm sido recobertas por cerâmicas, as quais resistem ao calor, corrosão e abrasão. No entanto, alguns problemas advêm das diferenças entre as propriedades básicas de metais e cerâmicas tais como coeficiente de expansão e módulo de elasticidade.

Portanto, a adesão de cerâmicas a metais nem sempre é suficientemente forte e filmes cerâmicos algumas vezes quebram e esfoliam-se. Por isto é importante aumentar

a adesão nos materiais a serem recobertos. Camadas de interdifusão, ou camadas de oxidação, têm sido formadas na região interfacial como método para melhorar a adesão. As ligações metal-cerâmica são, assim, um importante problema a ser estudado em função do grande número de aplicações nos vários setores industriais.

Entre os compósitos metal-cerâmica investigados, encontra-se o sistema $Fe - Al_2O_3$, [[1], [2], [3], [4], [5], [6], [7]] que vem recebendo atenção especial nos últimos anos devido às excepcionais propriedades magnéticas e de revestimento de superfícies por filmes granulares [[8], [9]]. O sistema em questão foi caracterizado em vários aspectos, respectivos à formação de fase, mudança no estado de oxidação do ferro, difusão, etc. Catálise por $Fe - Al_2O_3$ também têm sido amplamente investigada.

A compreensão das estruturas atômicas das interfaces ferro-alumina é uma etapa obrigatória para a compreensão geral das propriedades elétricas, térmicas e mecânicas nos materiais em que ocorrem.

Como veremos adiante, os principais processos de preparação dos compósitos de ferro-alumina têm sido a implantação iônica do ferro na alumina e filmes finos modulados ou granulares deste sistema, embora rotinas químicas (e. g., método sol-gel) vêm sendo aplicadas crescentemente na preparação de amostras massivas.

Certamente, que novas rotinas de preparação deste particular compósito e a caracterização do material produzido devem agregar novas informações, importantes no estabelecimento das correlações entre estrutura e propriedades físicas.

Neste trabalho, caracterizamos estrutural e magneticamente compósitos de $Fe-Al_2O_3$, produzidos por (i) fusão em forno a arco e por (ii) “fusão mecânica” (*mechanically alloying*). Trata-se, assim, de um estudo paralelo entre os cermetos produzidos pelos dois métodos, principalmente no sentido de identificar, através da espectroscopia Mössbauer

do ^{57}Fe as fases reagidas na fusão e, também, de determinar as propriedades de magnetização à temperatura ambiente.

A escolha deste particular sistema metal-cerâmica como objeto de estudo justifica-se pela extensão de aplicações de ambos os materiais ou pelas potenciais aplicações tecnológicas do compósito. Aqui, entenda-se, seja num sentido mais tradicional de aplicações, como acima apontado seja no sentido de aplicações “de ponta” como, por exemplo, a magnetoresistência gigante observada em dispositivos fabricados com este binário. Adicione-se o fato, muito importante, do compósito conter uma sonda nuclear extremamente adequada à identificação de fases pela técnica de Espectroscopia Mössbauer, isto é, o Fe^{57} .

No capítulo 2, descrevemos sucintamente alguns dos trabalhos de referência e investigações previamente realizados no sistema ferro-alumina. Apresentamos parâmetros hiperfinos de espectroscopia Mössbauer do sistema, recolhidos na literatura e que podem constituir informações importantes na análise dos nossos resultados. Além disto, apresentamos a justificativa e os nossos objetivos com a realização do presente trabalho.

Por tratar-se da técnica mais utilizada no presente trabalho, no capítulo 3 discorremos sobre a teoria do Efeito Mössbauer e os princípios de aplicação da técnica.

Os procedimentos de preparação de amostras e as especificações dos equipamentos e técnicas de análise utilizadas, estão descritos no capítulo 4.

Os resultados obtidos dos compósitos de $\text{Fe}_X(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-X}$ são apresentados no capítulo 5, particularizados por técnicas de análise.

No capítulo 6, conduzimos uma discussão dos resultados obtidos através das técnicas aqui empregadas.

Saliente-se, antecipadamente, que alguns dos resultados já obtidos no âmbito

desta pesquisa em particular os de magnetização (apresentados no Apêndice A), e de microscopia (no Capítulo de Descrição Experimental), não serão abordados com as necessárias extensão e profundidade, em função das limitações de tempo e, presumivelmente, de espaço para o desenvolvimento de uma dissertação de mestrado. Não obstante, optamos por apresentá-los para, a um só tempo, agregar a este documento todos os resultados até então reunidos e apontar para o desdobramento em futuro próximo da atual investigação.

As conclusões do presente trabalho são, finalmente, arroladas no capítulo 7.

Capítulo 2

O SISTEMA $Fe - Al_2O_3$ - CARACTERIZAÇÕES PRÉVIAS E MOTIVAÇÃO PARA O ESTUDO

2.1 Introdução

No presente capítulo serão apresentados os principais trabalhos de investigação do sistema $Fe-Al_2O_3$, misturados por diferentes processos, e cujo foco tenha sido a aplicação da Espectroscopia Mössbauer. A intenção é reunir dados reportados em trabalhos anteriores, e que possam auxiliar na interpretação dos nossos próprios resultados.

Ao cabo do capítulo, também são postas algumas motivações que nos levaram à realização deste trabalho.

2.2 Sistema Fe- Al_2O_3 - Caracterização por Espectroscopia Mössbauer

A maior parte dos trabalhos que utilizam a espectroscopia Mössbauer como técnica de análise constitui-se na investigação do efeito da implantação de íons de ferro em superfícies de alumina e do tratamento térmico ou irradiação de filmes de ferro e alumina co-depositados ou multicamadas.

A implantação iônica tem sido utilizada para modificar propriedades físicas e químicas de metais e cerâmicas. Este processo de não-equilíbrio produz uma alta concentração de defeitos e leva a soluções sólidas supersaturadas e fases metaestáveis. Alguns dos estudos foram feitos com implantação de ferro em monocristais de alumina [10] e outros com implantação em alumina policristalina [11].

Técnicas de tratamento térmico pós-implantação foram adicionalmente usadas para alterar as propriedades acima apontadas.

A evolução térmica em diferentes atmosferas também foi significativamente investigada em filmes finos multicamadas ou co-depositados [12]. Os filmes granulares assim produzidos são materiais constituídos de partículas de ferro pequenas, finamente dispersas numa matriz de alumina. Eles apresentam interessantes propriedades óticas e podem ser usados como superfície seletiva para conversão fototérmica.

A seguir, comentamos sucintamente os trabalhos que recolhemos na literatura e cujos resultados de Espectroscopia Mössbauer organizamos em tabelas.

C. J. McHargue *et al.*[10] confeccionaram amostras, superfícies de $\alpha - Al_2O_3$ monocristalinas implantadas com ferro, a 7 °C e à temperatura ambiente, com doses entre $10^{16} - 10^{17}$ ions/cm². Realizaram, ainda, tratamento pós-implantação em atmosferas de O_2 e de H_2 . O resultado por eles obtidos para os parâmetros hiperfinos são apresentados

nas Tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos dos sítios identificados em amostras de superfícies de Al_2O_3 monocristalinas implantadas com Fe a 7 °C.

Sítios	I.S.* (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Amostra	Proposição
Fe^0	-0.20 a -0.10		0.35 a 0.49	Como implantado a 7 °C.	Precipitados de $\gamma - Fe$, ou $\alpha - Fe$ sob alta pressão isostática.
	-0.11 a -0.10		0.35 a 0.40	Idem + tratado termicamente por 1 h em oxigênio.	
	-0.11 a -0.09		0.35 a 0.43	Idem + tratado termicamente por 1 h em Ar-25% H_2 .	
$Fe(4^+)_I$ (D_I)	-0.10 a 0.0	0.69 a 0.80	0.34 a 0.37	Como implantado a 7 °C.	Com carater covalente Fe(IV)-O. Está presente em duas ou mais vizinhanças octaedrais tetragonalmente distorcidas.
	0.00 a 0.06	0.72 a 0.74	0.36 a 0.44	Idem + tratado termicamente por 1 h em oxigênio.	
	0.00 a 0.03	0.64 a 0.72	0.27 a 0.44	Tratado termicamente por 1 h em Ar-25% H_2 .	
$Fe(4^+)_{II}$ (D_{II})	-0.12 a 0.05	0.36 a 0.44	0.24 a 0.39	Como implantado a (7 °C).	Fe(IV)-O com carater covalente . Está presente em duas ou mais vizinhanças octaedrais tetragonalmente distorcidas.
	-0.06 a -0.05	0.38 a 0.46	0.31 a 0.34	Idem + tratado termicamente por 1 h em oxigênio.	
	-0.07 a -0.05	0.38 a 0.43	0.31 a 0.43	Idem + tratado termicamente por 1 h em Ar-25% H_2 .	
	1.13 a 1.40	1.53 a 2.03	0.51 a 0.56	Como implantado a 7 °C.	Hercinita com vacância de O.

Tabela 2.1: continuação.

Sítios	I.S.* (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Amostra	Proposição
$Fe(2^+)_I$ (D_{III})	1.13 a 1.40	1.53 a 2.03	0.51 a 0.56	Como implantado a 7 °C.	Hercinita com vacância de O.
	1.17 a 1.29	0.97 a 1.06	0.64 a 0.67	Idem + tratado termicamente por 1 h em oxigênio.	
	1.17 a 1.35	0.82 a 1.06	0.55 a 0.77	Idem + tratado termicamente por 1h em Ar-25% H_2 .	
$Fe(2^+)_{II}$ (D_{IV})	1.16 a 1.20	1.01 a 1.26	0.67 a 0.85	Como implantado a 7 °C.	Os parâmetros desta componente são consistentes com o do ferro no composto $FeAl_2O_4$ (hercinita).
	1.37 a 1.45	1.49 a 1.53	0.33 a 0.52	Idem + tratado termicamente por 1 h em oxigênio.	
	1.31 a 1.44	1.50 a 1.65	0.44 a 0.57	Idem + tratado termicamente por 1h em Ar-25% H_2 .	
$\alpha - Fe_2O_3$	0.37	-0.44 a -0.42		Idem + tratado termicamente por 1 h em oxigênio.	

Tabela 2.2: Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondente ao espectro da amostra de Al_2O_3 implantada com Fe^{57} à temperatura ambiente.

Sítios	I.S.* (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Γ (mm/s)	Proposição
Fe^0	-0.12 a 0.00		0.29 a 0.70	Precipitados de $\alpha - Fe$ superparamagnético.
$Fe(4^+)_{II}$	-0.15 a -0.10	0.36 a 0.42	0.29 a 0.35	Com caráter covalente Fe(IV)-O. Está presente em duas ou mais vizinhanças octaédrais tetragonalmente distorcidas.
$Fe(4^+)_{I}$	-0.12 a -0.07	0.51 a 0.70	0.30 a 0.36	Fe(IV)-O com caráter covalente . Está presente em duas ou mais vizinhanças octaédrais tetragonalmente distorcidas.
$Fe(2^+)_{III}$	0.59 a 0.71	1.86 a 1.95	0.55 a 0.63	Atribuído à hercinita.
$Fe(2^+)_{II}$	1.07 a 1.45	1.40 a 2.03	0.44 a 0.60	Atribuído à hercinita.
$Fe(2^+)_{I}$	1.00 a 1.28	1.04 a 1.30	0.44 a 0.72	Atribuído à hercinita.

C. Donnet *et al.* [11], implantaram Fe^{57} em alumina policristalina, com doses de $1 \times 10^{17} ions/cm^2$, tratando pós-implantação estas superfícies no ar e em atmosferas de

argônio e de hidrogênio.

A Tabela 2.3 mostra os resultados obtidos por estes autores.

Tabela 2.3: Parâmetros hiperfinos dos sítios identificados em amostras policristalinas.

Sítios	I. S.* (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Proposição
Fe^0	-0.08	0.0		Precipitados de Fe sob grande pressão isostática.
Fe(II) - $FeAl_2O_4$	1.12	1.42		Hercinita ou
- $Fe(II)Al_2O_3$	-	-		Sítio B da Hercinita ou Espinélio com vacâncias de O.
D_1	0.23	0.97		$(Fe_{1-x}^{3+}Al_x)_2O_3$ com $x \sim 0.02$ sem Fe vizinho.
D_2	0.28	0.60		$(Fe_{1-x}^{3+}Al_x)_2O_3$ com até 1 Fe vizinho ou $Fe(Fe_{1-x}Al_x)_2O_4$ com $x > 0.7$.

F. Thimon *et al.*[12] depositaram filmes finos de $Fe - Al_2O_3$, sobre um substrato de alumina policristalina polida. Para esta investigação, os substratos foram colocados sobre um bloco de cobre aquecido, mantido (antes e durante a deposição) em diferentes temperaturas entre 20 °C e 600 °C. Fizeram, ainda, implantação de Fe^{57} , com uma dose de $7 \times 10^{16} ions/cm^2$. Os resultados de Mössbauer podem ser verificados nas Tabelas 2.4 e 2.5.

Tabela 2.4: Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondente ao espectro de $FeAl_2O_3$, filmes finos depositados sobre substratos de Al_2O_3 em 20, 200, 400 e 600 °C.

Temperatura °C	IS mm/s	QS mm/s	W mm/s	I %	Proposição
20	-0.05		0.58	50	Pequenos precipitados de Fe^0 superparamagnéticos.
	1.04	1.44	0.56	32	Fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.56	1.14	0.56	18	Fase espinélio contendo vacâncias aniônicas ou catiônicas.
200	-0.07		0.62	50	Pequenos precipitados de Fe^0 superparamagnéticos.
	1.05	1.48	0.55	24	Fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.50	1.10	0.54	26	Fase espinélio contendo vacâncias aniônicas ou catiônicas.
400	0.01		0.55	36	Pequenos precipitados de Fe^0 superparamagnéticos.
	1.03	1.44	0.55	15	Fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.47	1.20	0.55	21	Fase espinélio contendo vacâncias aniônicas ou catiônicas.
	0.10	0.64	0.55	28	Partículas de Fe com diâmetro menor que Fe^0 .
600	0.02		0.55	41	Pequenos precipitados de Fe^0 superparamagnéticos.
	0.96	1.38	0.55	9	Fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.48	1.08	0.55	12	Fase espinélio contendo vacâncias aniônicas ou catiônicas.
	0.11	0.72	0.55	38	Partículas de Fe com diâmetro menor que Fe^0 .

Tabela 2.5: Parâmetros hiperfinos Mössbauer correspondendo ao espectro do ferro implantado em Al_2O_3 com dose de 7×10^{16} Fe/cm², a 20°C, 500°C e 600 °C.

Temperatura °C	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF (T)	W (mm/s)	I %	Proposição
20	-0.08			0.73	42	Precipitados superparamagnéticos.
	1.64	1.07		0.57	10	íons Fe^{2+} na fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.09	1.47		0.75	28	
	-0.05	0.48		0.27	6	Fe(IV).
	-0.08		26	1.90	14	Precipitados de $\alpha - Fe$.
500	-0.08			0.90	36	Precipitados superparamagnéticos.
	1.31	1.42		0.38	1	íons Fe^{2+} na fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.16	0.97		0.90	12	
	-0.05	0.72		0.95	8	Fe(IV).
	0.20	0.87		0.50	13	Precipitados de $\alpha - Fe$.
	0.02		31	1.20	30	
600	-0.09	0.80			25	Precipitados superparamagnéticos.
	1.39	1.34		0.33	1	íons Fe^{2+} na fase espinélio $FeAl_2O_4$.
	1.19	1.15		0.69	4	
	0.27	0.93		0.95	35	Fe(IV).
	0.01		32	0.68	34	Precipitados de $\alpha - Fe$.

Em outro trabalho, **F. Thimon** *et al.* [13] fizeram amostras de filmes finos de alumina dopado com ferro sobre substrato de alumina policristalina, obtendo os seguintes dados (Tabela 2.6) para medida (em mm/s) de espectros CEMS com diferentes concentrações atômicas de Fe.

Tabela 2.6: Parâmetros hiperfinos Mössbauer de filmes finos de $Fe : Al_2O_3$ dos espectros obtidos através de CEMS.

At. % Fe							Proposição
	5	9	20	43	51	60	
IS	0.07	0.07	0.07	0.06	0.02		Pequenos precipitados de Fe superparamagnético.
W	0.50	0.50	0.50	0.50	0.35		
I	13	11	15	14	1		
IS	0.27	0.28	0.28	0.27			Fe^{3+} (hematita).
QS	1.00	1.00	1.12	1.10			
W	0.50	0.50	0.50	0.50			
I	44	49	34	29			
IS	0.06	0.05	0.13	0.10			Precipitados de Fe superparamagnético.
QS	0.68	0.68	0.54	0.68			
W	0.50	0.50	0.50	0.50			
I	43	40	51	29			
IS				-0.02	-0.03		Fe perturbados por pequenos átomos de O.
QS				0.42	0.45		
W				0.50	0.50		
I				28	8		
IS					0.09	0.00	$\alpha - Fe$.
HF						32.3	
W					0.34	0.37	
I					91	100	

Como podemos verificar pelas tabelas acima, alguns autores identificaram através de seus resultados a presença da hercinita ($FeAl_2O_4$) que, como veremos adiante, é uma das fases formadas nas amostras preparadas no presente trabalho.

Além dos trabalhos tabelados anteriormente¹, uma série de investigações tem sido feitas em amostras preparadas através da redução da hematita por alumínio, seguindo a rotina de moagem de alta energia em moinhos de bolas [14],[15].

Nestes experimentos, fases similares às aquelas anteriormente obtidas, (i. e., Fe^0 , hercinita, etc) são igualmente identificadas apesar da preparação ocorrer por um método diferente.

2.3 A Hercinita

Amostras massivas de hercinita, preparadas por diferentes processos, foram caracterizadas por vários autores [[16]-[17]] utilizando diversas técnicas de análise. Entre estes trabalhos, alguns podem ser considerados referências fundamentais no que se refere à caracterização por espectroscopia Mössbauer.

Mizoguchi e Tanaka [18] prepararam amostras de $FeAl_2O_4$ por combustão numa atmosfera com mistura de H_2 e CO_2 e observaram em temperatura ambiente (20 °C) um singleto I.S.=1.08 mm/s. Este sítio foi atribuído aos íons de ferro no estado divalente de carga que ocupam somente o sítio A, explicando assim a inexistência de um desdobramento quadrupolar.

Rossiter [16] preparou o espinélio $FeAl_2O_4$ calcinando uma mistura de Al_2O_3 - Fe_2O_3 em atmosfera de CO- CO_2 , na razão 2.5:1 a 1.050 °C, obtendo a 27 °C um dubleto

¹Obviamente, que não é possível apresentar aqui todos os trabalhos pertinentes ao assunto. Espera-se que o corpo de dados aqui apresentado seja representativo.

assimétrico com I.S.=1.18 mm/s e Q.S.=1.60 mm/s. Foi observado uma grande variação no Q.S. quando reduzida a temperatura pois os valores determinados a 7 °C foram: I.S.=1.38 mm/s e QS=2.81 mm/s.

Esta dependência do Q.S. em função da temperatura foi igualmente observada por **Ôno et al.**[17] em um grande intervalo de temperatura (0.4 °C - 72 °C), com Q.S. aumentando de ~ 0.8 mm/s, no limite das altas temperaturas, até ~ 3.2 mm/s, no limite das baixas temperaturas.

O espectro apresentado por **Yagnik e Mathur** [19] em amostras de $FeAl_2O_4$ foi obtido por duas rotinas diferentes:

(i) $3Al_2O_3$ e $1Fe_2O_3$ em pó, foram misturados e aquecidos ao ar a 1.250 °C por 6 horas para formar uma solução sólida com a composição $Fe_{1/2}Al_{3/2}O_3$. O pó foi misturado com ferro em pó na razão molar de $4[Fe_{1/2}Al_{3/2}O_3]$ e 1Fe.

(ii) Uma mistura de Fe_2O_3 , Al_2O_3 e Fe em pó foi preparada na razão molar de 1:3:1.

Ambas as amostras foram aquecidas em atmosfera de $1:1H_2 : CO_2$ a 1.300 °C, por 4 horas, mostrando duas componentes quadrupolares à temperatura ambiente: I.S.=0.87 mm/s, e Q.S.=1.39 mm/s; I.S.=1.29 mm/s, Q.S.=2.76 mm/s atribuídos a íons de ferro divalentes nos sítios A e B, respectivamente. Por comparação entre as áreas dos dois subespectros Mössbauer, o grau de inversão foi calculado ser de 23%. No entanto, o autor apontou que diferenças no grau de inversão no espinélio $FeAl_2O_4$ podem ocorrer, dependendo do método de preparação da hercinita.

Larsson et al. [20], prepararam $FeAl_2O_4$ também por duas maneiras diferentes:

(i) Um primeiro grupo de amostras, foi sintetizado a partir de Al_2O_3 e Fe em uma cápsula de prata selada juntamente com H_2O , a 700 °C por 16 horas.

(ii) Um segundo grupo de amostras, foi preparado a partir de $\alpha - Al_2O_3$ e Fe_2O_3 ,

após secagem individual dos óxidos em alta temperatura. A mistura foi tratada termicamente por 5 horas a 1.400 °C, em atmosfera de $CO_2/(CO + CO_2)$.

Os autores obtiveram 4 subespectros característicos do Fe^{2+} , para uma série de amostras preparadas com diferentes condições de tratamento, com parâmetros hiperfinos:

- (i) I.S.= 1.04 - 1.09 mm/s e Q.S.= 2.87 - 2.96 mm/s;
- (ii) I.S.= 1.05 - 1.09 mm/s e Q.S.= 2.18 - 2.50 mm/s;
- (iii) I.S.= 1.08 - 1.14 mm/s e Q.S.= 1.21 - 1.48 mm/s;
- (iv) I.S.= 1.10 - 1.15 mm/s e Q.S.= 1.59 - 1.96 mm/s.

Os dois maiores dubletos, que possuem os menores I.S., foram atribuídos a íons ferrosos nos sítios tetraedrais e correspondem a diferentes meios catiônicos na vizinhança do sítio octaedral. Os dubletos menores, com os maiores deslocamentos, foram atribuídos a íons ferrosos nos sítios octaedrais. Não foi possível nenhuma estimativa da distribuição catiônica em temperatura ambiente mas, para amostras medidas em temperaturas de nitrogênio líquido, foram calculados os graus de inversão. Como apontado pelos autores, até mais de 4 dubletos poderiam ser esperados no caso de uma “amostra desordenada”, quando a variedade de configurações da vizinhança do ferro é alta.

A hercinita foi caracterizada à baixa temperatura também por **Dormann et al.** [21]. No intervalo de temperatura entre 0.4 °C e 27 °C, os autores traçaram a curva do desdobramento quadrupolar como função da temperatura para cada um dos dois dubletos considerados nos ajustes, e referentes aos sítios A e B do espinélio [Figura 2-1].

Um dos aspectos peculiares deste trabalho é que o autor designa explicitamente os valores de QS encontrados aos sítios A (menor Q.S. à temperatura ambiente) e B (maior Q.S. à temperatura ambiente). Por outro lado, também estabelece uma ocupação relativa de 22% para o sítio B.

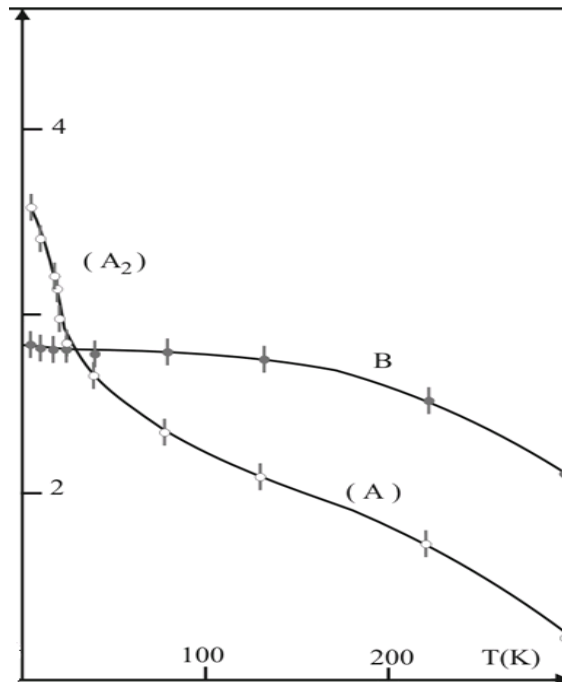


Figura 2-1: Variação da interação quadrupolar ΔE_q versus temperatura para os sítios A e B no FeAl_2O_4 .

2.4 Justificativa

Refletindo sobre o material publicado que aborda os processos de preparação dos compósitos de $\text{Fe} - \text{Al}_2\text{O}_3$, verificamos que dois outros métodos de processamento entre metal e cerâmica têm sido sistematicamente ignorados, ao menos para o sistema ferro-óxido de alumínio: (i) a fusão em forno a arco e (ii) a “fusão mecânica” (*mechanical alloying*) em moinhos de bolas.

No primeiro caso, percebe-se que, em geral, os pesquisadores que trabalham com materiais desconhecem a possibilidade de processar um metal com uma cerâmica, no forno a arco. Existe a crença generalizada que, devido ao alto ponto de fusão que normalmente está associado a uma cerâmica e, também, por serem isolantes, não é possível fundir

estes materiais através de um plasma elétrico, mesmo que de alta corrente. Na verdade, referências onde aponta-se ter sido utilizado este tipo de processamento são, de fato, infreqüentes na literatura. Todavia, o forno a arco é uma facilidade experimental simples de ser fabricada, disponível na maioria dos laboratórios que trabalha com materiais e que, apesar da crença em contrário, não apresenta dificuldades em fundir material cerâmico. Surge então a questão: qual o resultado de uma fusão a arco envolvendo um metal e um óxido estável (i.e., sem a tendência termodinâmica de ser reduzido no processo)?

Por outro lado, a principal aplicação do moinho de bolas no processamento de pós metálicos misturados com pós cerâmicos tem sido a investigação da redução de óxidos metálicos. A idéia central neste tipo de estudo é moer o pó de um metal A com o pó de um óxido do metal B, tal que a entalpia de formação do óxido do metal A é muito mais negativa do que aquela do metal B. Assim, espera-se que ao final de um certo número de horas de moagem, resulte o metal B parcial ou totalmente reduzido, juntamente com o óxido do metal A. Ou seja, fundamentalmente, objetiva-se o mesmo que em reações térmicas ordinárias para redução de óxidos minerais. Um bom exemplo daquele tipo de metodologia é representado pelo trabalho de **Le Caër** *et al.* [22].

Examinando detidamente este e outros trabalhos [14], verifica-se que, usualmente, não se atinge o estado de reação (ou redução) completa. *A priori*, poderíamos pensar que trata-se de aumentar o tempo de moagem de forma a completar a reação. Porém, há que se ter presente o fato que a moagem não é um processo que, pela sua natureza, inevitavelmente leva o sistema ao equilíbrio termodinâmico. Dito de outra forma, ao cabo de um período suficientemente longo, a moagem em moinho de bolas pode atingir um regime estacionário de reação, resultando num material metaestável do ponto de vista termodinâmico. A amorfização ou, no mínimo, a introdução maciça de defeitos

eventualmente observada em sistemas binários metálicos preparados por *ball milling* [23] é uma evidência deste tipo de situação. Além de fases amorfas, em tese, a moagem pode ser usada para a produção de soluções sólidas estendidas (metaestavelmente) e compostos cristalinos metaestáveis [24].

Por todas as considerações acima apresentadas, pareceu-nos apropriado explorar simultaneamente as duas possibilidades de processamento entre metal e cerâmica, caracterizando particularmente o produto da mistura entre o ferro metálico e a alumina.

Como já apontado na Introdução, a escolha por este específico “sistema binário”, deu-se em função de motivos como: (a) trata-se, individualmente, de materiais extremamente comuns e de aplicação generalizada, (b) o sistema em si já foi bastante caracterizado quando processado por irradiação, implantação, método sol-gel, etc, e (c) por conter ferro, a mistura pode ser (e tem sido) analisada por espectroscopia Mössbauer, que é uma técnica localmente disponível.

2.5 Objetivos

Como objetivos do presente trabalho, apontamos:

1. A preparação de compósitos de ferro-alumina, através de fusão por forno a arco e da “fusão mecânica”;
2. A caracterização estrutural e magnética dos compostos preparados, através de análise por difratometria de raios-X, magnetização e espectroscopia Mössbauer.

Capítulo 3

O EFEITO MÖSSBAUER

3.1 Considerações Gerais

Um estado nuclear excitado, de vida média τ , em geral não pode ser representado por um único valor de energia. O nível de energia respectivo ao estado espalha-se sobre um certo intervalo de largura ΔE (Figura 3-1), que se correlaciona com a incerteza no tempo de decaimento, Δt , via relação de incerteza de Heisenberg, na forma das variáveis conjugadas energia e tempo. Ou seja:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (3.0)$$

onde ($h = 2\pi\hbar =$ constante de Planck). Δt é, também, considerado como o intervalo de tempo disponível para medir a energia E , e é da ordem do tempo de vida média, isto é $\Delta t \simeq \tau$. Da equação (3.1), podemos ver que um estado fundamental de tempo de vida infinito tem incerteza zero na energia.

As transições nucleares de um estado excitado (e) para o estado fundamental (g), ou vice versa, envolvem todas as energias possíveis existentes no intervalo ΔE . A

probabilidade $I(E)$ da transição ocorrer com energia E , produz, portanto, uma linha espectral centrada em volta da mais provável energia de transição E_0 (Figura 3-1).

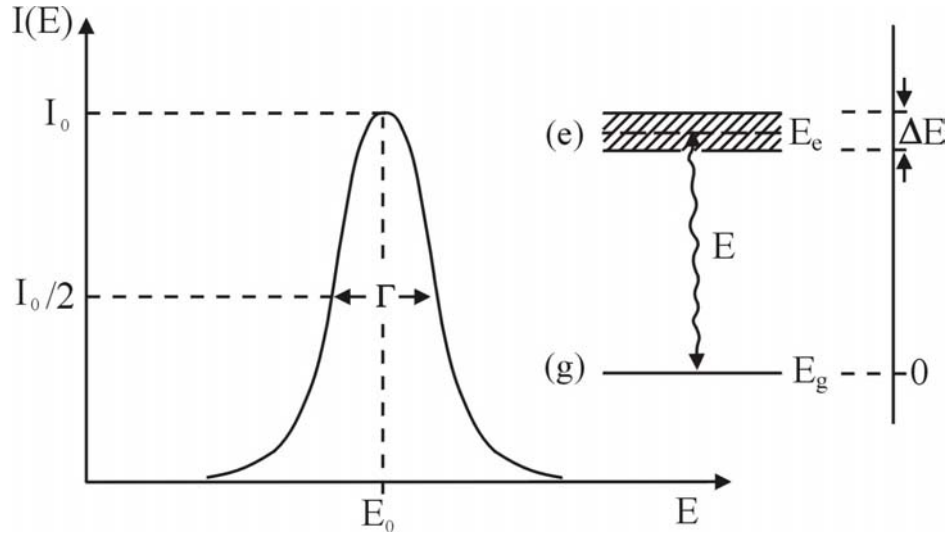


Figura 3-1: Intensidade $I(E)$ como função da energia de transição E .

Weisskopf e **Wigner** [25] mostraram que a linha espectral de emissão tem a forma analítica de uma Lorentziana, ou forma de Breit-Wigner, representada pela seguinte fórmula:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2\pi)^2} \quad (3.0)$$

onde Γ é a largura da linha a meia altura e é uma medida da incerteza na energia. Desta forma, a relação de incerteza (3.1) pode ser reescrita como:

$$\Gamma \cdot \tau \gtrsim \hbar \quad (3.0)$$

Assim, vemos que o tempo de vida média τ do estado excitado governa a largura de linha de transição relevante.

A probabilidade de absorção de um fóton γ também é representada pela fórmula de Breit-Wigner. Isto quer dizer que podemos associar a um núcleo potencialmente absorvedor uma linha também espectral de absorção com a forma de uma Lorentziana.

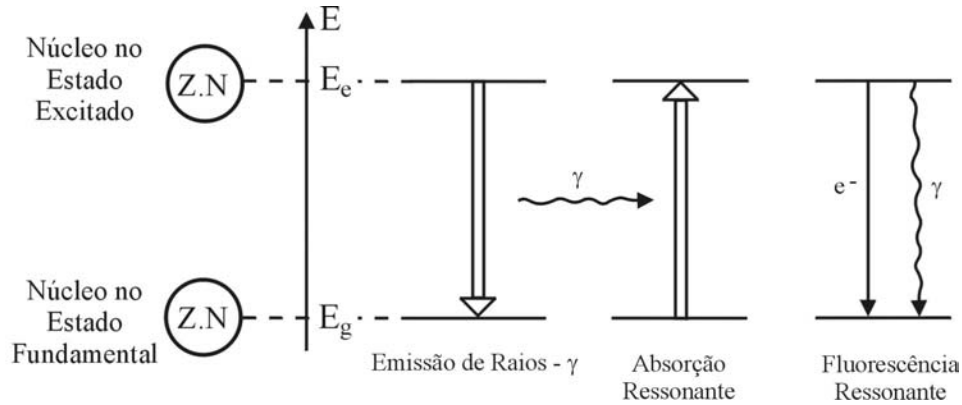


Figura 3-2: Representação esquemática da absorção nuclear ressonante de raios- γ (Efeito Mössbauer) e da fluorescência ressonante.

Um núcleo, em um estado excitado de energia E_e , pode decair para o estado fundamental através de dois processos: (i) pela emissão γ ou (ii) pela emissão de um elétron oriundo de uma camada mais interna do átomo, os chamados elétrons de conversão.

Quando a transição para o estado fundamental de energia E_g ocorre através da emissão de um quantum γ de energia $E_0 = E_e - E_g$, o fóton emitido, em condições especiais que analisaremos adiante, pode ser totalmente absorvido por um núcleo da mesma espécie (mesmos Z e N), o qual transita de seu estado fundamental para o estado excitado de energia E_e . Este fenômeno é conhecido como “absorção nuclear ressonante de raios- γ ” e está representado na Figura 3-2. A absorção ressonante nuclear ocorre somente se as linhas espectrais para o processo de emissão e para o processo de absorção apresentarem alguma superposição. A absorção nuclear ressonante de raios- γ não ocorre entre núcleos de átomos ou moléculas isolados (i. e., no estado líquido ou gasoso) em

razão da grande perda na energia de transição E_0 , devido aos efeitos do recuo sofridos pelo átomo emissor e absorvedor. Este recuo, deve-se à conservação de momento linear quando o fóton é emitido ou absorvido (na realidade o recuo pode ocorrer mesmo com núcleos pertencentes a uma rede cristalina). Considerando-se um núcleo excitado de massa M que emite um fóton γ ao decair do estado excitado, E_e , para o fundamental, E_g e supondo que este núcleo inicialmente esteja em repouso onde (ver Figura 3-3) temos da conservação do momento linear que:

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (3.0)$$

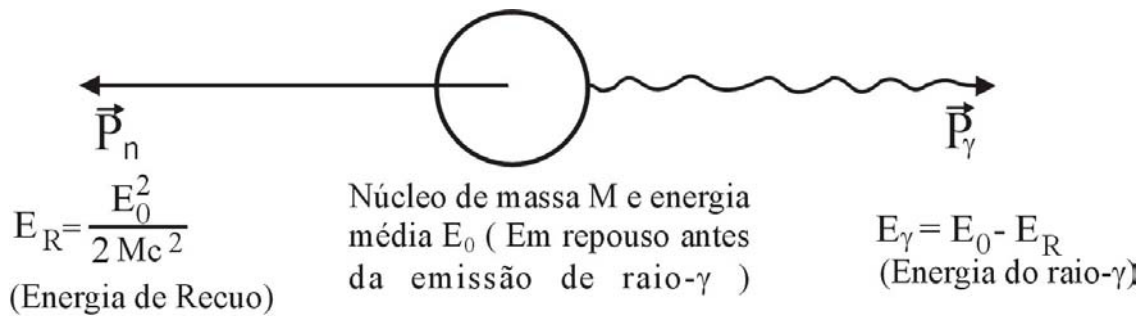


Figura 3-3: Recuo de momento.

onde p_n e p_γ são momentos lineares do núcleo e do quantum- γ , respectivamente, c é a velocidade da luz, e

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (3.0)$$

é a energia do quantum- γ emitido e $E_0 = E_e - E_g$. Em função da grande massa do núcleo, podemos escrever em uma aproximação não relativística que

$$E_R = p_n^2/2M = E_\gamma^2/2Mc^2 \quad (3.0)$$

Desde que E_R seja muito pequeno comparado a E_0 , é razoável assumirmos que $E_\gamma \approx E_0$, podendo assim usar-se a expressão abaixo para calcular a energia de recuo de um núcleo em um átomo isolado ou molécula:

$$E_R = E_0^2/2Mc^2 = 5,37 \cdot 10^{-4} E_0^2/AeV \quad (3.0)$$

onde A é o número atômico e E_0 é dado em keV.

O efeito do recuo causa um deslocamento da linha de emissão da posição E_0 para energias menores por uma quantidade E_R (Figura 3-4). Quanto ao processo de absorção, vem por considerações semelhantes, que o raio- γ para ser absorvido necessita de uma energia total $E_\gamma = E_0 + E_R$, que é necessário para a transição do estado fundamental para o estado excitado e para compensar o efeito de recuo de modo que \vec{p}_n e \vec{p}_γ tenham a mesma direção. Como mostra esquematicamente a Figura 3-4, na eventualidade de recuo do emissor e do absorvedor, as linhas de transmissão e absorção ficam separadas por uma distância de $2E_R$ sobre a escala de energia, o que é aproximadamente 10^6 vezes maior que a largura natural de linha Γ [26]. Portanto, podemos observar que a absorção nuclear ressonante não é possível em átomos e moléculas isoladas, no estado líquido ou gasoso.

No entanto, é possível a absorção nuclear ressonante no estado sólido. Neste caso, o núcleo ou átomo sob consideração está rigidamente ligado com à rede.

Durante muito tempo o efeito de absorção ressonante nuclear não foi verificado. Entretanto, em 1958 Rudolf L. Mössbauer quando trabalhava em sua tese de doutorado,

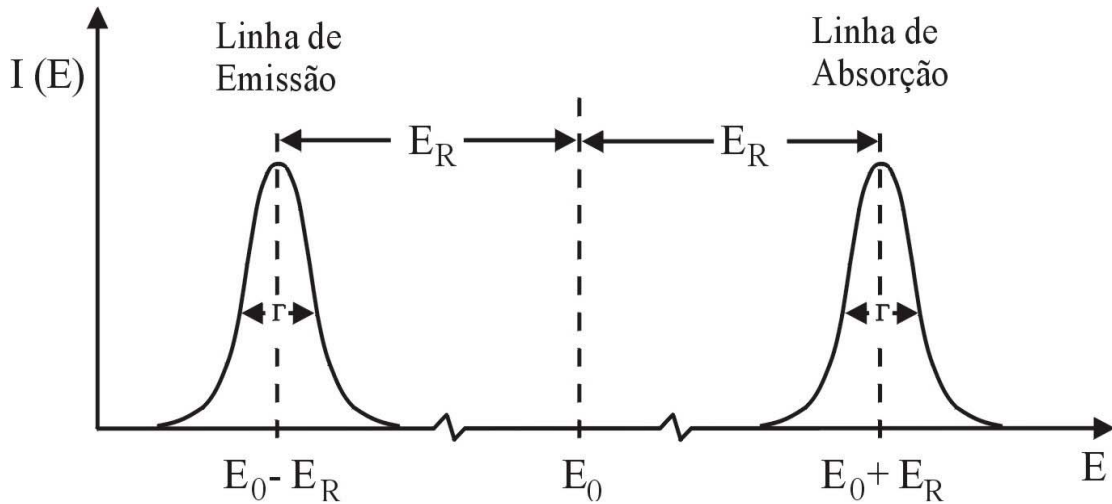


Figura 3-4: Conseqüências do efeito de recuo causado pela emissão e absorção de raios- γ em núcleos isolados.

durante a tentativa de medir o tempo de vida de 129keV no ^{191}Ir , seu objetivo era a obtenção da absorção nuclear ressonante fazendo uma superposição parcial das linhas de emissão e absorção através do alargamento térmico das linhas. Baixando a temperatura ele esperava que as linhas de transição afinassem por causa da diminuição no alargamento Doppler efetivo e, conseqüentemente, uma diminuição no grau de superposição. Mössbauer acabou por constatar o contrário: o efeito de ressonância aumentou com o resfriamento da fonte e do absorvedor. Ele não somente observou este notável efeito experimental, inconsistente com a predição original do comportamento das linhas de transição- γ em função do decréscimo da temperatura, como também, uma explicação que é baseada no processo a zero fônons no cristal associado com a emissão. Assim, foi descoberta a absorção ressonante sem recuo, que ficou conhecida como **Efeito Mössbauer**.

Segundo a interpretação de Mössbauer, quando um raio- γ é emitido por um núcleo Mössbauer excitado, a energia de recuo respectiva pode ser assumida como consistindo de duas partes,

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}} \quad (3.0)$$

onde E_{tr} é a energia translacional transferida através de um momento linear ao cristal como um todo (isto é, o cristal que acomoda o núcleo Mössbauer sobre consideração).

Se a energia de recuo (átomo livre) E_R for maior que a energia característica de vibração da rede (fônon), mas menor que a energia de deslocamento do átomo ($\sim 25eV$); o átomo Mössbauer que está decaindo permanecerá em sua posição na rede e dissipará $\overline{E_{vib}}$ através do aquecimento da vizinhança próxima. No entanto, se E_R é menor que a energia característica do fônon (que é da ordem de $10^{-2}eV$ para sólidos), $\overline{E_{vib}}$ causa uma mudança na energia vibracional dos osciladores de múltiplos inteiros da energia de fônon $\hbar\omega_E$ (ω_E representa a frequência de Einstein), isto é, $0\hbar\omega_E, \pm 1\hbar\omega_E, \pm 2\hbar\omega_E$, etc. O modelo de Einstein nos indica que há uma certa probabilidade f da não excitação na rede (transfere energia de $0\hbar\omega_E$, chamado processo a zero fônon) que aparece durante o processo de emissão ou absorção do raio- γ . f é conhecido como fração de recuo livre e denota a fração das transições nucleares que ocorrem sem recuo. Portanto, escrevemos (para $E_R \ll \hbar\omega_E$) que:

$$E_R = (1 - f)\hbar\omega_E \quad (3.0)$$

e

$$f = 1 - E_R/\hbar\omega_E = 1 - k^2\langle x^2 \rangle \quad (3.0)$$

onde $\langle x^2 \rangle$ é o valor esperado do quadrado da amplitude vibracional na direção x e \vec{k} é o vetor de propagação. Na espectroscopia Mössbauer, a fração de recuo livre é equivalente à fração do processo de raios-x sem excitação da rede. A expressão mais geral para f é [27]:

$$f = \exp(-E_R/\hbar\omega_E) = \exp(-k^2\langle x^2 \rangle) \quad (3.0)$$

da expressão (3.1) nós obtemos (3.1) fazendo $E_R \ll \hbar\omega_E$.

Temos então, pelo modelo de Debye para os sólidos a seguinte expressão para a fração livre de recuo,

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k_B\Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (3.0)$$

que se reduz aproximadamente, a

$$f = \exp \left[-\frac{6E_R}{k_B\Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right] \quad \text{para } T \ll \Theta_D \quad (3.0)$$

ou a

$$f = \exp \left(-\frac{6E_R T}{k_B\Theta_D^2} \right) \quad \text{para } T > \Theta_D \quad (3.0)$$

onde k_B é o fator de Boltzmann e $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ a temperatura de Debye. Destas equações notamos que:

(i) f aumenta com o decréscimo da energia de recuo, isto é, decrescendo a energia de transição $E\gamma$;

(ii) f aumenta com o decréscimo da temperatura;

(iii) f aumenta com o aumento da temperatura de Debye Θ_D . Θ_D pode ser considerado como medida de força das ligações entre o átomo Mössbauer e a rede.

f é conhecido como fator de Debye-Waller (ou fator Lamb-Mössbauer). Os valores f característicos são, 0.91 para a transição gama 14.4 keV em ^{57}Fe , e 0.06 para 129 keV no ^{129}Ir .

É importante apontar que mesmo na ausência de recuo, nem sempre ocorre a superposição das linhas de emissão e absorção. Devido a diferenças químicas, cristalográficas em vizinhanças com núcleos idênticos os níveis nucleares são modificados diferentemente para o emissor e absorvedor, através do que denominamos de Interação Hiperfina (ver seção seguinte).

A diferença na centróide das linhas de emissão e absorção pode ser compensada imprimindo-se à fonte uma velocidade relativa ao absorvedor.

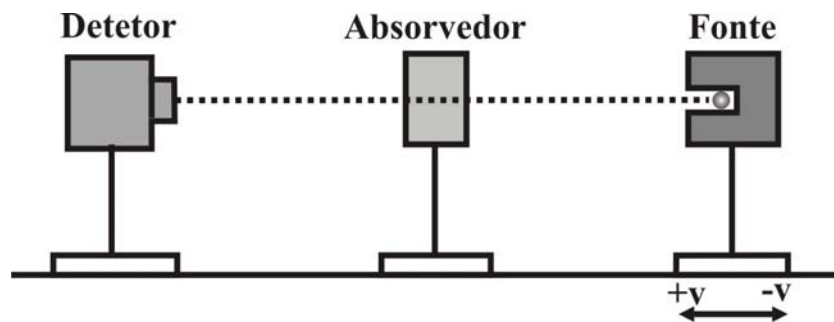


Figura 3-5: Ilustração esquemática do arranjo experimental da espectroscopia Mössbauer.

Os experimentos (Figura 3-5) são feitos, geralmente, movendo-se a fonte relativamente ao absorvedor. Alguns são feitos movendo-se o absorvedor e mantendo-se a fonte

parada de uma forma controlada e registrando os quanta- γ transmitidos como função da velocidade relativa (velocidade Doppler). O espectro Mössbauer (curva da transmissão relativa *versus* velocidade Doppler) mostra máxima ressonância e portanto mínima transmissão relativa em velocidades onde as linhas de emissão e absorção superpõem-se maximamente.

3.2 Interações Hiperfinas

Como apontado anteriormente, a vizinhança eletrônica de um núcleo pode alterar os níveis nucleares de energia. Isto ocorre, por que os núcleos estão geralmente circundados por campos elétricos e magnéticos, gerados pelas camadas eletrônicas do próprio átomo e por íons vizinhos. Os núcleos são positivamente carregados e podem ter várias classes de momento nucleares. Este momento interage com os campos elétricos e magnéticos na região nuclear perturbando, assim, os níveis de energia. Este tipo de perturbação é denominada interação hiperfina nuclear.

As principais interações hiperfinas são:

1. Deslocamento Isomérico (δ);
2. Desdobramento Quadrupolar (ΔE_Q);
3. Desdobramento Magnético (ΔE_M);

3.2.1 A Interação Elétrica Hiperfina

A energia total de interação eletrostática entre um núcleo com carga Ze e as cargas presentes na vizinhança pode ser expressa como[28]:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \quad (3.0)$$

onde $\rho_n(r)$ é a densidade nuclear de cargas em um ponto com coordenadas $r = (x_1, x_2, x_3)$, $V(r)$ é o potencial Coulombiano existente em r , devido a todas as outras cargas e $d\tau = dx_1, dx_2, dx_3$ representa o elemento de volume. O centro do sistema de coordenadas coincide com o centro de simetria da carga nuclear.

Expandindo $V(r)$ em série de Taylor no ponto $r=0$, obtemos:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots \quad (3.0)$$

Substituindo (3.2.1) em (3.2.1), temos que:

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + \dots \quad (3.0)$$

Como $eZ = \int \rho_n(r) d\tau$ para a carga nuclear, o primeiro termo em (3.2.1) torna-se eZV_0 . Este termo representa a interação entre o núcleo, considerado como um ponto, e as outras cargas no material.

O segundo termo de (3.2.1) expressa a interação de dipolo elétrico, que não existe devido à simetria do núcleo. Os outros termos de ordem ímpar, não existem pela mesma razão. Os termos de ordem pares superiores que o terceiro termo em (3.2.1) são negligenciados devido ao fato que as energias de interação são muito pequenas para serem observadas pela espectroscopia Mössbauer. Assim, além do primeiro termo, interessa-nos apenas o terceiro termo em (3.2.1), o qual expressa a interação elétrica do quadrupolo nuclear.

As quantidades $(\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j)_0 = V_{ij}$ formam um tensor (3X3) denominado gradiente de campo elétrico (G.C.E.) de segunda ordem. Representando o tensor no sistema principal de eixos, os elementos V_{ij} desaparecem, excetos da diagonal da matriz. Podemos então, escrever para o terceiro termo de (3.2.1) [28] que:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) x_i^2 d\tau = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) r^2 d\tau \quad (3.0)$$

onde

$$r^2 = \sum_{i=1}^3 x_i^2 \quad (3.0)$$

Sendo assim, a eq. 3.2.1 pode ser reescrita como:

$$E = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho_n(r) r^2 d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho_n(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) d\tau \equiv E_I + E_Q \quad (3.0)$$

O primeiro termo de (3.2.1) representa a interação de monopolo elétrico. Ele causa um deslocamento dos níveis nucleares de energia, dando origem ao deslocamento isomérico δ . O segundo termo de (3.2.1) representa a interação de quadrupolo elétrico. Desdobra os níveis nucleares de energia degenerados produzindo o que é denominado por desdobramento quadrupolar ΔE_Q .

3.2.2 O Deslocamento Isomérico

Por interação elétrica de monopolo podemos entender a interação eletrostática Coulombiana entre a carga nuclear, estendendo-se por um volume finito, e os elétrons dentro da região nuclear. Os elétrons-s, particularmente, têm facilidade de penetrar o núcleo e

gastam parte de seu tempo na região nuclear. Considerando o primeiro termo de (3.2.1) e substituindo

$$\int \rho_n(r)r^2 d\tau \equiv \langle r^2 \rangle \cdot Ze \quad (3.0)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor esperado do quadrado do raio nuclear e $\int \rho_n(r)d\tau$ é a carga nuclear Ze , obtém-se

$$E_I = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \equiv \delta E \quad (3.0)$$

como a energia de interação pela qual o nível de energia de um estado nuclear é deslocado.

Uma vez que os raios médios $\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g$ dos estados excitados e fundamentais, respectivamente, são ordinariamente diferentes, os níveis nucleares do estado excitado e fundamental são deslocados por diferentes quantidades (Figura 3-6). Portanto, em uma transição nuclear entre os estados fundamental e excitado, a diferença de energia que deve ser repassada ao fóton γ passa a ser

$$\Delta E = E_S - E_0 = (\delta E)_e - (\delta E)_g = \frac{2}{3}\pi Ze^2 |\psi(0)|^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (3.0)$$

A expressão geral para a diferença entre os deslocamentos da fonte e do absorvedor é:

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_S = \frac{2}{3}\pi Ze^2 [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2] [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_g] \quad (3.0)$$

onde δ é chamado de deslocamento isomérico (“*Isomer shift*”).

Considerando um núcleo atômico de simetria esférica com raio R e densidade de carga constante $\rho_n(r) = 3Ze/4\pi R^3$, podemos reescrever a equação (3.25) como:

$$\delta = \frac{2}{5}\pi Ze^2 \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} \cdot (R_e^2 - R_g^2) \quad (3.0)$$

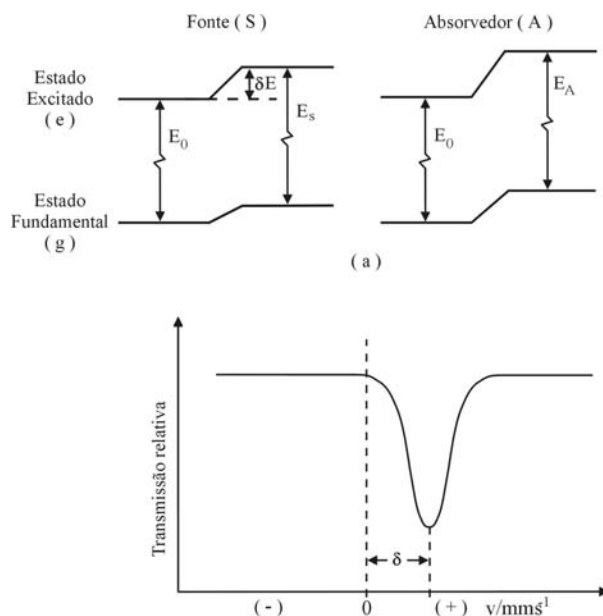


Figura 3-6: Origem do deslocamento isomérico. (a) A interação de monopolo elétrico desloca os níveis de energia nuclear de forma diferente para o emissor e o absorvedor; (b) O espectro Mössbauer resultante.

Considerando, ainda, que $R_e - R_g \equiv \delta R$ e $R_e + R_g \equiv 2R$, podemos também reescrever a eq. (3.2.2):

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} (\delta R/R) R^2 \quad (3.0)$$

A densidade de elétrons-s no núcleo é sensivelmente afetada por mudanças na estrutura da camada eletrônica de valência, por influências químicas que provém da interação energética de parte da nuvem eletrônica com a carga nuclear dentro do volume do núcleo. O deslocamento isomérico Mössbauer nos dá, diretamente, medidas sobre a

densidade eletrônica no núcleo e pode, portanto, nos informar sobre as propriedades de ligação e valência do átomo.

3.2.3 Interação Quadrupolar Elétrica

No deslocamento isomérico consideramos a distribuição nuclear de cargas como sendo uniforme e esféricamente simétrica. Neste caso, o momento de quadrupolo nuclear é zero e o segundo termo de (3.2.1), que representa a interação quadrupolar elétrica, E_Q , desaparece. E_Q , também torna-se zero, se as cargas extra-núcleo forem arranjadas em uma simetria cúbica. Portanto, a interação quadrupolar elétrica acontece somente se existir um momento quadrupolar nuclear observável e, simultaneamente, um gradiente de campo elétrico não-nulo no núcleo.

O Momento de Quadrupolo Nuclear

Em muitos núcleos a distribuição nuclear de carga é, efetivamente, desviada da simetria esférica. Este desvio pode, inclusive, mudar de um estado de excitação para outro. O afastamento da simetria esférica de um núcleo tem como medida o momento de quadrupolo elétrico \overleftrightarrow{eQ} , que é um tensor de segunda ordem (3X3), com elementos dados por [26]

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r) (x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau \quad (3.0)$$

onde ρ_n é a carga nuclear; x_i, x_j são as coordenadas cartesianas de r ; e δ_{ij} é a delta de Kronecker.

Escolhendo x_i, x_j como coordenadas x,y, z no sistema principal de eixos, os elementos fora da diagonal Q_{ij} serão zero. Escolhendo, então, o eixo z como o eixo

preferencial (eixo de quantização), podemos definir o momento quadrupolar elétrico para uma distribuição nuclear de cargas com simetria cilíndrica como [26]

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho_n(r) (3z^2 - r^2) d\tau = \int \rho_n(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (3.0)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de simetria e o vetor posição \vec{r} ; $z = r \cdot \cos \theta$ em coordenadas esféricas.

Q é positivo para um núcleo alongado (forma de barra), negativo para um núcleo achatado (forma de disco), e zero para núcleos com distribuição esférica de cargas.

Os estados nucleares com número quântico de spin $I=0,1/2$ não possuem um momento quadrupolar observável. Assim, somente os estados nucleares com $I>1/2$ têm momento quadrupolar diferente de zero e poderão interagir com o campo elétrico não uniforme, este descrito pelo gradiente de campo elétrico, a seguir definido.

3.2.4 O Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

Considerando-se uma carga pontual q a uma distância $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ do núcleo (este localizado na origem do sistema de coordenadas), esta origina um potencial $V(r) = q/r$ no núcleo. O campo elétrico \vec{E} no núcleo é o gradiente negativo do potencial, $-\vec{\nabla}V$, e o gradiente de campo elétrico GCE será dado por

$$GCE = \vec{\nabla} \vec{E} = -\vec{\nabla} \vec{\nabla} V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.0)$$

onde

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j} = q(3ij - r^2 \delta_{ij})r^{-5}, \quad (i, j = x, y, z) \quad (3.0)$$

são as nove componentes do tensor GCE. Entretanto, 5 destas componentes são independentes, por causa da forma de simetria do tensor, isto é, $V_{ij} = V_{ji}$. Além disso, devido a equação de Laplace, é necessário que o GCE seja um tensor de traço nulo, isto é:

$$\sum_i V_{ii} = 0, \quad i = x, y, z \quad (3.0)$$

Resumindo, no sistema principal de eixos, os elementos da diagonal desaparecem. Se escolhermos os eixos principais em função da ordem

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|, \quad (3.0)$$

pode-se especificar o GCE por dois parâmetros independentes:

1. V_{zz} , que algumas vezes é denotado como eq (e=carga do próton);
2. o parâmetro de assimetria η , definido como

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.0)$$

Pela equação (3.2.4), observa-se que $0 \leq \eta \leq 1$. Para eixos de simetria de ordem quatro ou três, tendo o núcleo Mössbauer como centro de simetria, $V_{xx} = V_{yy}$, e portanto $\eta = 0$. O GCE é, neste caso, axialmente simétrico. Em sistemas com dois eixos mutuamente perpendiculares, de ordem 3 ou simetria superior, o GCE é zero.

Em princípio, considera-se duas fontes que podem contribuir para o GCE total:

1. as cargas de íons distantes que envolvem o átomo Mössbauer em uma simetria não-cúbica, geralmente chamada contribuição de rede;

2. a distribuição anisotrópica de elétrons na camada de valência do átomo Mössbauer, geralmente chamada contribuição de elétrons de valência.

3.2.5 O Desdobramento Quadrupolar

O operador que representa a interação entre o momento quadrupolar do núcleo, Q , como na equação (3.2.3), e o GCE no núcleo, descrito por V_{zz} e η , é expresso como [29]

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta \left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2 \right) / 2 \right] \quad (3.0)$$

onde I é o número quântico de spin nuclear, \hat{I} é o operador de spin nuclear, $\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$ são os operadores deslocamento e \hat{I}_x , \hat{I}_y e \hat{I}_z são os operadores projeções do spin nuclear sobre os eixos principais.

Da matriz de perturbação em primeira ordem, os auto-valores E_Q para \hat{H}_Q são

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_I^2 - I(I+1) \right] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (3.0)$$

onde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ é o número quântico magnético do spin nuclear.

A interação de quadrupolo elétrico causa um desdobramento de $(2I+1)$ níveis de energia degenerados superpostos de um estado nuclear com número quântico de spin $I > 1/2$ em subestados $|I, \pm m_I\rangle$, sem deslocar o baricentro dos níveis. Entretanto, os subestados $|I, \mp m_I\rangle$ permanecem duplamente degenerados.

Um exemplo é o efeito da interação de quadrupolo elétrico no ^{57}Fe , com $I=3/2$ no 1º estado excitado (14.4 keV) e $I=1/2$ no estado fundamental, como mostrado na Figura 3-7.

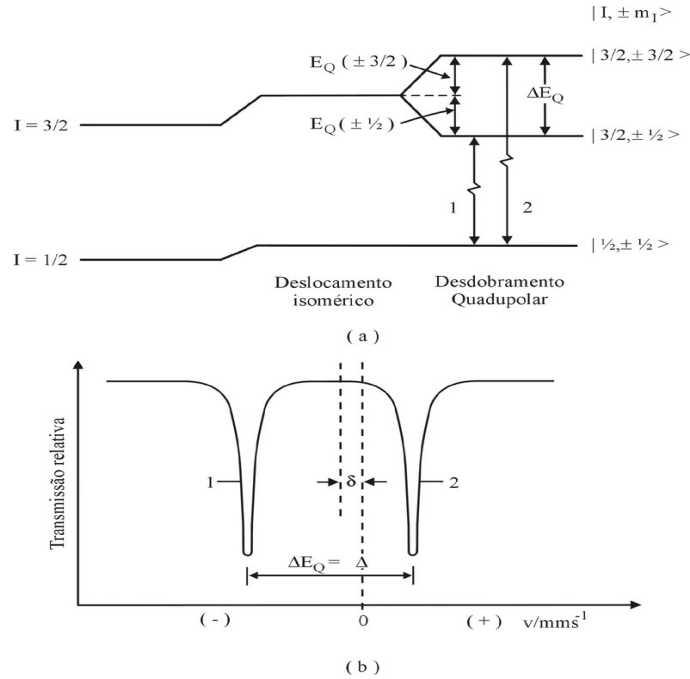


Figura 3-7: Desdobramento quadrupolar no ^{57}Fe . (a) O nível $I=3/2$ é desdobrado em dois subníveis $|I, \pm m_I\rangle$ pela interação quadrupolar elétrica ao contrário do que acontece com o nível do estado fundamental com $I=1/2$, que não é desdobrado. Os níveis de $I=3/2$ e $I=1/2$ são também deslocados pela interação monopolar elétrica. (b) O Espectro Mössbauer resultante das duas interações (deslocamento isomérico + desdobramento quadrupolar).

O estado nuclear do ^{57}Fe com $I=1/2$ não é desdobrado, porque não existe momento quadrupolar espectroscópico em núcleos com $I=0, 1/2$. Por outro lado, o estado excitado com $I=3/2$ é desdobrado em dois subestados duplamente degenerados, $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$.

De (3.2.5), as energias de perturbação $E_Q(\pm m_I)$ para os subestados no caso de um GCE axialmente simétrico ($\eta = 0$) são [28]:

$$E_Q(\pm 3/2) = 3eQV_{zz}/12 \quad \text{para } I = 3/2, \quad m_I = \pm 3/2 \quad (3.1)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -3eQV_{zz}/12 \quad \text{para } I = 3/2, \quad m_I = \pm 1/2 \quad (3.2)$$

Das equações (3.1) e (3.37), podemos verificar que a magnitude da energia de perturbação, $|E_Q(\pm m_I)|$, é a mesma para ambos os subestados. Então, a diferença de energia ΔE_Q entre os dois subestados é:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = eQV_{zz}/2 \quad (3.2)$$

Em um experimento Mössbauer, na presença do desdobramento quadrupolar observam-se duas linhas de ressonância, dubleto como mostrado na Figura 3-7(b) [30]. A distância Δ entre as duas linhas de ressonância corresponde a diferença de energia ΔE_Q de (3.2.5).

3.2.6 A Interação Magnética Hiperfina

Considerando um núcleo atômico em um estado de energia E com $I > 0$, tendo um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$, interagindo com um campo magnético \vec{H} existente na região nuclear, ocorre a interação denominada de interação de dipolo magnético ou Efeito Zeeman, a qual pode ser descrita pelo Hamiltoniano [26]

$$\hat{H}_m = -\widehat{\vec{\mu}} \cdot \widehat{\vec{H}} = -g_N \beta_N \widehat{\vec{I}} \cdot \widehat{\vec{H}} \quad (3.2)$$

onde: g_N é o fator nuclear de Landé;

$\beta_N = e\hbar/2Mc$ (M: massa do núcleo) é o magneton nuclear.

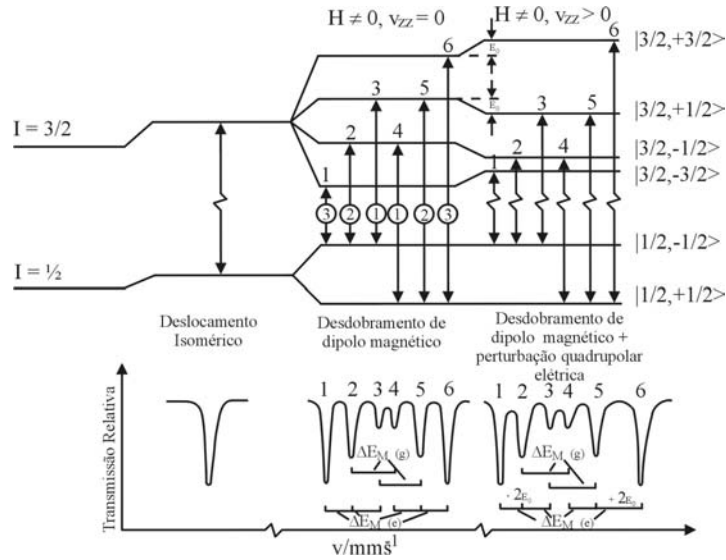


Figura 3-8: Desdobramento de dipolo magnético (efeito Zeeman nuclear) no ^{57}Fe sem ($H \neq 0, V_{zz} = 0$) e com perturbação quadrupolar elétrica ($H \neq 0, V_{zz} > 0$) e espectro Mössbauer resultante. Os centros de gravidade dos níveis nucleares são deslocados pela interação de monopolo elétrico, que está sempre presente.

Diagonalizando a matriz perturbação em primeira ordem, obtém-se os autovalores E_M para o operador \hat{H}_M , como sendo

$$E_M(m_I) = -\mu H m_I / I = -g_N \beta_N H m_I \quad (3.2)$$

O efeito Zeeman nuclear desdobra estados nucleares com números quânticos de spin I em $2I+1$ igualmente espaçados subestados não-degenerados $|I, m_I\rangle$. Cada nível de energia é, agora, caracterizado pelo sinal e a magnitude do número quântico de spin nuclear magnético m_I .

A Figura 3-8 mostra esquematicamente o efeito da interação de dipolo magnético no ^{57}Fe , onde o nível $I = 3/2$ é desdobrado em quatro subestados e o estado fundamental, com $I = 1/2$ em dois subestados. As transições gama permitidas entre os subníveis do

estado excitado e os subníveis do estado fundamental são dadas através das seguintes regras de seleção para transições de dipolo magnético: $\Delta I = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$. As seis possíveis transições para o ^{57}Fe são mostrados na Figura 3-8. Os números circulos referem-se às intensidades relativas (para orientação isotrópica do campo magnético com respeito à direção de propagação do raio- γ), que são determinados pelos quadrados dos coeficientes de Clebsch-Gordan [28].

Na prática, com uma fonte com linha de emissão única e uma substância magneticamente ordenada como absorvedor, observa-se um sexteto ressonante cujo centróide pode ser deslocado da velocidade zero pela interação de monopolo elétrico (deslocamento isomérico).

O desdobramento magnético nos permite determinar o campo magnético hiperfino atuando no núcleo. Existem várias fontes contribuindo para o campo magnético efetivo. As mais importantes são:

(i) O campo de contato de Fermi H^C , que vem de uma densidade líquida de elétrons-*s* *spin-up* ou *spin-down* no núcleo, como consequência da polarização de *spin* de camadas-*s* internas cheias por camadas externas cheias parcialmente *spin*-polarizadas.

(ii) A contribuição H^L , do movimento orbital dos elétrons de valência com o número quântico de momento orbital total L ;

(iii) Uma contribuição H^d , chamado de campo de *spin* dipolar, proveniente do *spin* do elétron do átomo considerado.

3.3 Interação Hiperfina Elétrica e Magnética Combinadas

O caso da interação hiperfina magnética nuclear pura ao lado da interação de monopolo elétrico, o qual está sempre presente devido a $\delta R/R$ não ser zero, é raramente encontrado em aplicações químicas do efeito Mössbauer. O ferro metálico é uma exceção. Um estado nuclear, frequentemente, é perturbado simultaneamente por todos os três tipos de interação hiperfina- monopolo elétrico, dipolo magnético e interação quadrupolar elétrica. Neste caso, o diagrama do nível nuclear pode ser construído por um tratamento de perturbação nos casos em que $E_M \ll E_Q$ ou $E_Q \ll E_M$. Assumindo que $E_Q \ll E_M$, onde a interação quadrupolar elétrica é considerada uma perturbação para a interação de dipolo magnético, nós encontramos por exemplo na Figura 3-8 que os subníveis $|3/2, \pm 3/2\rangle$ são desviados por uma quantidade $E_M(\pm m_I) = \Delta/2$ para altas energias e os subníveis $|3/2, \pm 1/2\rangle$ são desviados por E_Q para baixas energias, contanto que V_{zz} seja positivo. Os subníveis do estado excitado $I = 3/2$ da Figura 3-8 não são mais igualmente espaçados. Isto resulta em um espectro Mössbauer desdobrado magneticamente assimétrico como o apresentado na Figura 3-8 ($H \neq 0, V_{zz} > 0$). Como o subnível espaçado e conseqüentemente a assimetria do espectro estão diretamente correlacionados com o sinal de V_{zz} , pode-se determinar o sinal do GCE através (do espectro Mössbauer desviado magneticamente) de uma amostra policristalina [[26],[31], [30]].

Capítulo 4

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 Introdução:

Neste capítulo, descreveremos os procedimentos de preparação dos compósitos metal-cerâmica estudados no presente trabalho. Serão especificados as concentrações das amostras preparadas e os tratamentos posteriores, eventualmente realizados.

Trataremos, também, das técnicas de análise empregadas, que foram: Difratometria de Raios-X, a Magnetização e a Espectroscopia Mössbauer, esta última, a técnica mais extensivamente aplicada.

O espectrômetro Mössbauer utilizado será descrito com maior detalhe ao fim do capítulo.

4.2 Preparação de amostras:

Dois procedimentos foram empregados na preparação dos compósitos $Fe_X(Al_2O_3)_{100-X}$: forno a arco e moagem mecânica (*mechanical alloying*). Todas as amostras foram sintetizadas a partir de ferro e alumina em pó. O material utilizado tem as seguintes especificações:

Fe \Rightarrow da marca Aldrich Chemical Company, com pureza de 99.99%;

Al₂O₃ \Rightarrow das marcas:

A) Riedel-DeHaenag (Seelze-Hawnover) e Vetec, com pureza de 99.7%;

B) Chemical Aldrich Company, com pureza de 99.99%.

4.2.1 Fusão a arco

Neste processo, cerâmica e metal foram misturados em proporções pré-estabelecidas (i. e., x determinado) e o material resultante foi prensado de modo a obter-se pastilhas de 2 a 3 gramas (com 1 cm de diâmetro), aproximadamente. As amostras assim pastilhadas foram então fundidas, nas concentrações indicadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentrações das amostras fundidas em forno a arco, para as aluminas de diferentes purezas.

CONC. INICIAL (x) at. Fe	Al ₂ O ₃ (99.7%)	Al ₂ O ₃ (99.99%)
0.4	X	X
1	X	
2	X	X
3	X	
5	X	X
10	X	X
15	X	
20	X	X
40	X	
60	X	X

A fusão a arco é uma facilidade bastante comum em laboratórios de preparação de materiais metálicos. O forno utilizado neste trabalho está representado na Figura 4-1.

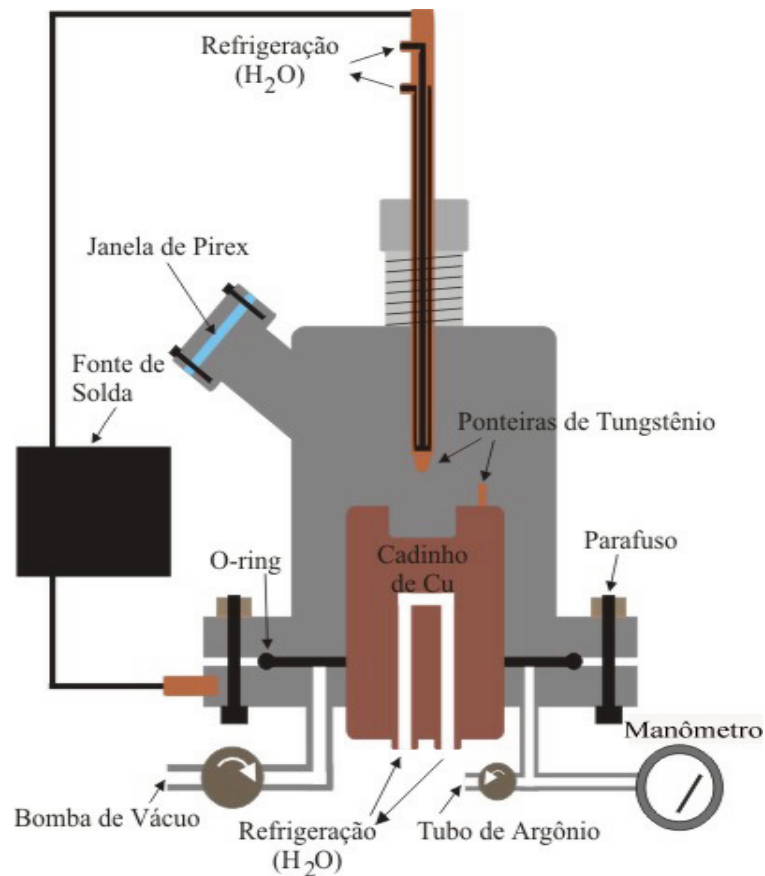


Figura 4-1: Esquema representativo de um forno a arco.

A fusão dá-se a partir de um arco voltagem, em atmosfera de argônio [com uma alta corrente ($i \sim 200A$)], proporcionada por uma fonte de solda, com onda retificada. Este arco voltagem é o responsável pela fusão da amostra. Parte do nosso sistema (ponteira e cadinho) é resfriada com fluxo de água.

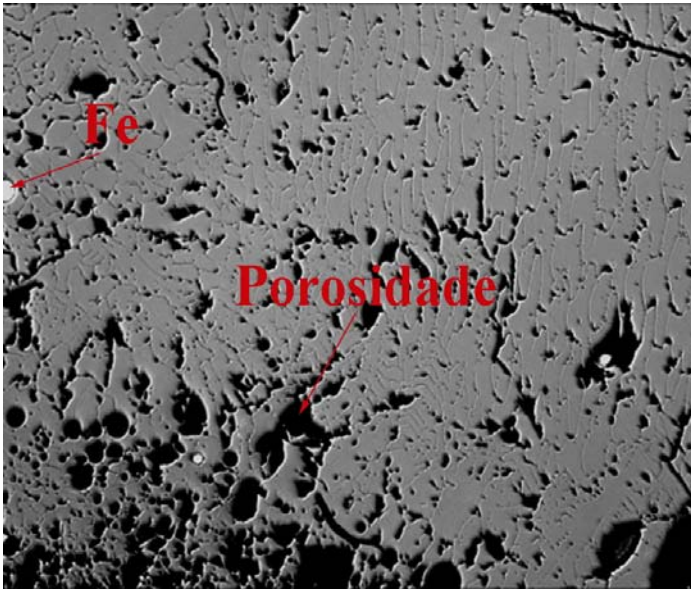
Para cada amostra foram feitas 3 refusões, visando a obtenção de um composto o mais homogêneo possível.

Depois de refundidas as amostras foram quebradas em pequenos pedaços, retirando-se delas com a ajuda de uma pinça, os precipitados de ferro distinguíveis a olho nu.

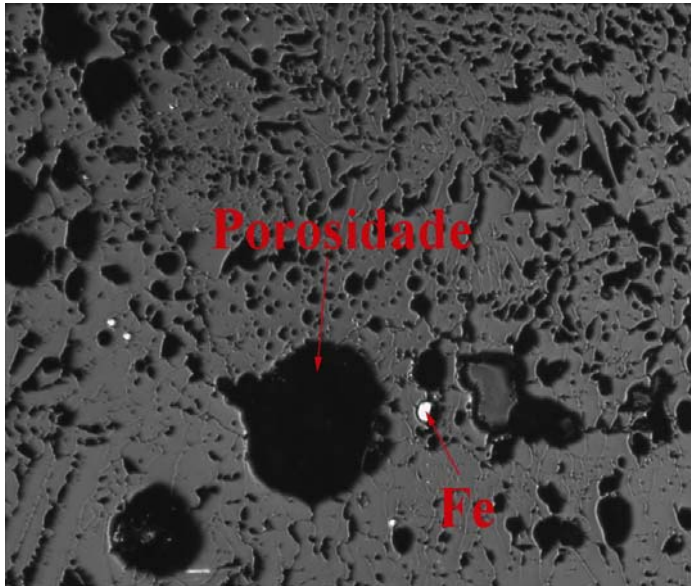
Após a separação dos mesmos, o material resultante foi pulverizado em um cadinho de ágata, e peneirado em malha de 270 mesh.

Com o intuito de investigar o efeito de uma atmosfera redutora sobre estes compostos, uma amostra foi selecionada (2% - pureza: 99.7%) e tratada termicamente a 1.200°C em atmosfera de hidrogênio.

Imagens obtidas em microscópio ótico (1000 X) de amostras fundidas em forno a arco.



Al_2O_3 (99.7 %)-98 % at. - Fe-2 % at.



Al_2O_3 (99.7 %)-80 % at. - Fe-20 % at.

4.3 Fusão mecânica

A “fusão mecânica” (*mechanical alloying*) é definida como o processo de composição de um material produzida em um equipamento conhecido como moinho de bolas (*ball miller*). Normalmente, a ligação é induzida por colisões de alta energia entre os pós constituintes e esferas super duras resultando na produção de ligas ou compostos em pó com microestruturas finamente controladas.

Primeiramente desenvolvida por Benjamin e colaboradores para a Companhia Internacional de Níquel em 1960 [32], seu objetivo era a produção de óxidos complexos. As suas aplicações comerciais centraram-se no desenvolvimento de super-ligas a

base de níquel, ligas a base de ferro, ligas de alumínio e superfícies para ligas a alta temperatura[[33], [34], [35], [36]].

Na verdade, os materiais preparados por moagem mecânica têm sido as principais componentes do processo cerâmico e das indústrias de metalurgia do pó. Os objetivos da moagem incluem, ainda, a redução do tamanho e mudanças na forma das partículas. Entretanto, o processo de moagem de alta energia pode, ainda, resultar na fusão em estado sólido, isto é, a “fusão mecânica”.

Os equipamentos de moagem mecânica (*ball miller*) podem alterar até mesmo a temperatura do material conforme o tempo de execução e a velocidade às paredes empregadas. Isto é, a velocidade rotacional em que a força centrífuga das bolas é aplicada às paredes da câmara.



Figura 4-2: Moinho de bolas

A “fusão mecânica” é um dos métodos que permitem a produção de misturas homogêneas de uma ou mais fases imissíveis.

No presente trabalho utilizamos um moinho de bolas da marca SPEX (Certi Prep 8.000 mixer/mill).

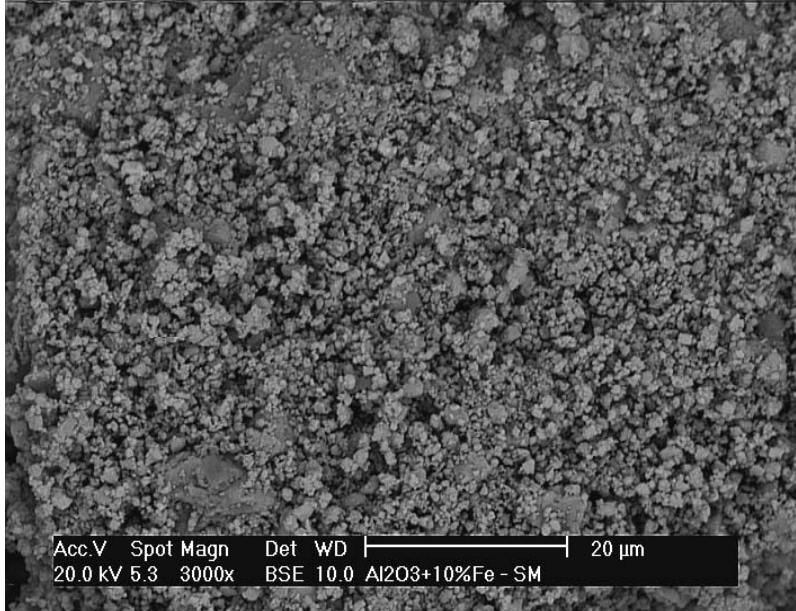
Os materiais utilizados na preparação destas amostras (i. e., alumina e ferro) foram os mesmos citados anteriormente, na fusão em forno a arco.

Para a preparação destes compósitos, cerâmica e metal foram, como antes, pesados em conformidade com as concentrações constantes da Tabela 4.2. Após a pesagem dos pós, os materiais foram colocados dentro do copo (*container*) do *miller*, com 1 esfera de vídia, em uma razão massa da bola massa da amostra igual a 3. O copo foi selado em atmosfera de argônio para prevenir uma eventual oxidação do ferro. Finalmente, foi posto a moer por períodos de tempo de moagem pré-estabelecidos, conforme indicado na Tabela 4.2.

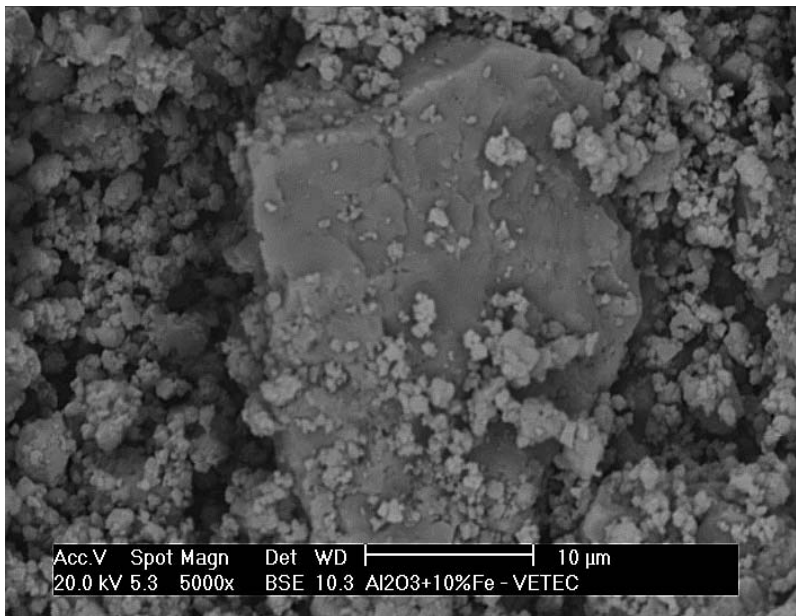
Tabela 4.2: Concentrações das amostras preparadas no moinho de bolas e tempos de moagem.

Conc.Inicial (x) at. Fe	$Al_2O_3(99.7\%)$	$Al_2O_3(99.99\%)$	1h	3h	6h	12h	24h	72h
0.4		X					X	
2	X		X					
	X			X				
		X					X	
20	X				X			
10		X			X			
		X					X	
		X						X
	X						X	
60	X		X					
		X					X	

Imagens obtidas por MEV (elétrons retroespalhados) de amostras preparadas no moinho de bolas.



Al_2O_3 (99.99 %)-90 % at. - Fe-10 % at. (24 horas).



Al_2O_3 (99.7 %)-90 % at. - Fe-10 % at. (24 horas).

4.4 Técnicas de análise

4.4.1 Difratometria de Raios-X:

Medidas de difração de raios-x foram feitas para se confirmar a homogeneidade das amostras preparadas.

As medidas foram realizadas utilizando-se um difratômetro automatizado Philips, modelo PW 3710, trabalhando na geometria convencional ($\theta - 2\theta$). As medidas foram feitas em temperatura ambiente (27 °C).

A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre ($\lambda_1 = 1.54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$). A análise dos difratogramas obtidos foi feita a partir de fichas do arquivo JCPDS.

4.4.2 Magnetização:

Para a realização destas medidas, cujo os resultados preliminares são apresentados no Apêndice A, foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante (VMS) operado a temperatura ambiente constante. Este é um instrumento muito sensível para medidas de momentos magnéticos, e o princípio de funcionamento é baseado na detecção da força eletromotriz (fem) produzida pela variação do fluxo magnético em uma bobina (Figura 4-3). A amostra é colocada na parte terminal de uma barra não magnética fixada ao transdutor, responsável pelo movimento vibratório harmônico dentro de um campo magnético externo constante H. Duas bobinas são colocadas em série, de cada lado da amostra, para compensar o fluxo magnético induzido pelo deslocamento da amostra paralelo ao campo magnético externo.

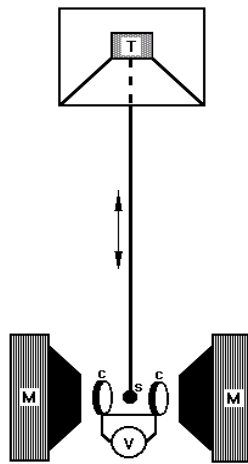


Figura 4-3: Representação do magnetômetro de amostra vibrante usado nas medidas de magnetização. (T) representa o vibrador, (M) é o ímã, (c) são as bobinas e (s) é a amostra.

4.4.3 Espectroscopia Mössbauer:

O equipamento (espectrômetro) utilizado para a obtenção dos espectros Mössbauer está esquematicamente representado na Figura 4-4.

O espectrômetro empregado operou na geometria de transmissão em temperatura ambiente ($\sim 300\text{K}$), com uma fonte movimentada por uma onda triangular de velocidade.

A fonte radioativa utilizada é de ^{57}Co em uma matriz de Rh, fabricado, por Ritverc GmbH-V. G. Khlopin Radium Institute - Rússia. O ^{57}Co tem um esquema de desintegração conforme apresentado na Figura 4-5 e a transição utilizada na observação do Efeito Mössbauer foi de 14.4 keV. A matriz de Rh é utilizada devido à simetria cúbica de sua rede cristalina e, ainda, por não apresentar desdobramento magnético permitindo a emissão de um singleto para as emissões das energias características desta desintegração.

Com a finalidade de modular a energia da fonte, esta foi acoplada a um transdutor de velocidade da marca Halder Elektronik GmbH - modelo MA 250. A onda de velocidade

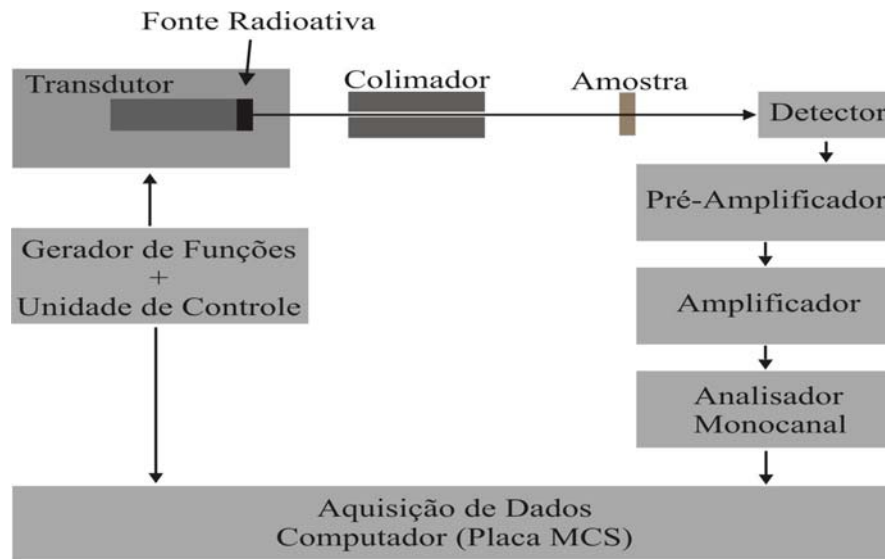


Figura 4-4: Esquema de um Espectômetro Mössbauer.

do transdutor utilizada foi a triangular, fornecida por um gerador de onda acoplada a um controlador de transdutor (Halder - Modelo MR 351). O módulo conjugado (gerador de onda + controlador) proporciona à fonte radioativa uma velocidade que varia linearmente entre os extremos $-V_{máx.}$ a $+V_{máx.}$, a cada meio ciclo. O movimento de varredura da velocidade executado pela fonte, é repetido um número de vezes suficiente de modo a oferecer uma boa estatística no número de contagens.

Na detecção da radiação transmitida, foi utilizado um detector tipo contador proporcional (Halder - Modelo 454X). A radiação transmitida (fótons) gera pulsos no detector, os quais passam então pelo pré-amplificador (Halder - Modelo PcP5) e, na sequência, pelo amplificador (Halder - Modelo 575A). As contagens (pulsos) são armazenados num analisador multicanal, (Placa ORTEC - EG&G - Modelo MCS-Plus). Durante o tempo de medida, o multicanal opera em modo MCS (*multichannel scaler*) e armazena em cada canal um número de contagens igual ao número de raios- γ transmitidos através

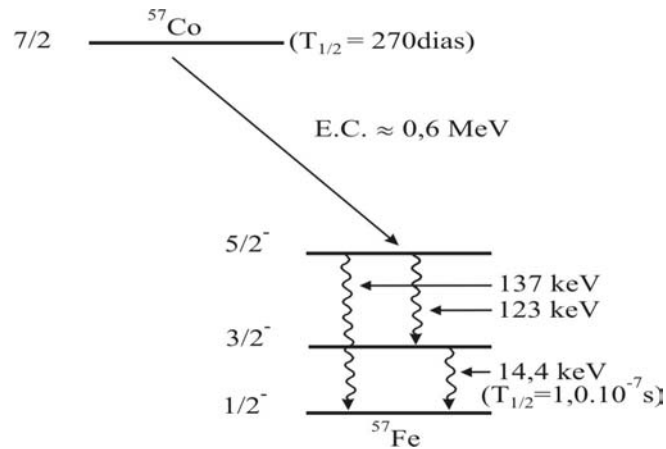


Figura 4-5: Esquema de desintegração do ^{57}Co .

do absorvente enquanto a fonte permanece em um determinado intervalo de velocidade.

O analisador monocanal (EG&G - ORTEC - Modelo 550A) seleciona um intervalo específico de energia para aquisição das contagens, fazendo com que a maioria das contagens seja proveniente da emissão 14,4KeV. Para as medidas realizadas em baixa temperatura (7°C) utilizou-se um criostato tipo “dedo frio”, com janelas de berílio.

O programa empregado no tratamento numérico dos dados foi o código comercial NORMOS (versão 1985). É um programa de aplicação orientado para a espectroscopia Mössbauer, executado em ambiente DOS, e que, para efeitos de ajuste, utiliza-se do critério dos mínimos quadrados. Com o NORMOS é possível isolar e plotar individualmente os subespectros respectivos à cada sítio e que, somados, geram o espectro resultante.

A maioria das medidas foi feita no intervalo de velocidades de $-3.5\text{mm/s} + 3.5\text{mm/s}$ de forma a melhor definir a parte central dos espectros. Assim, em muitos dos gráficos, as linhas externas do $\alpha - \text{Fe}$ (1 e 6) não aparecem nos espectros aqui apresentados.

Capítulo 5

RESULTADOS

5.1 Introdução

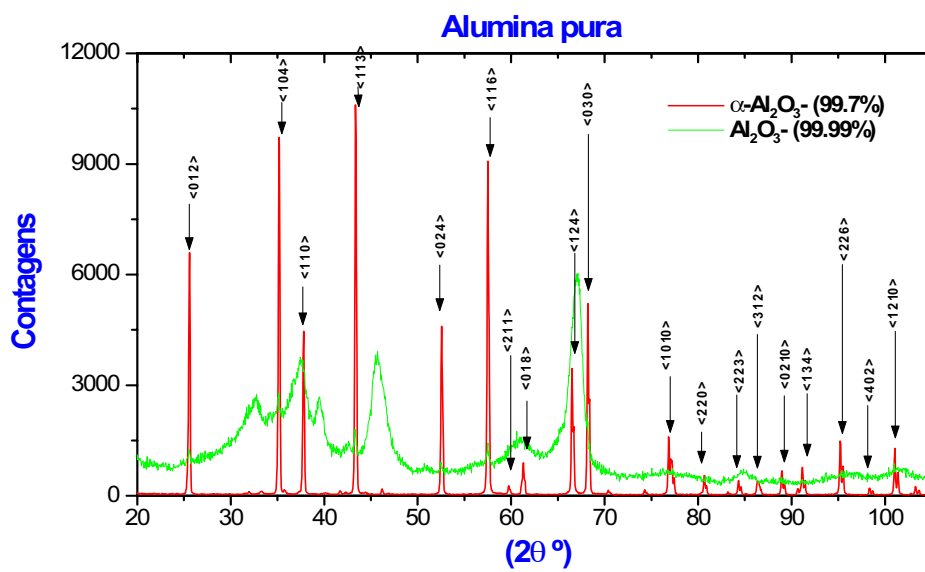
Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos no presente trabalho. Em primeiro lugar, por constituir uma caracterização preliminar com potencial de revelar as possíveis fases formadas nos compósitos preparados, apresentaremos os difratogramas de raios-X. Na seqüência, mostraremos os resultados de Espectroscopia Mössbauer. Espectros e tabelas estarão organizados e agrupados por método de preparação das amostras.

5.2 Difractometria de raios-X

Nas Figuras 5.2 e 5.3 podem ser vistos difratogramas de raios-X de amostras fundidas no forno a arco e no moinho de bolas, respectivamente. Estas medidas foram obtidas à temperatura ambiente, como a maioria das análises que a seguir serão expostas.

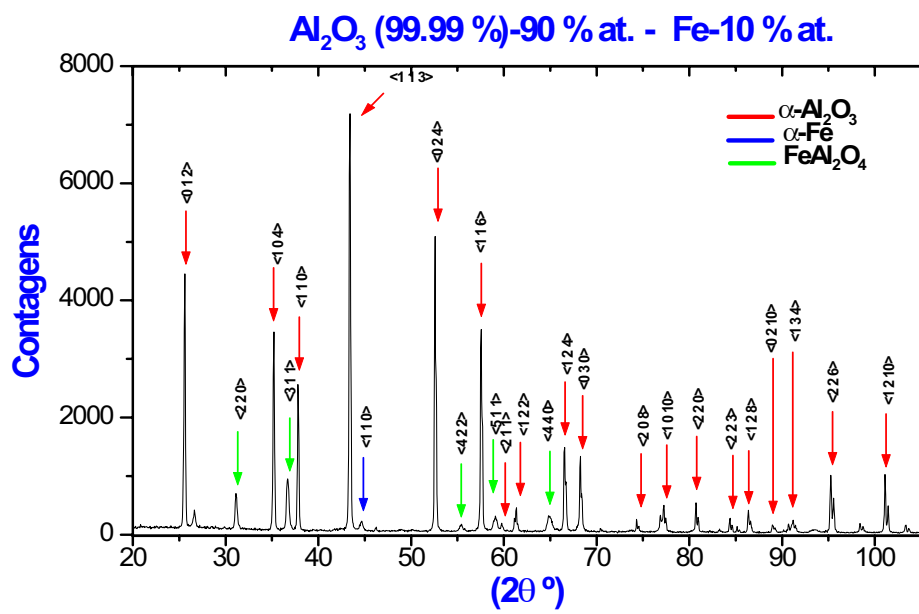
Considerando o conjunto dos resultados de difratometria de raios-X, foram identificados, seguindo o arquivo do J.C.P.D.S. (1995), tão somente, as fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha nº 10-0173), $\alpha\text{-Fe}$ (ficha nº 06-0696), FeAl_2O_4 (hercinita) (ficha nº 34-0192). No entanto,

em alguns espectros, devido à pequena intensidade relativa, não foram individualizados picos das fases do ferro metálico e da hercinita. Os planos de reflexão destas estruturas estão identificados na figura, com os respectivos índices de Miller.



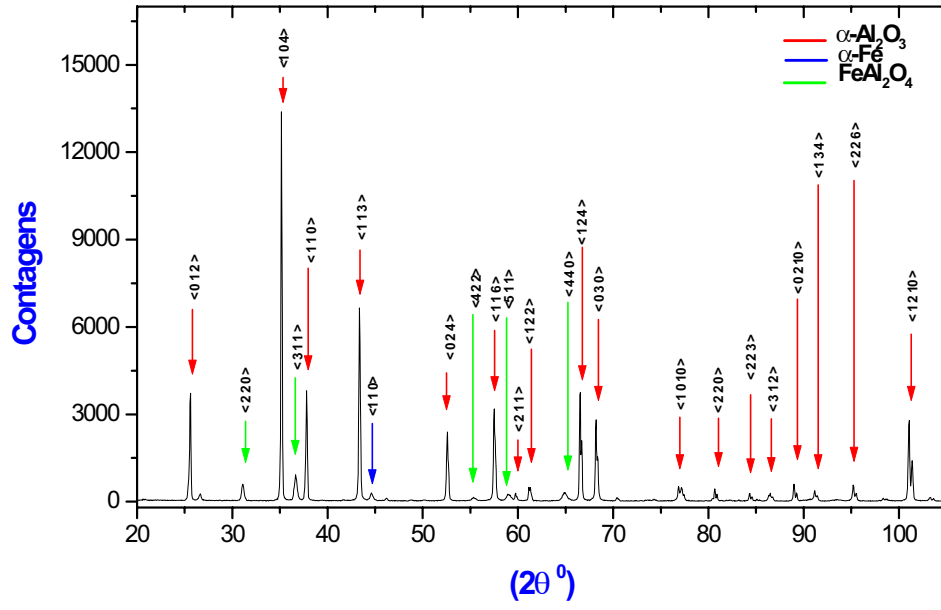
(a)

Figura 5-1: Difratomogramas das aluminas puras, sem mistura ou tratamento prévio:(a).



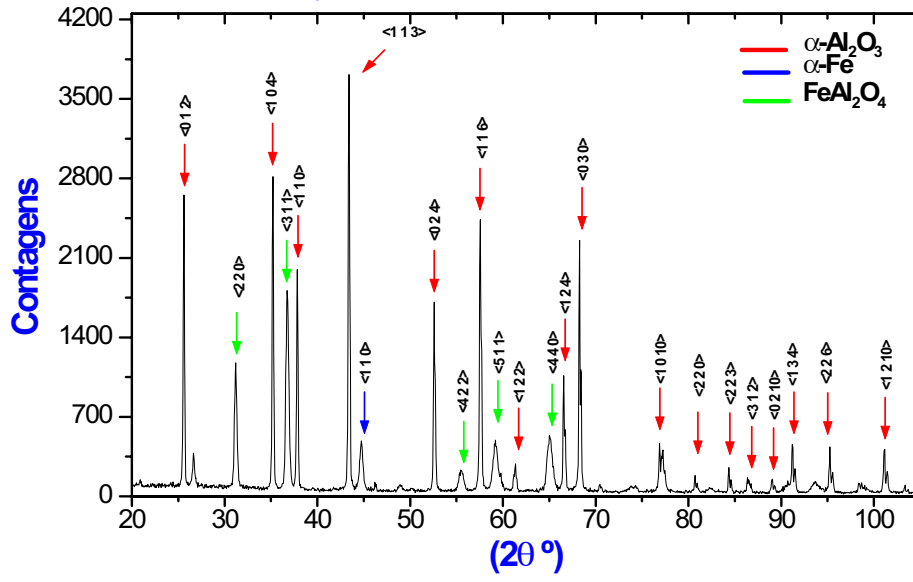
(a)

Al_2O_3 (99.99%) - 80 % at. - Fe-20 % at.

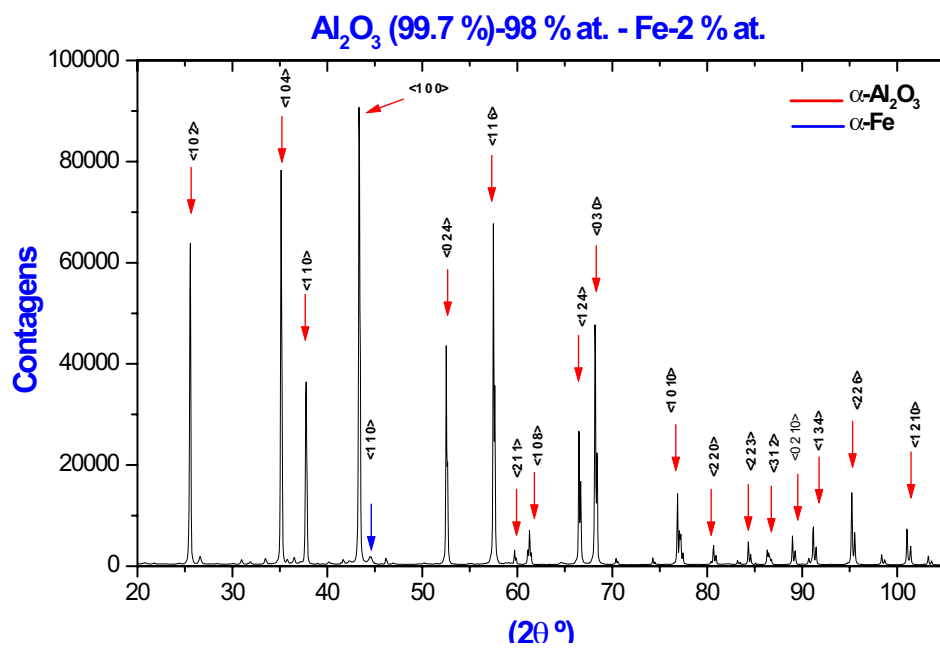


(b)

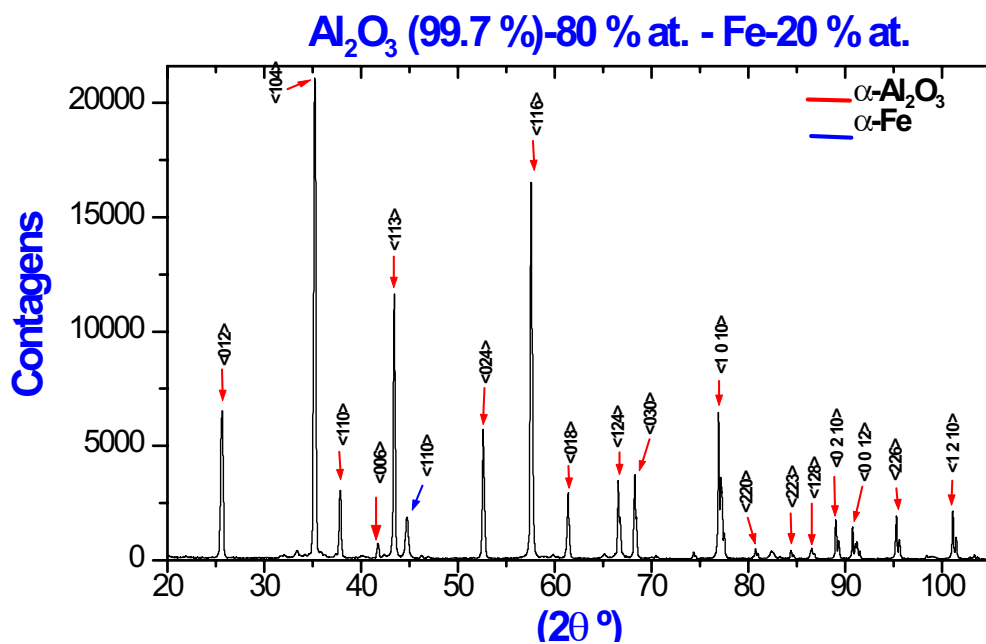
Al_2O_3 (99.99 %) - 40 % at. - Fe - 60 % at.



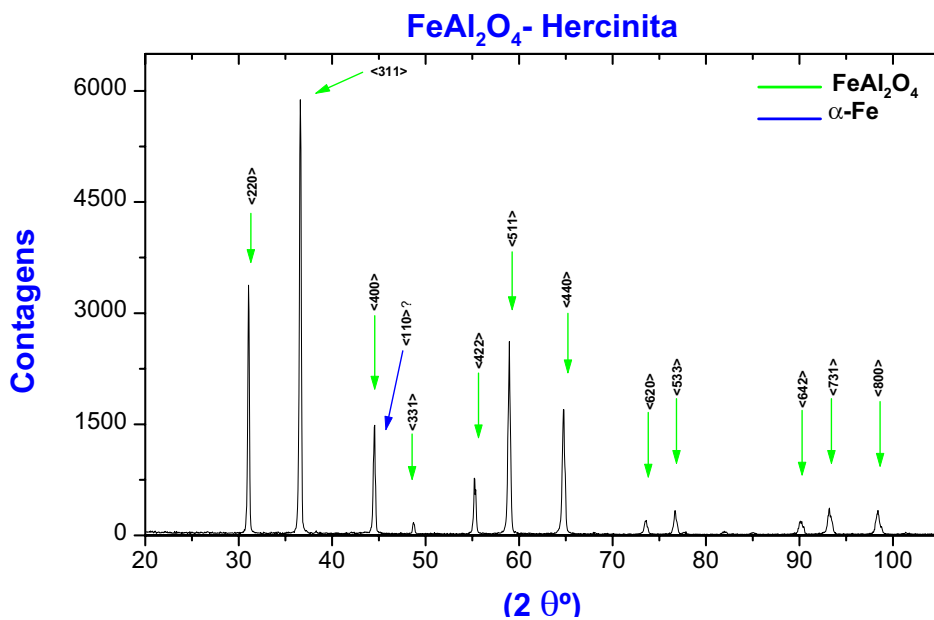
(c)



(d)

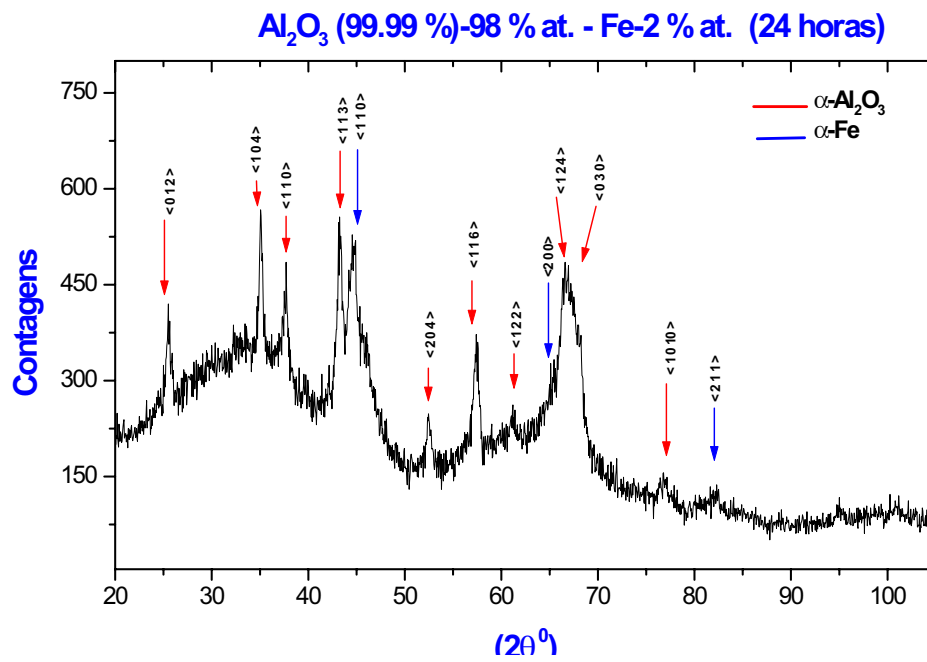


(e)

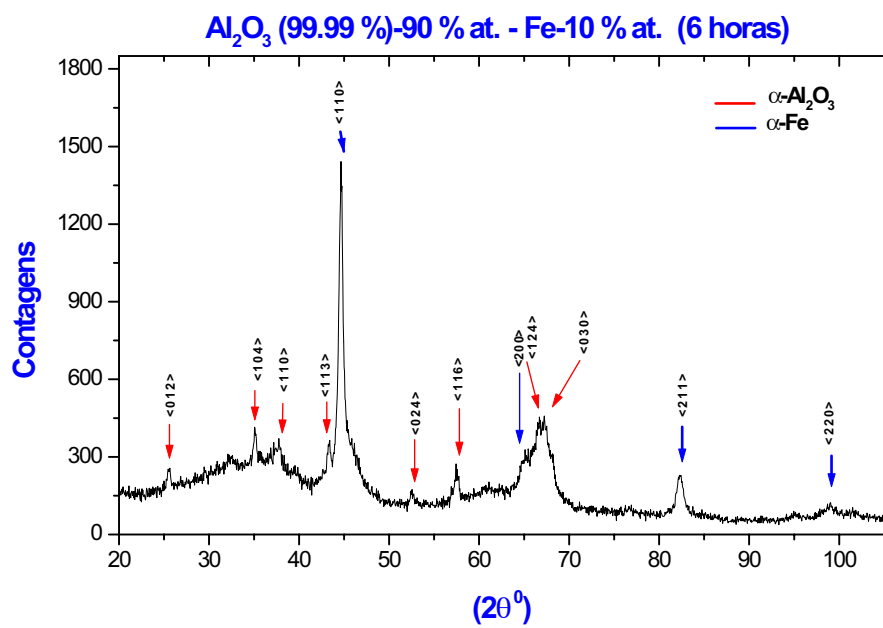


(f)

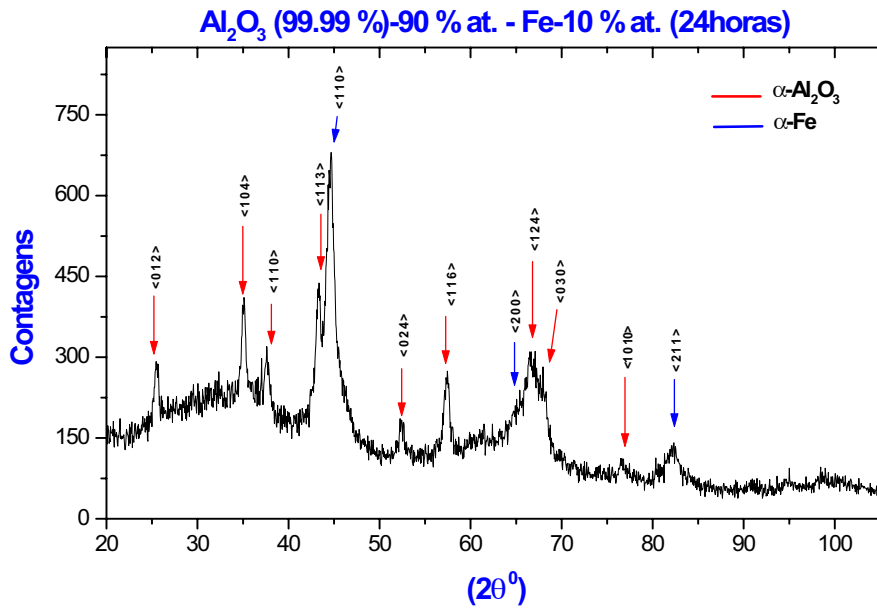
Figura 5-2: Difratomogramas das amostras fundidas em forno a arco: (a), (b), (c), (d), (e) e (f).



(a)

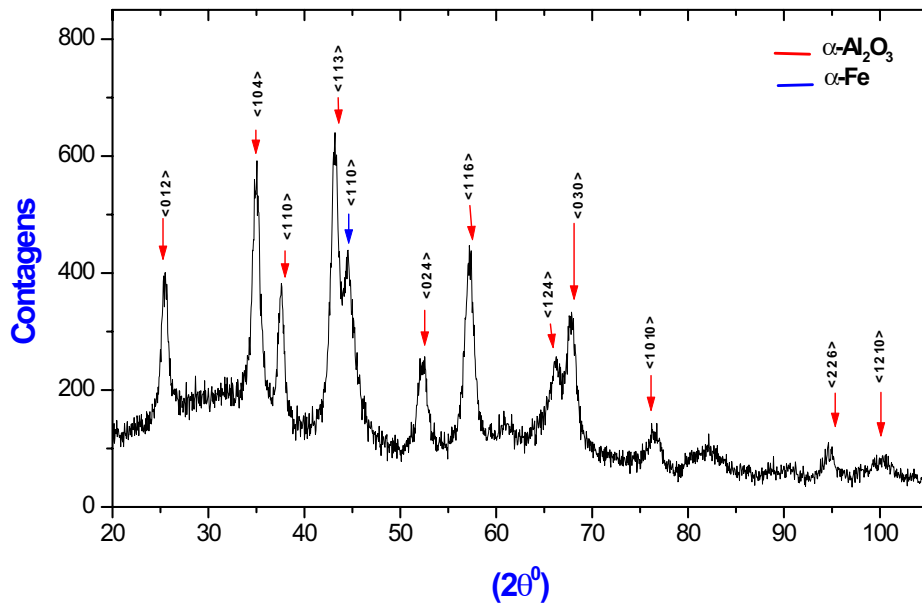


(b)

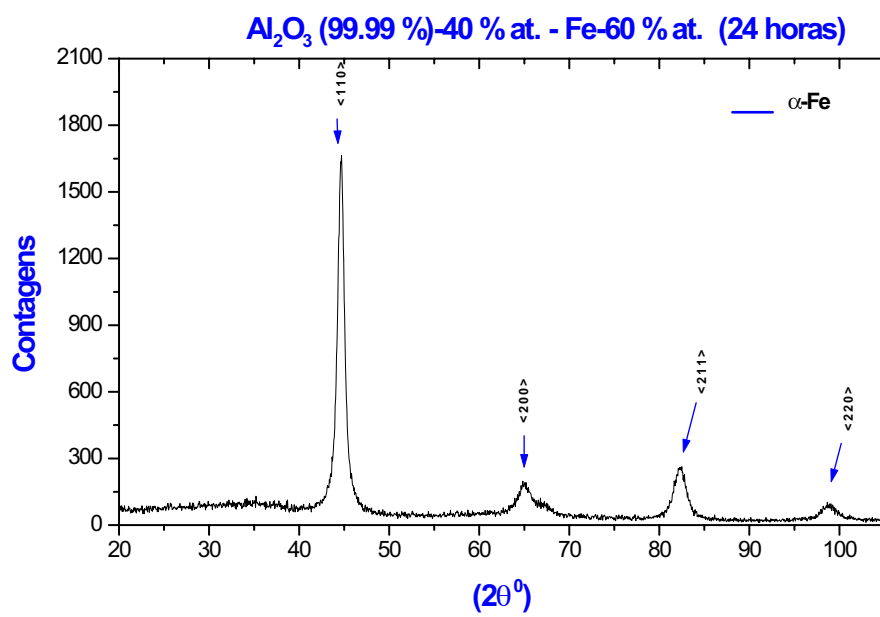


(c)

Al₂O₃ (99.99 %) - 90 % at. - Fe-10 % at. (72 horas)



(d)



(e)

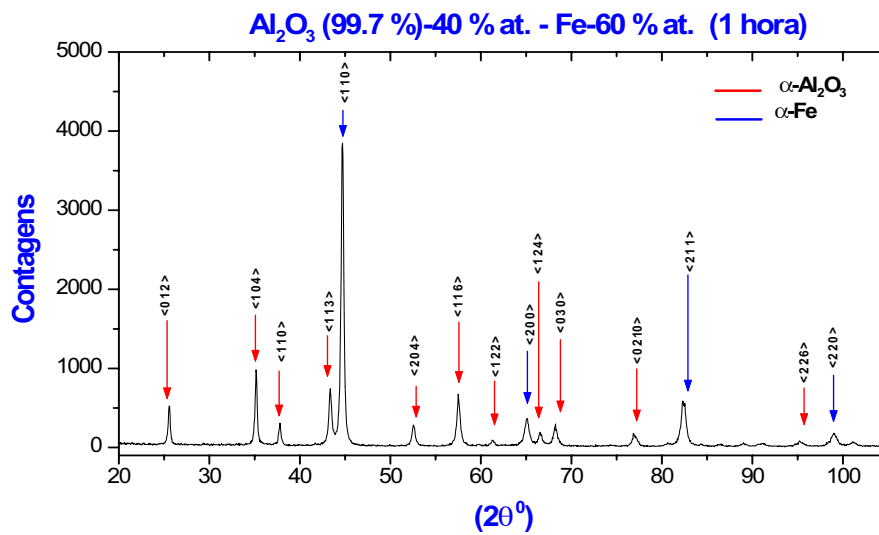
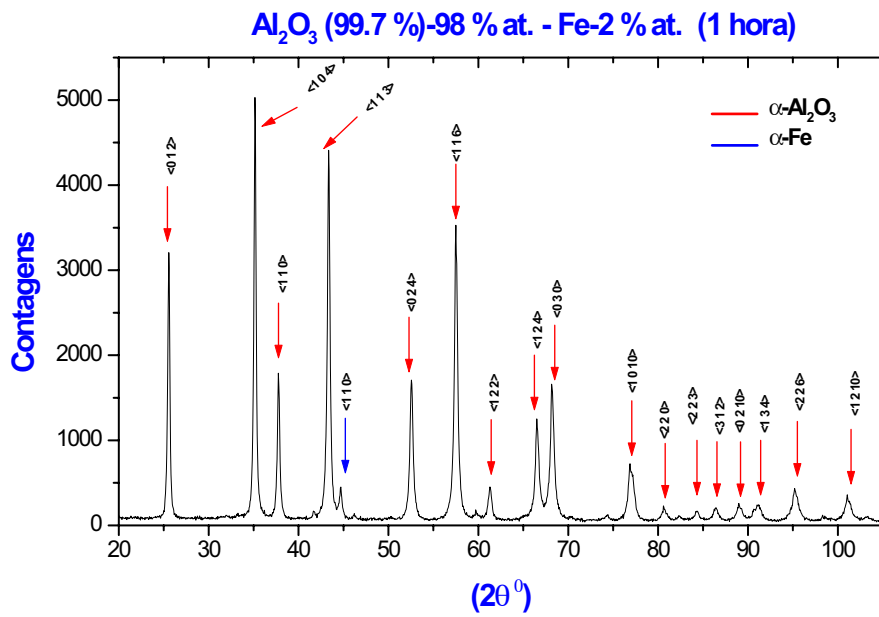


Figura 5-3: Difratogramas das amostras preparadas no moinho de bolas: (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g).

5.3 Espectroscopia Mössbauer

Nesta seção, apresentamos os resultados de Espectroscopia Mössbauer das amostras preparadas em forno a arco, como-fundidas e tratada termicamente. Apresentamos, também, os espectros das amostras preparadas no moinho de bolas. Todas as amostras foram medidas à temperatura ambiente, em adição, as amostras fundidas (Al_2O_3 (99.7 %) + 20 % at. Fe) e (Al_2O_3 (99.7 %) + 60 % at. Fe) foram, igualmente, medidas a 7 °C.

Metodologia dos ajustes

Com base nos resultados de difratometria de raios-X, nas considerações feitas no Cap. 2, respectivas às investigações prévias no sistema $Fe - Al_2O_3$ e nos indicativos fornecidos pelos próprios espectros, foram assumidas as seguintes contribuições subespectrais nos ajustes:

1) *Amostras fundidas a arco*: $\alpha - Fe$ magnético (1 sexteto) + (1 singleto) + 1 distribuição quadrupolar respectiva à hercinita;

Aqui, faz-se necessário apontar que foram feitas várias tentativas de ajuste para a contribuição da hercinita presente nos compósitos. Considerou-se a presença de um, dois e até quatro dubletos (além dos singleto e sexteto do $\alpha - Fe$). A primeira opção resultou em um χ^2 relativamente alto, além de uma largura de linha irrealisticamente grande ($\sim 0.8\text{mm/s}$). Com a terceira opção, assumindo o procedimento de Larsson, não foi possível obter-se convergência nos ajustes, com o programa gerando uma configuração inconsistente para os parâmetros. Na verdade, a única situação onde uma distribuição

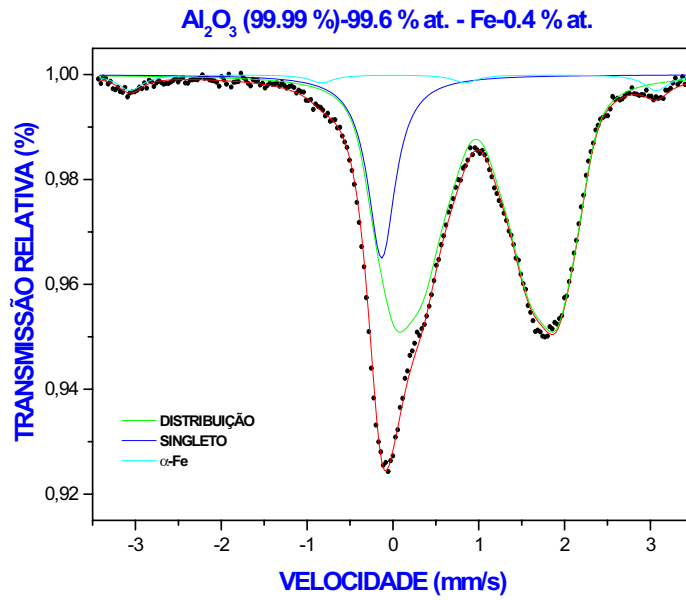
discreta de dubletos deu resultado positivo foi aquela de dois dubletos. Todavia, em todos os espectros aonde foram impostos, ambos os dubletos resultaram num deslocamento isomérico praticamente idêntico e, mais uma vez, com largura de linha grande (~ 0.6 mm/s). Optamos assim, preferencialmente, por uma quarta via: a de uma distribuição histogrâmica no desdobramento quadrupolar, para a contribuição da hercinita. Esta opção baseia-se no exame de que, a fusão a arco deve produzir um espinélio com alto grau de inversão catiônica. Assim, o número de vizinhanças para o ferro presente no óxido é muito variado. Para averiguar a razoabilidade desta metodologia de ajuste, é que preparamos e medimos um padrão de hercinita, isto é, um óxido com quantidades estequiométricas de ferro, alumínio e oxigênio na proporção 1:2:4. O espectro desta amostra, pode-se ver adiante, revelou igualmente a existência de uma distribuição quadrupolar, com um só deslocamento isomérico. Foi fixado, então, para a distribuição histogrâmica a largura de linha $\Gamma_d = 0,27\text{mm/s}$, o $\Delta QS = 0,1\text{mm/s}$ e um parâmetro de suavização (*smooth factor*) $\Gamma_s = 0.5$.

O espectro da amostra tratada em atmosfera de hidrogênio foi ajustado considerando-se um singleto, e uma distribuição (histograma) de campo magnético, B_{hf} , cujo valor mais provável (~ 330 kOe) corresponde ao α -ferro ordenado.

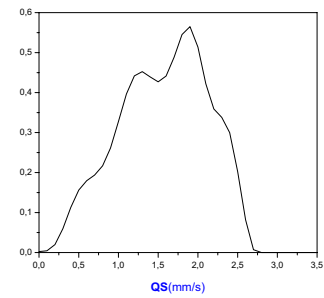
2) *Amostras preparadas no moinho de bolas: $\alpha - Fe$ ordenado (distribuição de campo magnético hiperfino) + (1 singleto) + (2 dubletos) que correspondem à hercinita.* Este procedimento foi escolhido face às dificuldades de convergência do programa de ajuste empregado (NORMOS), ao trabalhar-se com duas distribuições, uma para o campo magnético (da fase magneticamente ordenada $\alpha - Fe$ e, outra, para o desdobramento quadrupolar (fase $FeAl_2O_4$).

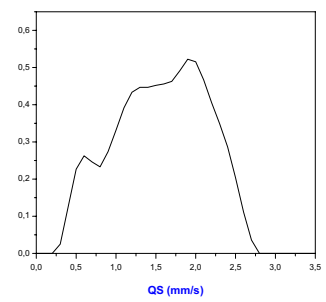
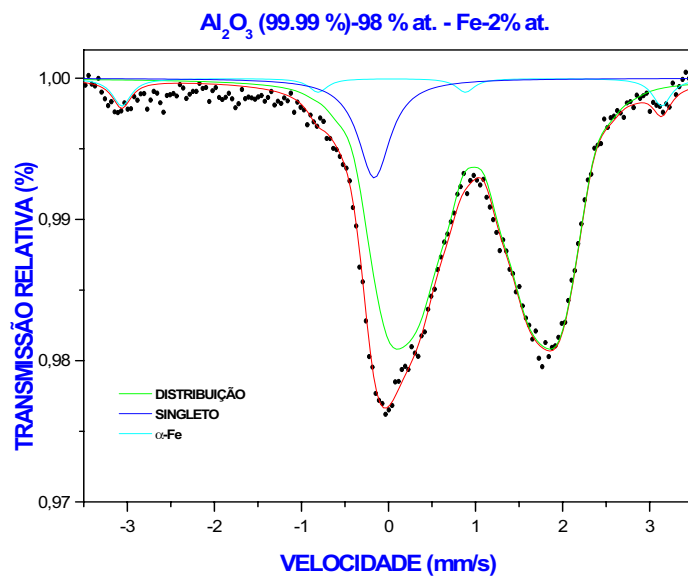
Em todas as figuras, são mostrados os subespectros integrantes do espectro total,

como resultado dos ajustes realizados. Os deslocamentos isoméricos nos eixos e tabelas estão indicados com relação ao $\alpha - Fe$.

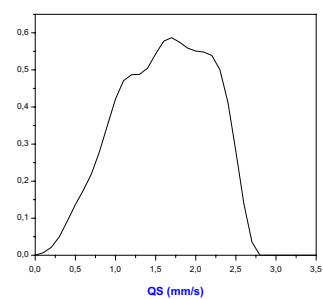
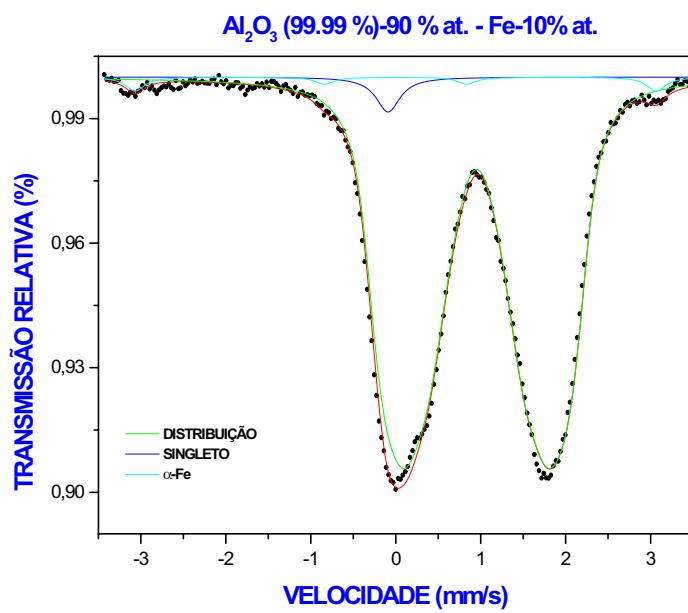


(a)

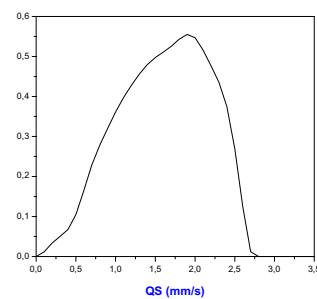
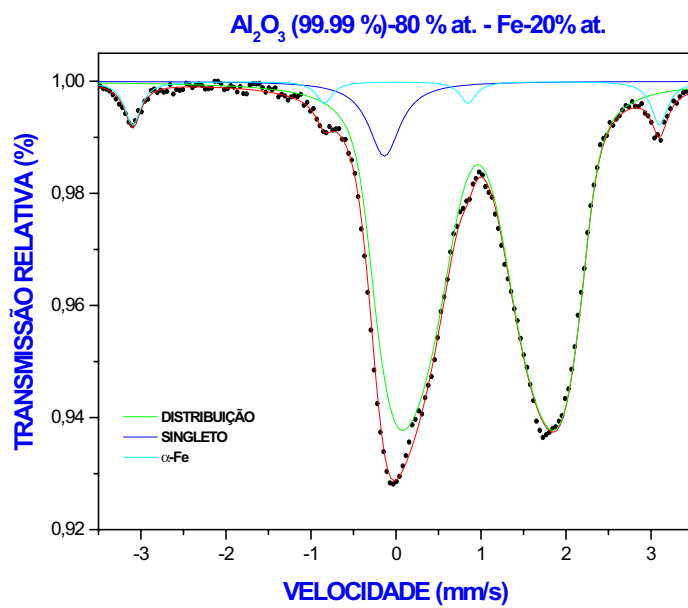




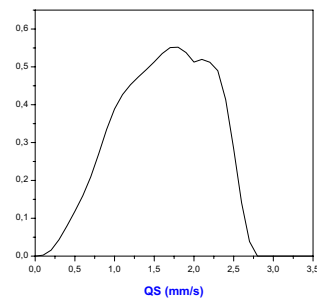
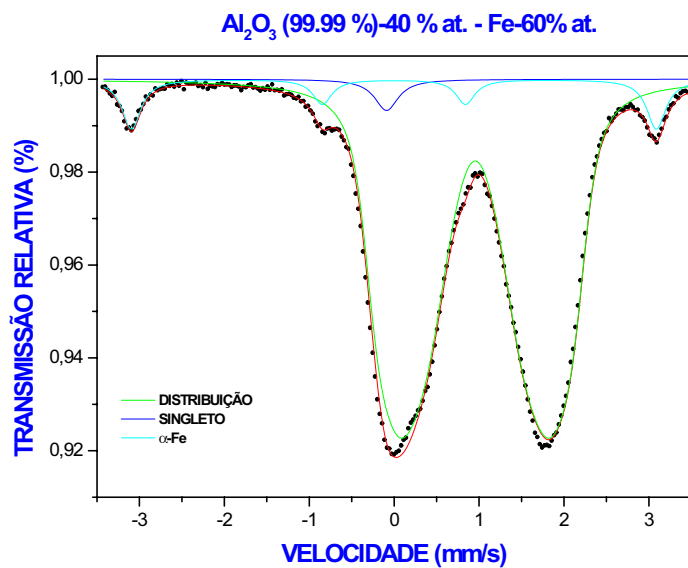
(b)



(c)

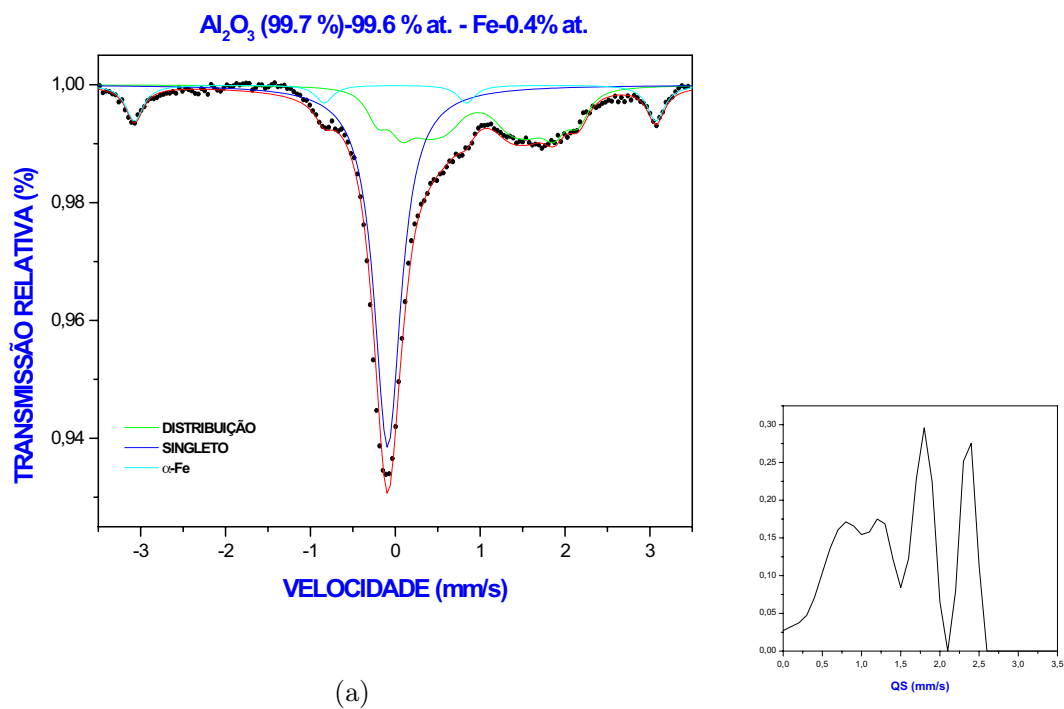


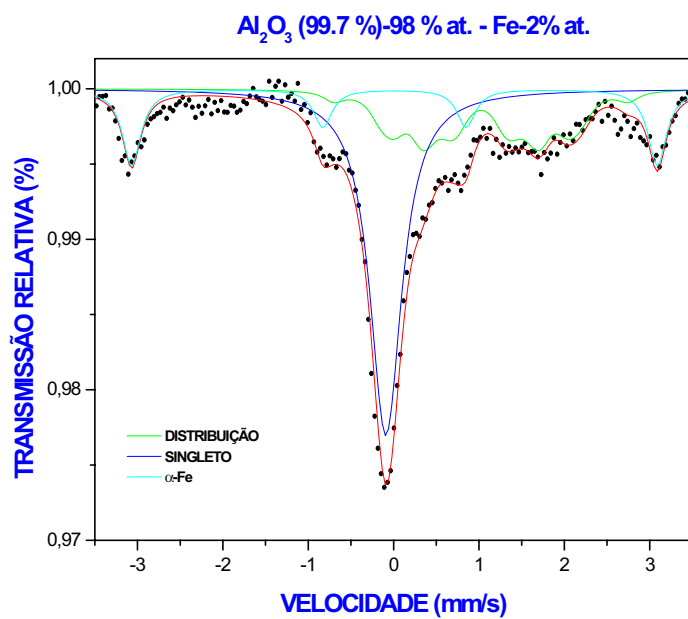
(d)



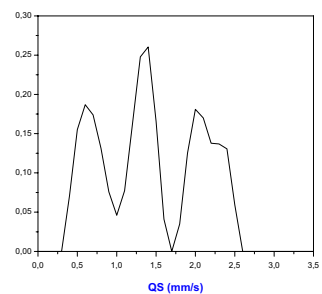
(e)

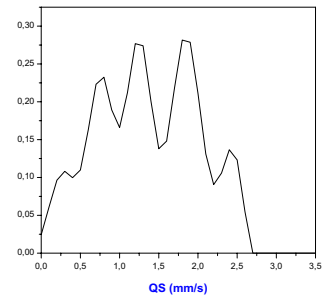
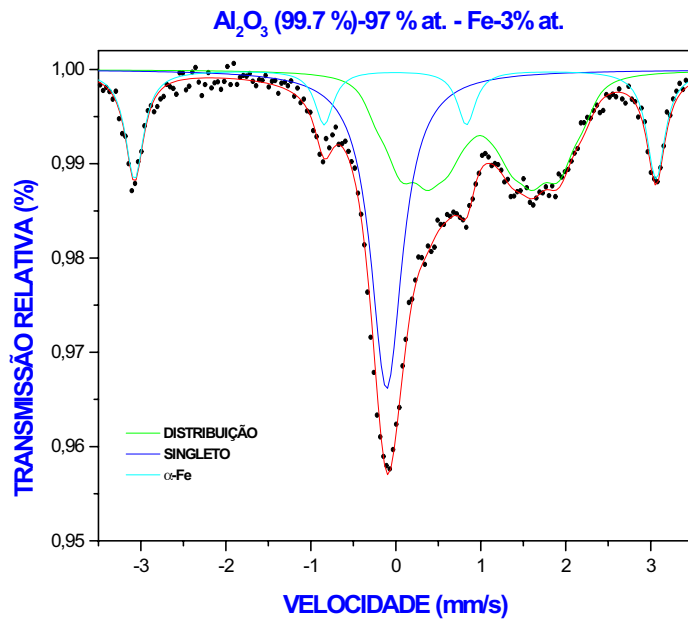
Figura 5-4: Amostras fundidas em forno a arco (Al_2O_3 - 99.99 % de pureza):(a), (b), (c), (d) e (e).



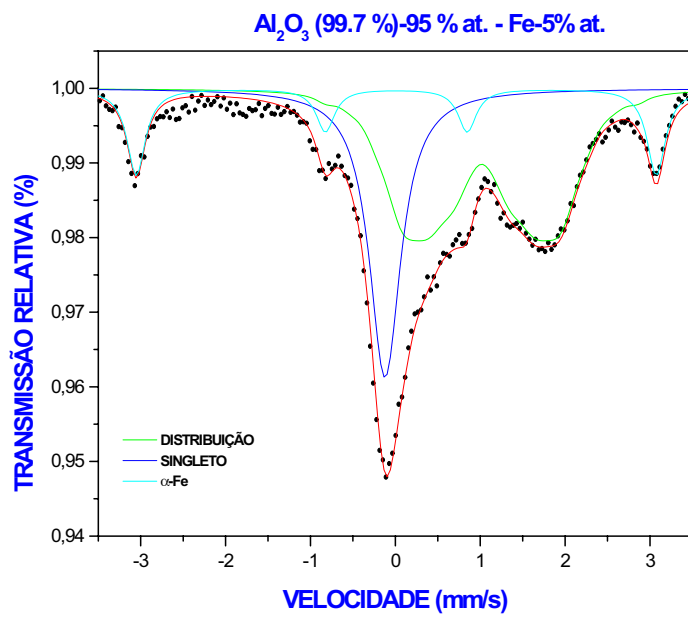


(b)

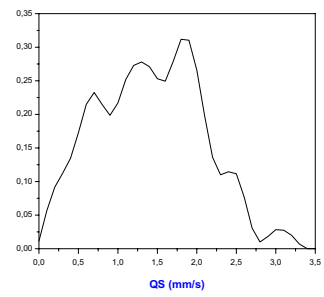


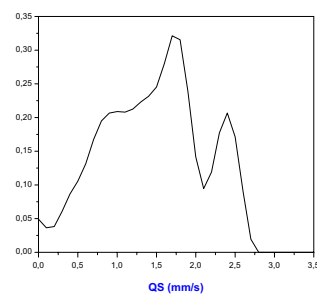
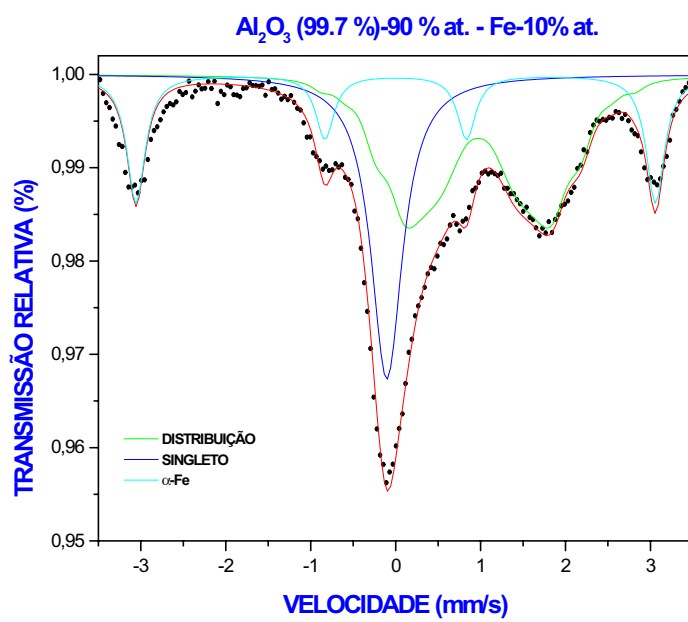


(c)

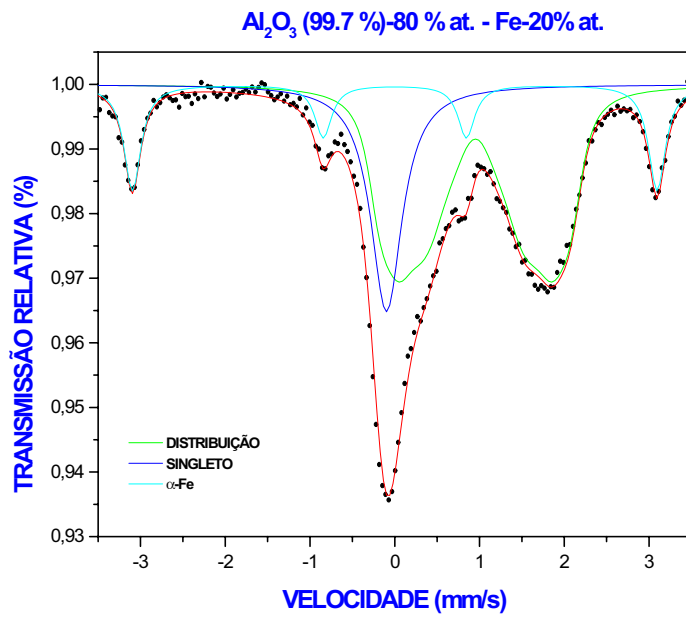


(d)

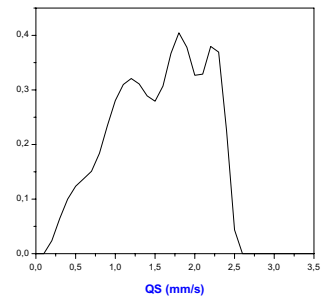




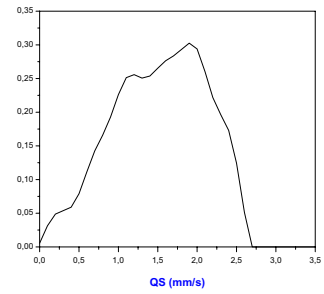
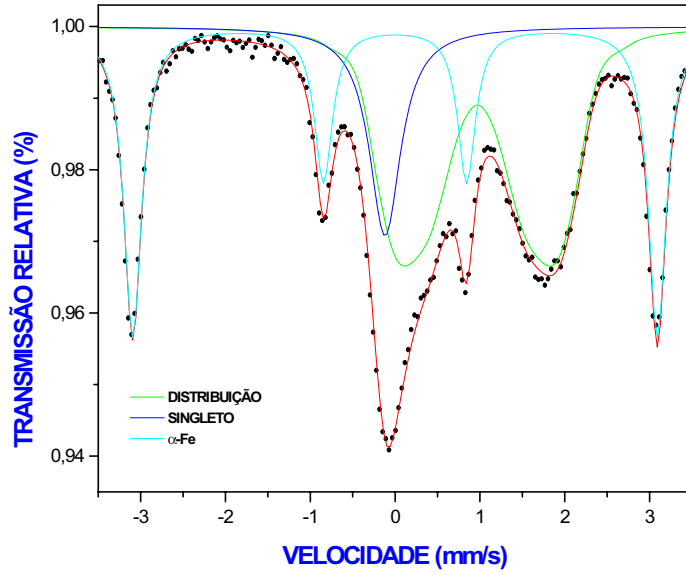
(e)



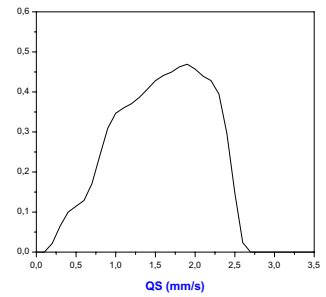
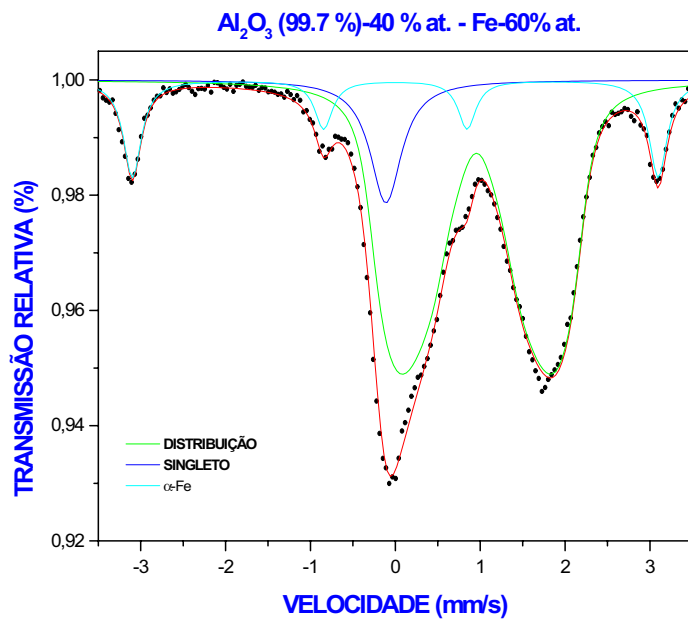
(f)



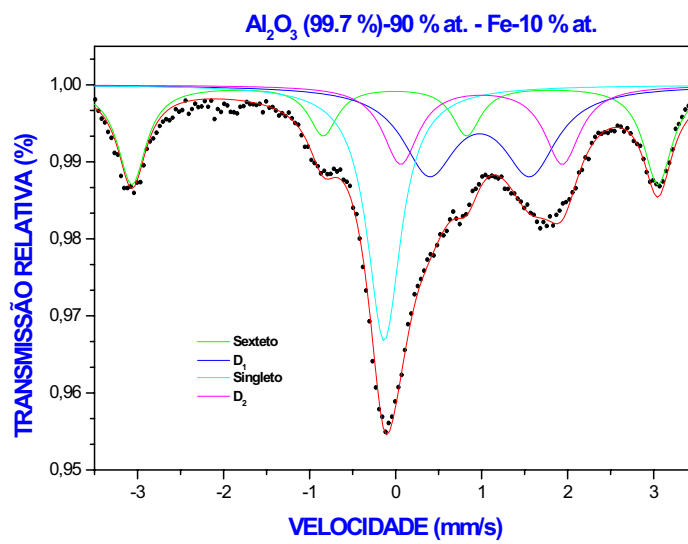
Al_2O_3 (99.7%) - 60 % at. - Fe-40 % at.



(g)



(h)



(i)

Ajustado com 2 dubletos

Figura 5-5: Amostras fundidas em forno a arco (Al_2O_3 - 99.7% de pureza):(a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h) e (i).

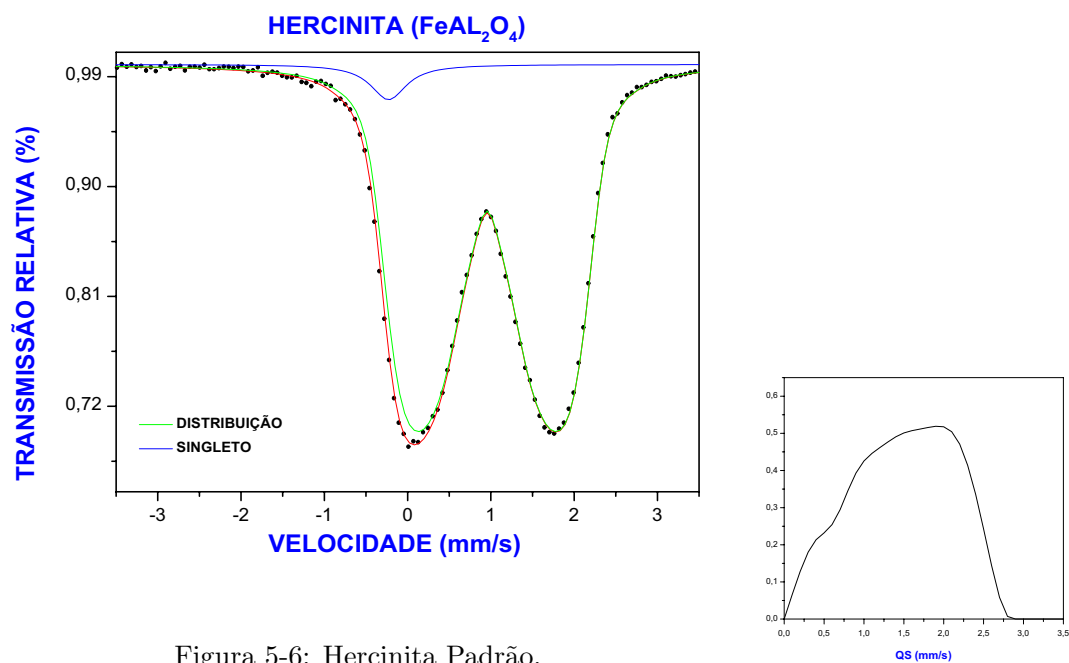


Figura 5-6: Hercinita Padrão.

Tabela 5.1: Parâmetros Mössbauer hiperfinos das amostras fundidas em forno a arco.

Concentração Nominal Inicial de α -Fe (x)	Al_2O_3 (Pureza %)	Sítios	δ^* (mm/s)	$\overline{\Delta E_Q}$ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
0.4	99.7	distribuição	0.97	1.44		0.27	31.54
		singleto	-0.10			0.38	49.27
		sexteto	0		329	0.25	19.19
0.4	99.99	distribuição	0.96	1.57		0.27	76.37
		singleto	-0.13			0.39	16.10
		sexteto	0		328	0.35	7.53
2	99.7	distribuição	1.02	1.54		0.27	24.90
		singleto	-0.10			0.45	42.50
		sexteto	0		330	0.26	32.60
2	99.99	distribuição	0.94	1.57		0.27	81.32
		singleto	-0.16			0.45	9.17
		sexteto	0		332	0.26	9.51
3	99.7	distribuição	0.99	1.36		0.27	36.44
		singleto	-0.11			0.45	29.10
		sexteto	0		329	0.26	34.46
5	99.7	distribuição	1.00	1.45		0.27	46.80
		singleto	-0.12			0.45	26.14
		sexteto	0		328	0.26	27.06
10	99.7 com dois dubletos	sexteto	0		327	0.40	41.94
		singleto	-0.13			0.47	21.59
		dubletos1	0.78	1.17		0.75	22.49
		dubletos2	0.78	1.88		0.50	13.98

Tabela 5.1: continuação.

Concentração Nominal de Inicial $\alpha - Fe$ (x)	Al_2O_3 (Pureza %)	Sítios	δ^* (mm/s)	$\overline{\Delta E_Q}$ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
10	99.7	distribuição	0.97	1.55		0.27	40.03
		singleto	-0.10			0.45	24.42
		sexteto	0		328	0.26	35.55
10	99.99	distribuição	0.95	1.61		0.27	93.86
		singleto	-0.10			0.34	2.12
		sexteto	0		329	0.27	4.02
20	99.7	distribuição	0.95	1.54		0.27	51.13
		singleto	-0.10			0.45	19.57
		sexteto	0		332	0.24	29.30
20	99.99	distribuição	0.96	1.61		0.27	83.22
		singleto	-0.13			0.45	6.00
		sexteto	0		332	0.23	10.78
40	99.7	distribuição	0.97	1.54		0.27	37.06
		singleto	-0.12			0.45	10.49
		sexteto	0		331	0.26	52.45
60	99.7	distribuição	0.96	1.57		0.27	65.88
		singleto	-0.11			0.45	9.29
		sexteto	0		332	0.25	24.83
60	99.99	distribuição	0.96	1.62		0.27	84.18
		singleto	-0.10			0.34	1.84
		sexteto	0		331	0.27	13.98
hercinita	99.99	distribuição	0.74	1.54		0.27	96.73
		singleto	-0.24			0.52	3.27

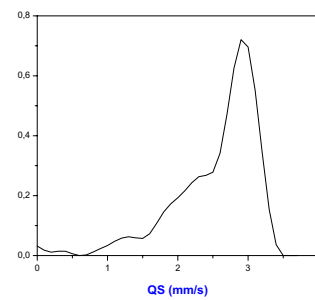
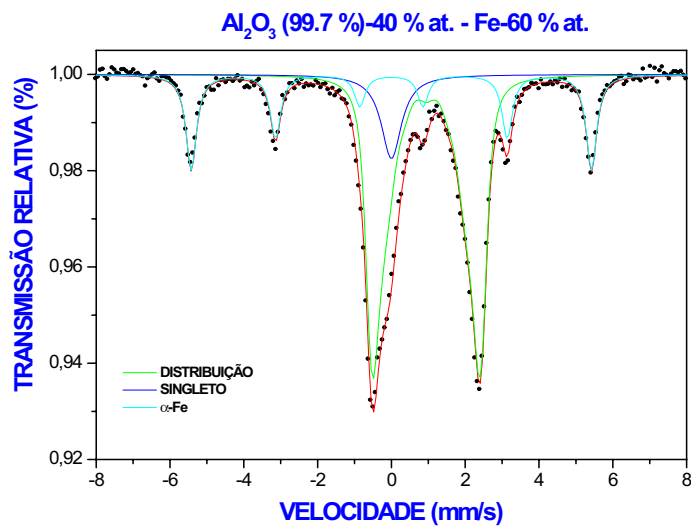
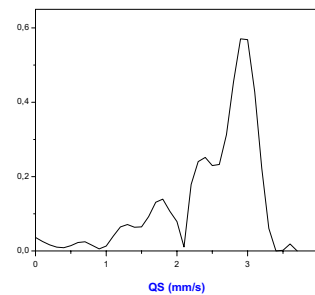
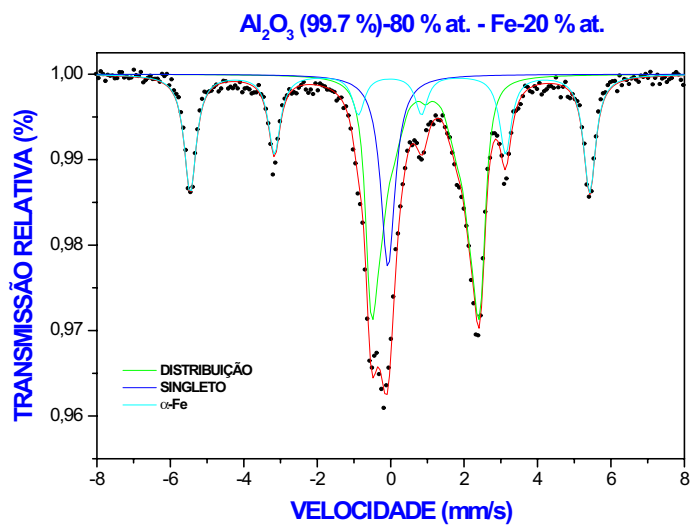


Figura 5-7: Amostras medidas a baixa temperatura (7 °C): (a) e (b).

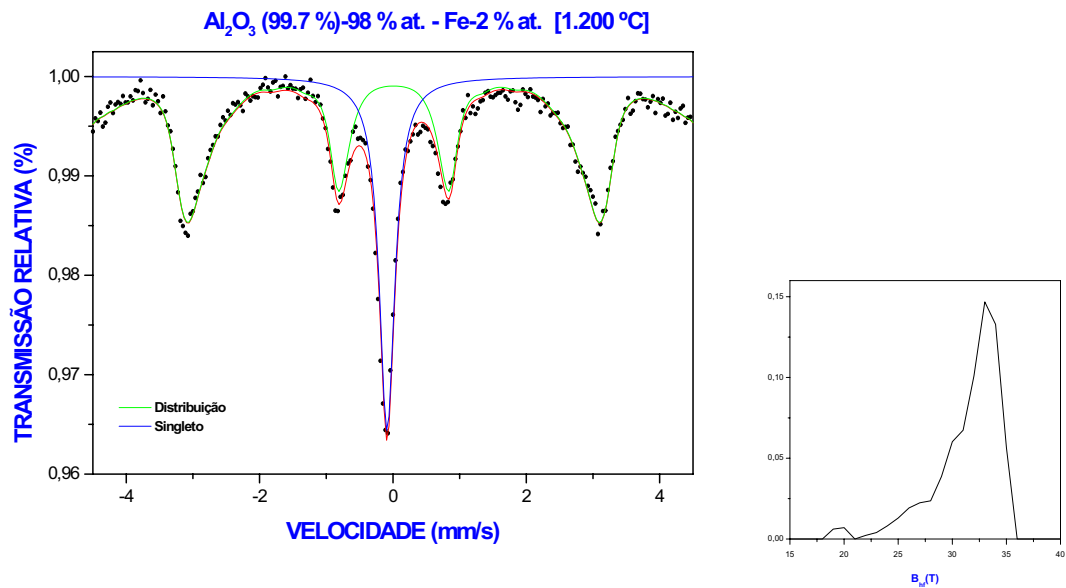
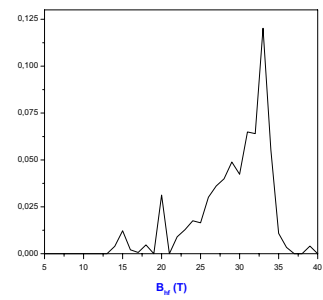
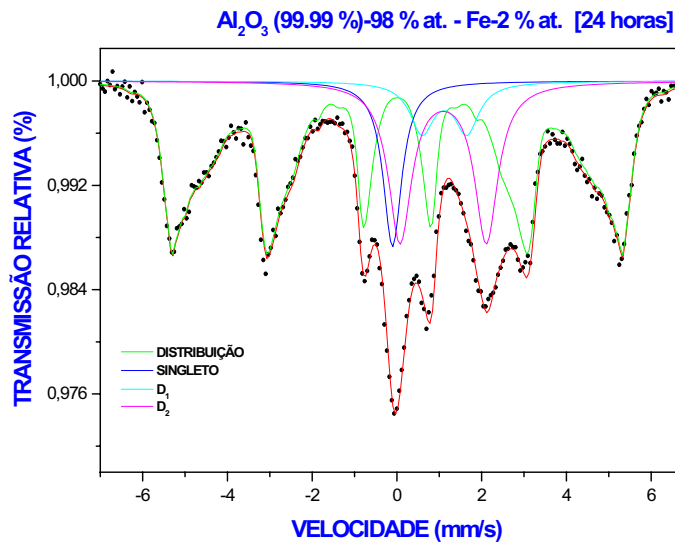


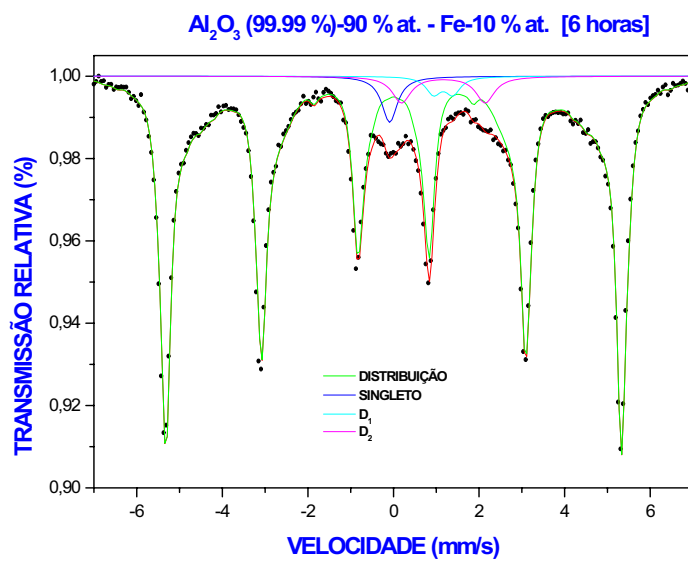
Figura 5-8: Amostra tratada termicamente a 1200°C, em atmosfera de Hidrogênio.

Tabela 5.2: Parâmetros hiperfinos das amostras fundidas a arco medidas a 7 °C, e tratada em H_2 a 1200 °C.

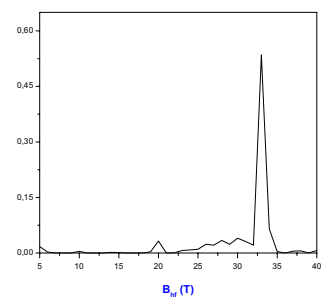
T	Concentração Nominal de Fe (x) at.	Al_2O_3 Pureza	Sítios	$\overline{\Delta E_Q}$ (mm/s)	δ^* (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (kOe)	Área (%)
7 °C	60	99.7	distribuição	2.55	0.95	0.27	336	63.5
			singleto		0.0	0.66		10.9
			sexteto			0.34		25.6
7 °C	20	99.7	distribuição	2.50	0.95	0.27	337	51.9
			singleto		-0.11	0.47		17.7
			sexteto			0.31		30.4
1200 °C	2	99.7	distribuição		0	0.27	325	81.67
			singleto		-0.10	0.28		18.33

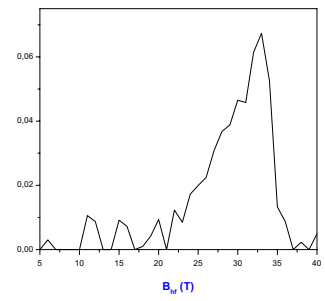
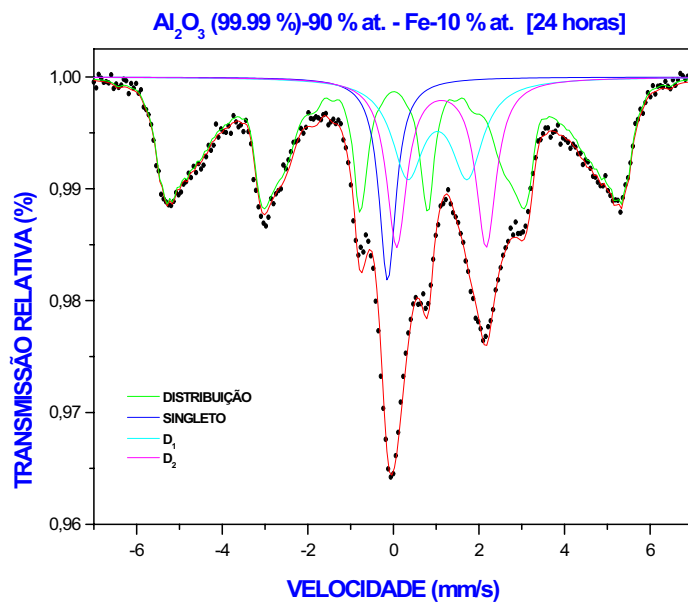


(a)

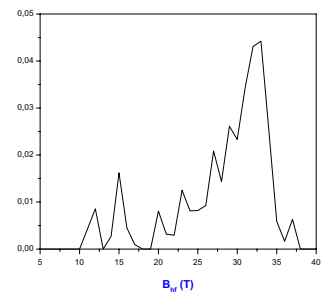
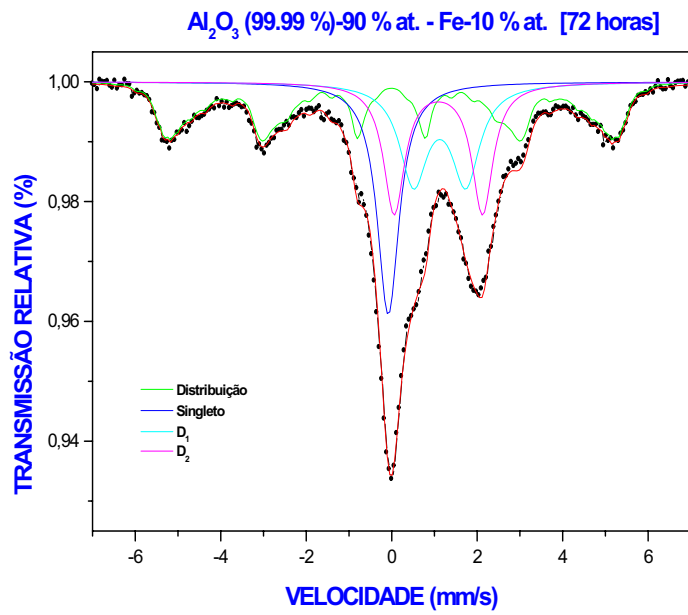


(b)

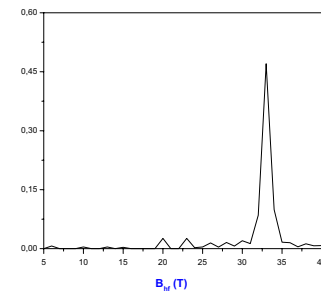
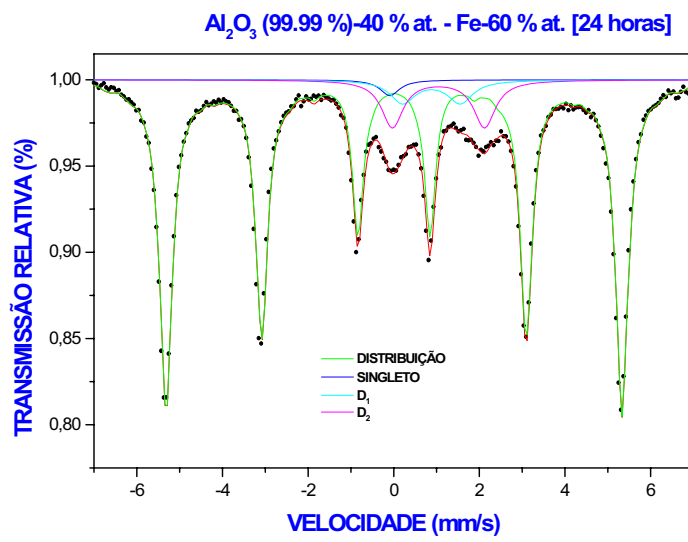




(c)



(d)



(e)

Figura 5-9: Espectros das amostras preparadas no moinho de bolas (Al_2O_3 - 99.99 % de pureza): (a), (b), (c), (d) e (e).

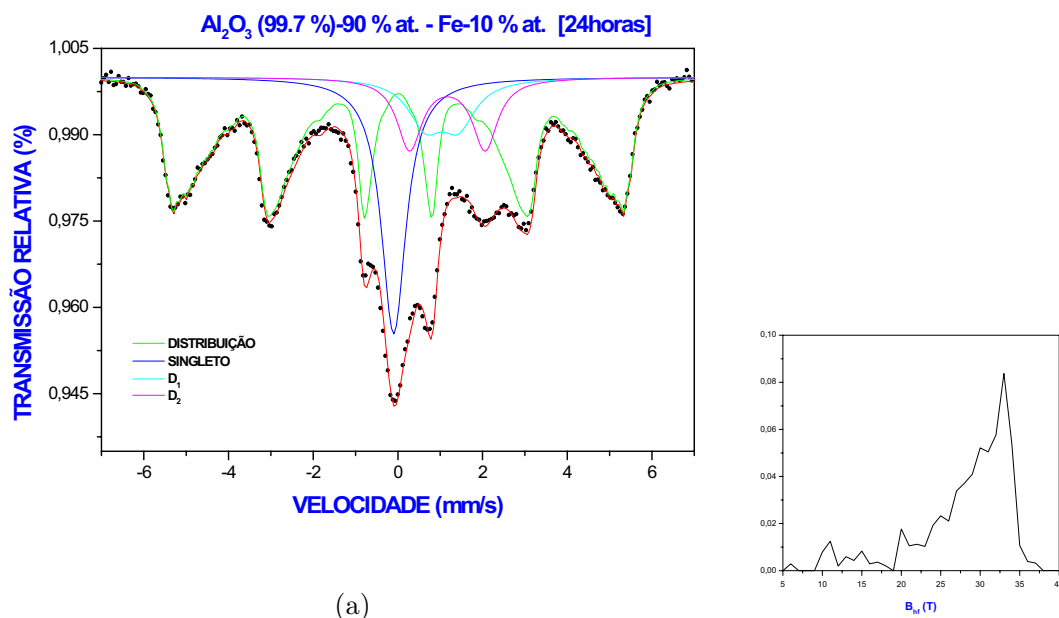


Figura 5-10: Espectros das amostras preparadas no moinho de bolas (Al_2O_3 - 99.7 % de pureza): (a).

Tabela 5.3: Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas no moinho de bolas.

Concentração Nominal Inicial (x) at. de Fe	Al_2O_3 (Pureza (%))	Tempo de moagem [horas]	Sítios	δ^* (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\overline{B_{hf}}$ (kOe)	Γ (mm/s)	Área (%)
2	99.99	24	distribuição	0		293	0.27	62.83
			singleto	-0.11			0.53	8.9
			dubleto 1	1.1	1.06		0.69	6.92
			dubleto 2	1.1	2.04		0.66	21.35
10	99.99	6	distribuição	0		309	0.27	91.04
			singleto	-0.10			0.44	2.93
			dubleto 1	1.16	0.46		0.42	2.03
			dubleto 2	1.16	1.95		0.53	4.00
10	99.99	24	distribuição	0		288	0.23	53.56
			singleto	-0.13			0.48	9.96
			dubleto 1	1.04	1.39		0.89	16.95
			dubleto 2	1.12	2.09		0.58	19.53
10	99.99	72	distribuição	0		282	0.23	33.29
			singleto	-0.08			0.62	21.27
			dubleto 1	0.90	1.22		0.79	22.63
			dubleto 2	0.89	2.07		0.60	22.81
10	99.7	24	distribuição	0		281	0.23	59.88
			singleto	-0.10			0.70	19.60
			dubleto 1	1.03			0.98	9.45
			dubleto 2	1.17	1.78		0.72	11.07
60	99.99	24	distribuição	0		320	0.27	84.81
			singleto	-0.10			0.55	1.33
			dubleto 1	0.9	1.35		0.71	4.97
			dubleto 2	1.04	2.15		0.61	8.89

Capítulo 6

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Difratometria de raios-X

Como podemos verificar pelos difratogramas de raios-X apresentados no Cap. 5, os planos indexados nos difratogramas de todos os compósitos preparados foram identificados, segundo o arquivo do J.C.P.D.S. (1995), como planos característicos das fases α -Al₂O₃, FeAl₂O₄ e α -Fe. Nenhum conjunto de picos cujas intensidades fossem relevantes (i.e., maior que 3%), pôde ser inequivocamente identificado nas análises de difratometria de raios-X destas amostras, e atribuídos à presença de outras fases como, por exemplo, compostos intermetálicos de Fe-Al ou óxidos de ferro. A exceção repousa no difratograma da alumina 99.99% (Figura 5-1), cujo padrão não condiz com o de uma amostra bem cristalizada. É possível que esta alumina apresente (fase δ ou θ) além de α -Al₂O₃. E, também, no pico eventualmente encontrado na posição $2\theta = 26.69$ dos difratogramas dos compósitos, o qual não pode ser atribuído a nenhuma fase esperada.

Os difratogramas das amostras fundidas a arco, embora analisados sem um refinamento maior (como o seria, por exemplo, através do Método de Rietveld), apresentam para cada fase consistência com relação às intensidades relativas dos picos, em conformidade com as fichas específicas do J.C.P.D.S.

Em alguns casos, a fração espectral relativa ao ferro (exemplos: Figura 5-2(a), 5-2(b) e 5-2(d)) ou aquela relativa à hercinita (exemplos: 5-2(d) e 5-2(e)) é muito pequena e alguns picos destas fases podem, apenas, ser distinguidas escassamente. Como veremos adiante, comparando com os resultados de espectroscopia Mössbauer, ambas as técnicas ordenam igualmente as frações das fases presentes que contém ferro.

É interessante, ainda, constatar o excelente padrão obtido com a amostra hercinita pura (Figura 5-2(f)), revelando uma amostra completamente homogênea (dentro, é claro, da resolução da técnica) e um óxido muito bem cristalizado. Isto evidencia inequivocamente a viabilidade do processo de preparação de óxidos estequiométricos por fusão a arco, ao invés dos demorados e, eventualmente, complexos processos de sinterização ou via úmida.

Os difratogramas das amostras moídas (Figura 5-3) possuem, por seu lado, algumas peculiaridades. Em primeiro lugar, vemos nas amostras preparadas com Al_2O_3 (99.99%) um padrão aparentemente amorfo (ou de fase altamente desordenada) superpondo-se às linhas da alumina (alargadas) e às linhas do ferro (alargadas). Se analisamos primeiramente uma amostra de compósito, somos levados a acreditar que a moagem desordena seriamente a alumina e o ferro. Não obstante, a medida de difratometria feita na alumina (99.99%) pura e sem processamento prévio (Figura 5-1), revela que este óxido já é fornecido pelo fabricante com uma morfologia nanoestruturada e repleta de defeitos. O mesmo tipo de medida, feita na alumina de pureza 99.7%, também sem mistura ou processamento prévio, revela um óxido de alumínio bem cristalizado (Figura 5-1), apesar da menor pureza nominal. Interessantemente, percebe-se que a moagem induz a alumina pura a transformar-se de uma estrutura indefinida para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Quanto ao ferro metálico, a desordem imposta pelo processo de moagem, aqui

incluindo a inserção de impurezas (Al ou O) na rede, fica evidente através do alargamento dos seus picos de reflexão como, por exemplo, prontamente se verifica no difratograma da amostra que contém 60% at. Fe (Figura 5-3(e)).

É importante notar que, qualquer que seja a cristalinidade original da alumina, não aparecem picos da hercinita em qualquer dos espectros da série de amostras moídas.

Espectroscopia Mössbauer

Analisando, agora, os resultados de espectroscopia Mössbauer das amostras fundidas a arco, há que considerar, conforme apresentado na seção 5.3, a existência de três subespectros.

Em primeiro lugar, verifica-se em todas as amostras (à exceção da hercinita pura) a presença do sexteto¹ correspondente ao ferro metálico (ordenado magneticamente) o qual, como já era esperado, não pôde ser totalmente removido da amostra fundida, simplesmente procedendo-se à separação manual dos macroprecipitados do metal, a partir do compósito pulverizado no almofariz. A maior ou menor contribuição espectral desta fase está ligada, apenas, à efetiva separação dos maiores pedaços de ferro metálico, pinçados do compósito pulverizado.

Em segundo lugar, cabe analisar o singletto, subespectro este que sempre (inclusive no caso da hercinita pura) aparece compondo o espectro total experimental.

Este singletto merece uma discussão à parte por que ele é observado em muitos trabalhos envolvendo ferro (ou óxido de ferro) e alumina. Inspeccionando as tabelas do Cap. 2, vemos que vários autores revelam a presença de um Fe⁰ nas amostras preparadas. Rigorosamente falando, diferentes origens foram apontadas para justificar a presença do Fe⁰, embora uma corrente de interpretação possa ser considerada majoritária. Segundo

¹Na verdade, são visíveis nas figuras apenas as linhas 2, 3, 4 e 5 do sexteto;

Donnet *et al.*[11] a presença do Fe^0 nas amostras, pode ser atribuída aos precipitados de ferro-alfa sob grande pressão isostática. Na análise de **Thimon** *et al.*[13], a proposta é de que são pequenos precipitados de ferro-alfa superparamagnéticos a temperatura ambiente.

A ausência nos difratogramas de linhas características da fase $\gamma\text{-Fe}$, por um lado, somado ao resultado Mössbauer oferecido pela amostra tratada em H_2 , por outro, nos une à corrente dos autores que propõem o ferro metálico superparamagnético como origem para este singlete. A hipótese, inclusive, é bastante plausível, considerando o processo de separação de fases que deve ocorrer durante o rápido resfriamento, da amostra, ao cabo da fusão propriamente dita. Não há restrição, em princípio, à formação de nanoprecipitados com uma ampla distribuição de tamanho, tendo uma fração significativa destes grãos, com tamanho menor que aquele necessário à ordem ferromagnética [37].

Como terceira contribuição, inevitavelmente presente em todas as amostras estudadas, está a distribuição quadrupolar e que deve ser associada à hercinita.

Na seção 2.3, comentamos os trabalhos que consideramos fundamentais por terem como foco principal a caracterização da própria hercinita. Também no Cap. 2, especificamente na seção 2.4, comentamos trabalhos onde a hercinita surge como produto de algum processamento específico, a partir de ferro e alumina.

Apesar do relativo espalhamento nos valores dos parâmetros hiperfinos designados ordinariamente na literatura à hercinita, consequência até certo ponto natural em função dos diferentes métodos de elaboração e, mais, da maneira diferenciada com que os ajustes são efetuados (i.e., com proposições de um, dois ou quatro dubletos para o ferro presente no óxido), ainda assim verifica-se uma consistência entre os nossos valores e aqueles do quadro oferecido pela literatura (Tabela 2.1). Isto é, não há dúvida que a

espectroscopia Mössbauer constitui de *per si* uma evidência da presença da hercinita nos compósitos fundidos no forno a arco. Isto valerá, também, para os compósitos preparados por moagem, comentados adiante. Neste sentido, é ainda mais contundente o espectro da hercinita pura, que cumpriu o seu objetivo pré-estabelecido de preparação, ou seja, o de constituir um padrão para o óxido preparado por fusão a arco. A amostra-padrão em questão, no entanto, apresentou uma componente espectral (singleto) cujo I.S. não deixa dúvida de que deve-se à mesma fase (super)paramagnética encontrada nas outras amostras. Mesmo sem indicativos oferecidos pela difratometria de raios-X, interpretamos isto como produto de uma fusão em que sobra ferro metálico residual, na forma de nanoprecipitados.

Quanto à distribuição quadrupolar no espectro da hercinita pura, vemos que a intensidade cresce linearmente para pequenos valores de QS, atinge o valor mais provável em torno de $QS \sim 2.0 \text{ mm/s}$ e decresce monotonicamente até anular-se em valores de $\sim 3.0 \text{ mm/s}$. Aqui, como no caso dos compósitos, o valor do deslocamento isomérico ajustado para a distribuição mostrou ser característico do Fe^{2+} . Saliente-se que íons Fe^{3+} , se existirem nas amostras medidas constituem uma população absolutamente minoritária, imperceptível pela técnica Mössbauer.

E, se por um lado a fixação do fator de suavização, Γ_s , em 0.5 representa uma escolha arbitrária, por outro fica patente que é possível apontar uma tendência na evolução dos perfis de distribuição, de acordo com o valor da concentração inicial de ferro. Para os menores valores de x, a distribuição tende a apresentar picos ou singularidades em alguns valores de QS, embora não necessariamente os mesmos em todas as concentrações minoritárias. Já para os maiores valores de x, a distribuição aproxima-se daquela apresentada pela hercinita pura (Figura 5-6), como podemos verificar, em particular, de

uma forma surpreendente, nas concentrações 60% (Al_2O_3 -99.99%) e 60% (Al_2O_3 -99.7%). A tendência à discretização para x pequeno da distribuição indica que a ocupação dos sítios A e B pelos cátions de ferro ocorre de acordo com alguma preferência, quando da solidificação da amostra. Por outro lado, quanto maior a disponibilidade inicial de ferro para reação, tanto maior será a variedade de vizinhanças que os cátions Fe^{2+} possuem em ambos os sítios, A e B.

Neste ponto, é importante abordar o que é um dos problemas centrais nesta investigação, que é explicar a ocorrência, propriamente dita, da hercinita.

Embora a formação deste óxido seja apresentada na literatura através da reação $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{FeAl}_2\text{O}_4$, a oxidação precursora do ferro, no presente caso, é de difícil compreensão. A contaminação por vazamento no forno a arco ou, mesmo, por uma rotina (precariedade executada) de lavagem com argônio seguida de bombeamento mecânico, podem ser afastados. A oxidação propiciada pelo oxigênio adsorvido no pó pastilhado (o que, regularmente, não foi feito em atmosfera inerte) também não é provável pois a quantidade residual do gás na pastilha (porosa), após vários ciclos - lavagem+vácuo - não deve ser suficiente para possibilitar a formação da quantidade (nada desprezível) de hercinita identificada.

O que até o presente momento nos parece mais plausível, é a possibilidade de formação de um (pseudo) espinélio com uma vacância de oxigênio, $\text{FeAl}_2\text{O}_3\Box$, formado na solidificação. Esta estrutura já foi sugerida por **Donnet** [11], em amostras preparadas por implantação de ferro em alumina. Na realidade, é possível entender-se esta “fase” como ferro dissolvido metaestavelmente em alumina, isto é, aquele ferro que não conseguiu precipitar-se durante o resfriamento e que acaba por formar microregiões que têm a estrutura cristalográfica da hercinita (apesar dos defeitos) e onde o ferro “enxerga” uma

vizinhança semelhante à da hercinita bem cristalizada. Todavia, esta hipótese precisaria ser testada, ou através da aplicação de técnicas de análise adicionais, não utilizadas na atual investigação, ou através de uma metodologia sistematizada de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e atmosferas (e.g. O₂, H₂, Ar e alto vácuo).

A Figura 6-1 apresenta um gráfico das áreas subspectrais relativas das componentes singlete (nanoprecipitados de ferro) e quadrupolo (hercinita), normalizada a 100%, em função de x, para os compósitos preparados com as aluminas de diferentes purezas.

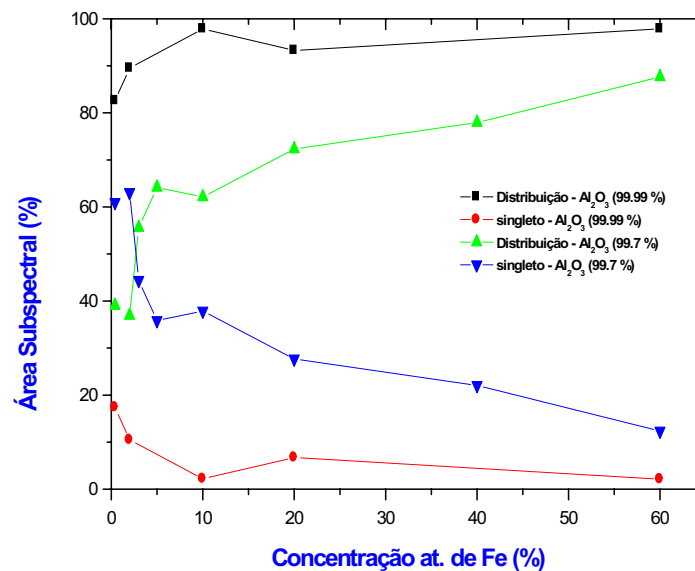


Figura 6-1: Gráfico da Área subspectral (%) em função da Concentração at. de Fe (x).

De uma forma mais quantitativa, verifica-se aquilo que já se evidenciava por simples inspeção dos espectros da seção 5.3, ou seja, que as quantidades relativas das fases ferro superparamagnético e hercinita dependem da pureza inicial da alumina utilizada na fusão. Quanto ao fato de formar-se relativamente mais nanoprecipitados metálicos

quando do uso da alumina 99.7%, é possível que as impurezas possam segregar em torno dos precipitados que primeiramente se formam durante o resfriamento da amostra e, atuando como barreiras de difusão, impeçam a coalescência dos mesmos em grãos maiores. Esta hipótese, também necessitaria ser melhor investigada por uma metodologia que, através de outras técnicas microscópicas de análise, pudesse identificar e localizar as impurezas trazidas pelo óxido de alumínio original.

Entretanto para ambas as aluminas, a tendência mostrada na Figura 6-1 é a mesma, ou seja, quanto mais ferro disponível inicialmente, mais hercinita aparece reagida nos compostos fundidos. No lado oposto de concentração (i.e. $x = 0.4$), o que se verifica é a formação de menos hercinita e, relativamente, mais ferro na forma de precipitados superparamagnéticos. Em um limite muito baixo de conteúdo inicial de ferro (não investigado neste trabalho), esperar-se-ia que esses precipitados fossem a única fase contendo ferro presente nas amostras.

Considerando agora os espectros obtidos à baixa temperatura, verificamos que em ambas as amostras medidas, a distribuição quadrupolar torna-se mais estreita e deslocada em direção a valores mais altos de Q.S.. Como já comentado por outros autores, o Q.S. é extremamente dependente da temperatura e alguns estudos anteriores reportam uma maior definição daquela distribuição para espinélios ferrosos medidos a 7 °C [20], [16], [10], **Mathur** [19], por exemplo, atribui o aumento de Q.S. à distorção tetragonal da rede por conta do efeito **Jahn-Teller**.

A amostra tratada termicamente em atmosfera de hidrogênio, como verificado na Figura 5-8, indica a presença, agora, de somente uma fase química que contém ferro, o próprio α -Fe. No entanto, aqui também, o ferro metálico presente distribui-se em tamanhos de grão que variam desde algumas dezenas de angstroms, até precipitados

magneticamente ordenados mas que podem apresentar uma alta concentração de defeitos. Daí, a distribuição de campo magnético respectiva à fase $\alpha - Fe$, e que tem origem na separação de fases que ocorre no processo de redução do óxido que entendemos ter ocorrido (i.e., $FeAl_2O_4 + H_2 > Fe + Al_2O_3 + H_2O$) e que produz $\alpha - Fe$ metálico mal cristalizado. Note-se que o bom ajuste obtido no caso, demonstra que pode ser descartada a hipótese de haver óxido não reduzido remanescente.

Outro fato importante de ser notado é a redução na área subspectral do singlete de 42.5% para 18.33%, indicando o crescimento do tamanho médio de grão do α -Fe. Isto é, ao ferro (magnético) convertido a partir do óxido reduzido, acrescenta-se também uma fração do ferro inicialmente paramagnético, que coalesceu transitando magneticamente para a fase ordenada.

Nas amostras moídas, o efeito mais evidente é o do alargamento das linhas do ferro metálico, ordenado como se observa na Figura 5-9(a) $\{Al_2O_3(99.99\%)-98 \% \text{ at. } - Fe-2\% \text{ at. } [24 \text{ h}]\}$. Por este motivo, como já apontado no Cap. 5, foi utilizado uma distribuição de campo magnético para esta contribuição subspectral. A moagem, nesta amostra em particular, faz o valor médio do campo hiperfino diminuir para 293kOe. Analisando, na seqüência, a amostra $Al_2O_3(99.99\%)-90 \% \text{ at. } - Fe-10\% \text{ at. } [6 \text{ h}]$ - na Figura 5-9(b), notamos que este efeito não é tão significativo quanto no caso anterior, o que pode se explicar tanto pelo conteúdo maior de ferro, como pelo menor número de horas de moagem. Aparentemente, este último fator é dominante pois na, Figura 5-9(c) $-Al_2O_3(99.99\%)-90 \% \text{ at. } - Fe-10\% \text{ at. } [24h]$ - reconhecemos um alargamento de linhas do ferro tão significativo quanto o ocorrido na outra amostra $-Al_2O_3(99.99\%)-98 \% \text{ at. } - Fe-2\% \text{ at. } [24 \text{ h}]$ - isocronicamente moída.

Verificamos, então, que para esta faixa de concentração de ferro, 24h são sufi-

cientes para distribuir substancialmente o campo magnético hiperfino para valores menores que 330kOe. Mas, basta olhar para a Figura 5-9(e) $\{Al_2O_3(99.99\%) - 40\% \text{ at. - Fe-60\% at. [24 h]}\}$ para ver que uma concentração maior de ferro (60%), moída durante o mesmo tempo (24h), não produz o mesmo efeito.

Assim, fica patente que a eficiência em conectar uma fração maior do ferro alfa ordenado original, deve depender do valor de x. Por outro lado, a pureza ou cristalinidade inicial da alumina parecem influir no processo, tendo em vista as diferentes áreas subespectrais [Tabela 5.3]. Isto inobstante a similaridade da distribuição apresentada pela amostra $Al_2O_3 (99.7\%) - 98\% \text{ at. - Fe-2\% at.}$, moída por 24h.

Como antecipado no Cap. 5, no caso das amostras moídas, foram utilizados dois dubletos para a contribuição subespectral da hercinita.

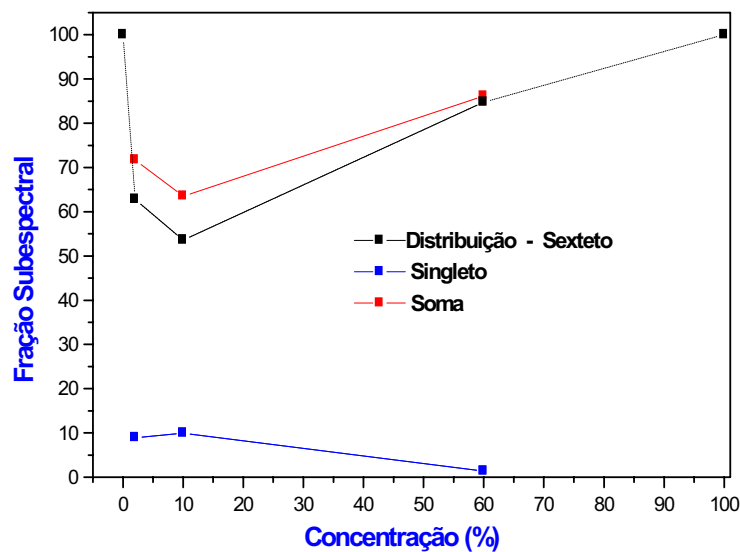


Figura 6-2: Gráfico da Fração Subespectral em função da Concentração de Fe (x) de Al_2O_3 (99.99 %) com tempo de moagem de 24 horas.

No gráfico da Figura 6-2, são indicadas as frações espectrais das fases magneticamente diferentes e que correspondem ao $\alpha - Fe$, para diferentes concentrações iniciais de ferro (x), mas moídas por um mesmo período de tempo (24 h). (Obs. Os pontos correspondentes às concentrações x=0 e 100 são pontos virtuais, mas foram indicados pois auxiliam na análise em questão). Verifica-se que existe um ponto de máxima transformação (ou consumo máximo) do $\alpha - Fe$ originalmente presente (i.e., na mistura pré-moagem). Nesta amostra em particular, e nas condições específicas em que foi realizada, este ponto situa-se em torno de 10 % at. Fe.

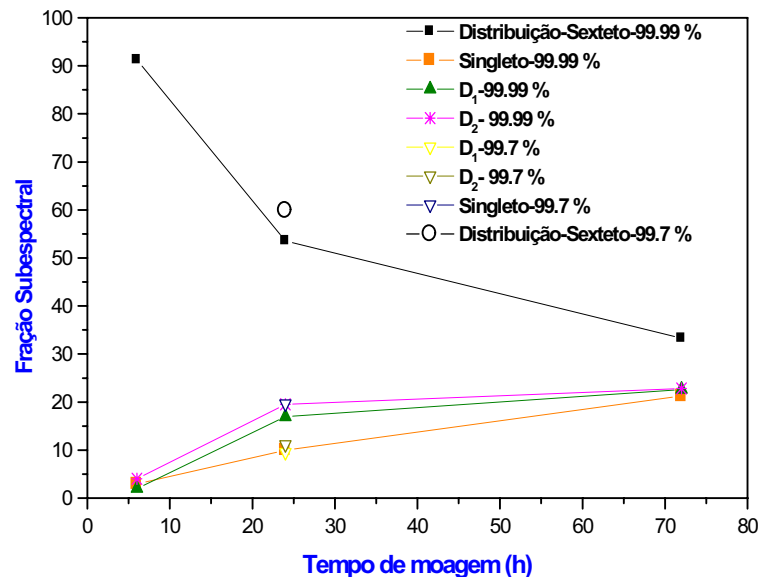


Figura 6-3: Gráfico da fração subspectral em função do tempo de moagem [horas] de amostras de Al_2O_3 -90 % at. - Fe-10 % at
 Símbolo Fechado: 99.99 % - Símbolo Aberto: 99.7 %.

A determinação desta concentração (x) deve constituir um interessante e, certamente complexo, problema teórico afeito à área de Mecânica Estatística. O ponto de

máximo (consumo de ferro) ou de mínimo (se consideramos a forma da curva da fração), depende de vários fatores, entre os quais pode-se apontar: a energia do moinho, as dimensões do equipamento (volume do recipiente, amplitude e forma do movimento cíclico) a temperatura de moagem, atmosfera e pressão no interior do recipiente, a razão massa de amostra/massa das esferas (ver Cap. 4), além, obviamente, do tempo de moagem.

Frações espectrais similares às acima referidas (i.e., das contribuições singleto e sexteto) para a amostra Al_2O_3 (99.99%)-90 % at. - Fe-10 % at. estão traçadas na Figura 6-3, em adição às frações dos dois dubletos (D_1 e D_2 ; onde $D_1 < D_2$), como função do tempo de moagem.

É possível verificar que a contribuição magnética (sexteto) diminui linearmente com o tempo de moagem para tempos de até 24h, apresentando depois uma tendência assintótica de redução. A fração (super)paramagnética, por seu lado, cresce linearmente até o tempo máximo de moagem (72h). As áreas relativas dos dubletos respectivos à hercinita também crescem (como seria de se esperar), embora o crescimento sugira uma tendência à saturação.

Seguindo o modelo comumente encontrado na literatura, de que o sítio tetraedral deve apresentar, a temperatura ambiente, um desvio da simetria cúbica (se o fizer) menor que o do sítio octaedral (distorcido normalmente), designamos os dubletos D_1 e D_2 aos sítios A e B do espinélio, respectivamente. No entanto, diferentemente do relatado na seção 2.4, em particular por **Dorman** [21] e **Larsson** [20], que determinam uma ocupação para o sítio A bem maior do que a do sítio B, a designação dos dubletos aqui assumida implica que o sítio octaedral tenha uma ocupação sempre maior que o sítio A. Isto pode ser atribuído ao processo peculiar de formação da hercinita em nossas amostras, isto é, moagem de alta energia.

Neste ponto, embora estejamos discutindo as amostras moídas, parece interessante resgatar a proposta de ajuste preterida para as amostras fundidas a arco, isto é, com dois dubletos para a hercinita (o que de fato foi feito no início real deste trabalho). Desta forma, poderemos comparar a evolução da ocupação dos sítios, aqui em função, a concentração inicial de ferro, em um processo também peculiar.

A Figura 6-4 mostra a variação das áreas subespectrais dos dubletos D_1 e D_2 (com $QS(D_1) < QS(D_2)$) e do singlete, como função de x .

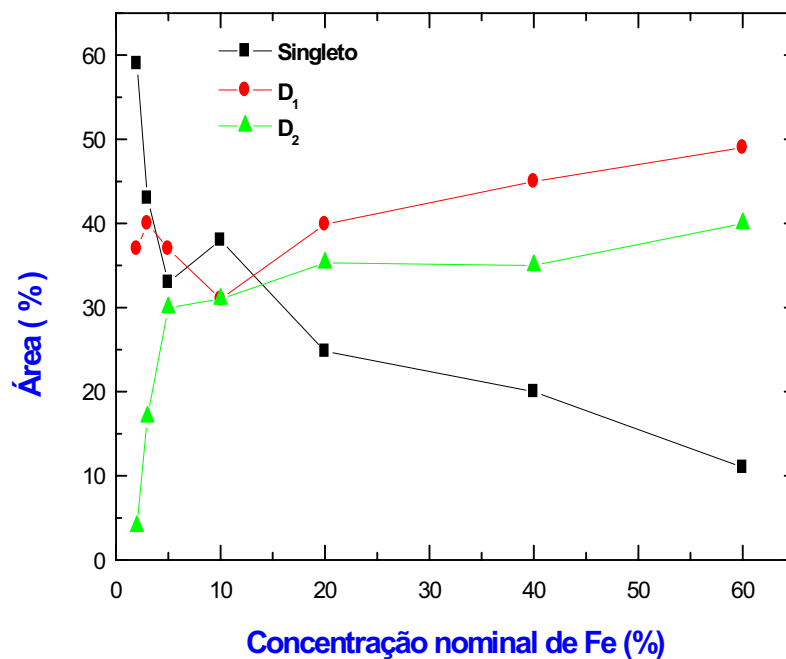


Figura 6-4: Gráfico da área (%) em função da concentração nominal de Fe (x).

Como antes, o singlete tende a diminuir sua contribuição com o aumento de x , enquanto que a contribuição da hercinita cresce com a oferta de ferro na fusão. A fração de D_2 mantém-se aproximadamente constante, (em torno de $35\% \pm 5\%$ à exceção em 10%) e a fração de D_1 cresce de alguns por cento até $\sim 50\%$, para $x = 60$.

Assumindo momentaneamente este procedimento de ajuste, é possível concluir que para pequenas quantidades iniciais de ferro, este íon tende a preferir o sítio octaedral. Entre 10% a 15% é que, definitivamente, a preferência pelo sítio tetraedral se define e mantém-se até $x=60$. Ainda assim, saliente-se, é menor do que aquela apontada por **Dormann** [21] ou Larsson[20].

De qualquer forma, retornando às amostras moídas, é possível prever para tempos de moagem muito grandes a ocorrência de um estado estacionário, quando as frações não mais se modificariam. Este regime atemporal seria determinado pelas condições específicas de moagem, como no caso do ponto de máxima transformação, acima comentado.

As áreas relativas da amostra (Al_2O_3 (99.7%)-90 % at. - Fe-10% at.) Figura 6-3, moída a 24h (i.e., com x e t repetidos), foram colocadas no mesmo gráfico, para fins de comparação. Neste caso, há menos consumo do α -ferro magnético original. Aqui, as diferenças pré-moagem entre as duas aluminas utilizadas, pureza nominal e cristalinidade original, certamente influenciam simultaneamente no produto da reação. No entanto, com o conjunto de dados referentes à fusão mecânica que temos em mãos até o momento, não é possível propor nenhum modelo confiável para explicar as diferenças encontradas.

A preparação e a análise de um corpo maior de amostras, certamente, está prevista como continuidade para a presente investigação.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

As conclusões mais importantes da presente investigação, objetivamente destacadas, são:

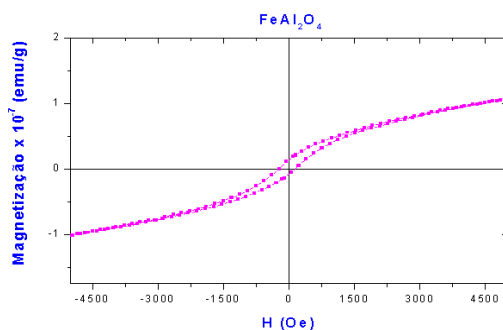
1. Foram preparados compósitos de $Fe_X(Al_2O_3)_{100-X}$ por fusão em forno a arco e por “fusão mecânica”;
2. Em ambos os casos, o resultado da fusão é a formação de hercinita e a nanoestruturação parcial do ferro metálico, o qual sobra, além de óxido de alumínio não reagido;
3. Quanto maior a oferta inicial de ferro disponível para a fusão a arco, tanto maior será a quantidade relativa de hercinita reagida;
4. A quantidade relativa de hercinita formada depende da pureza do óxido de alumínio empregado na mistura;
5. O tratamento térmico a 1.200 °C em atmosfera de H_2 de amostras fundidas a arco, resulta na redução da hercinita, separando o ferro metálico, cuja fração nanoestruturada coalesce com a temperatura, concorrendo para o crescimento da fração de ferro ordenado magneticamente;

6. Ocorre a ocupação preferencial dos sítios A e B no espinélio $FeAl_2O_4$, dependendo do valor de x .
7. A moagem introduz defeitos na rede cristalina do ferro, perturbando o campo magnético hiperfino na fração magneticamente ordenada do metal;
8. Em moagens isocrônicas, a máxima transformação do ferro metálico ordenado, em outras fases diferentes estrutural ou magneticamente, ocorre para uma concentração em torno $x=10$;

Apêndice A

Magnetização

Nas Figuras A-1 e A-2 são mostradas as curvas de magnetização em função da intensidade de campo magnético H , obtidas no magnetômetro de amostra vibrante, para algumas amostras fundidas em forno a arco e, outras, moídas no moinho de bolas. Aqui também, todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.



(a)

Figura A-1: Curvas de magnetização das amostras feitas em forno a arco.

...Continuação da Figura 5.4

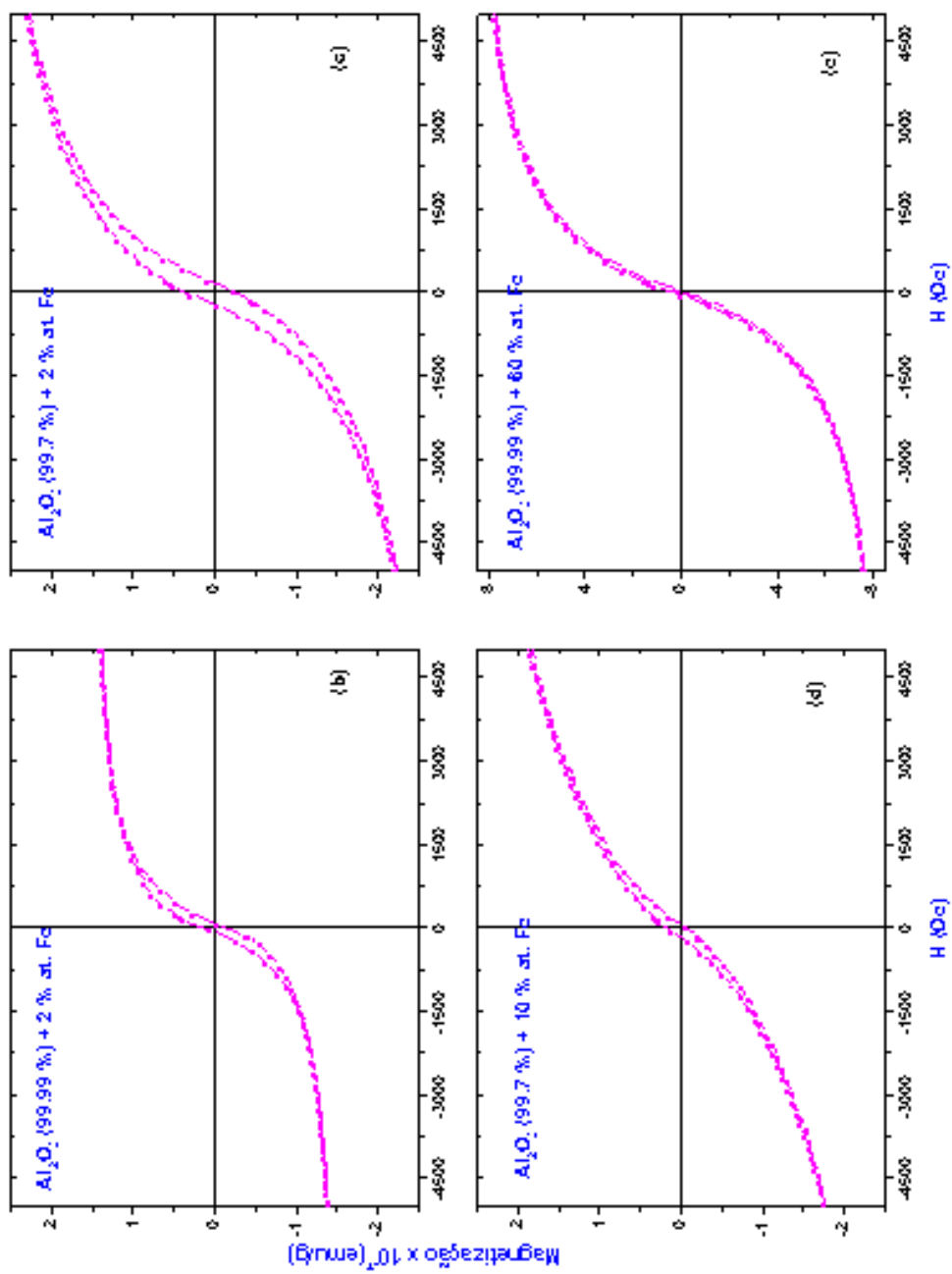
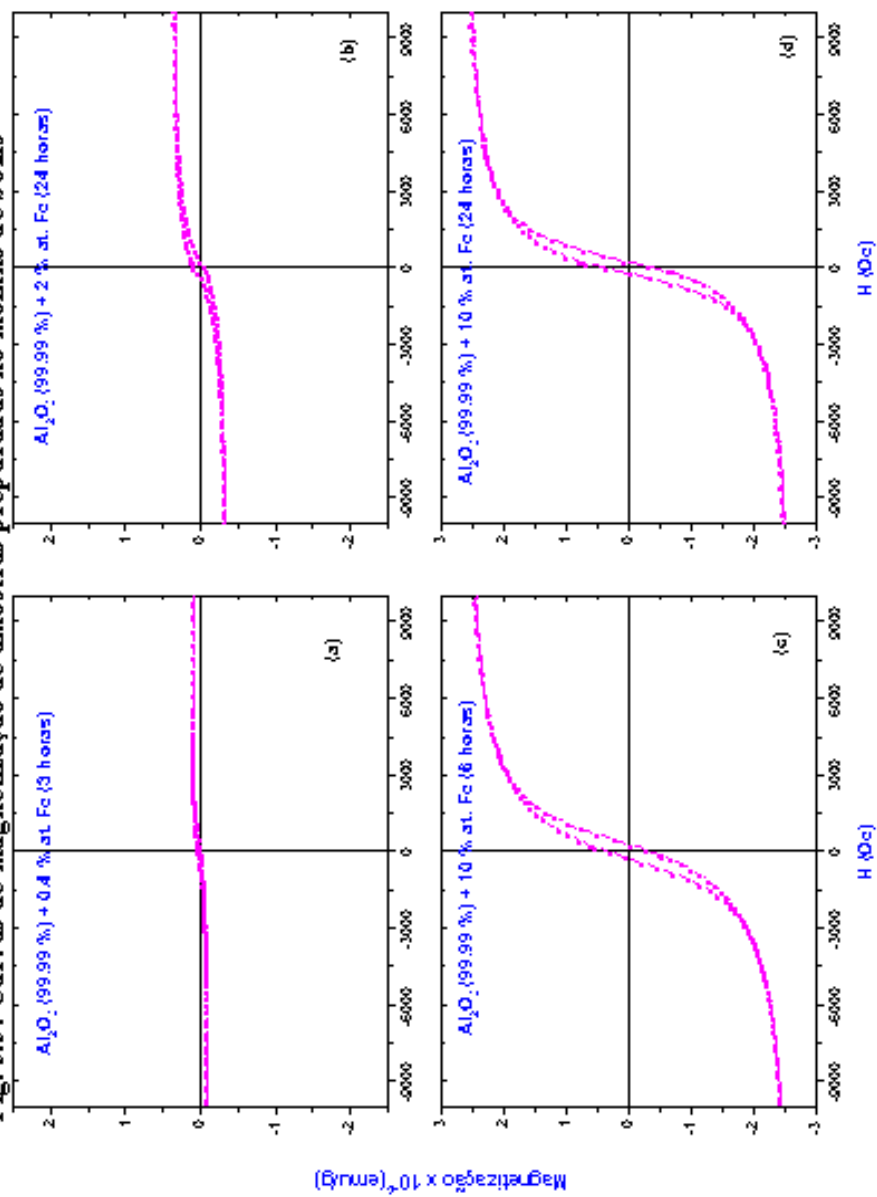
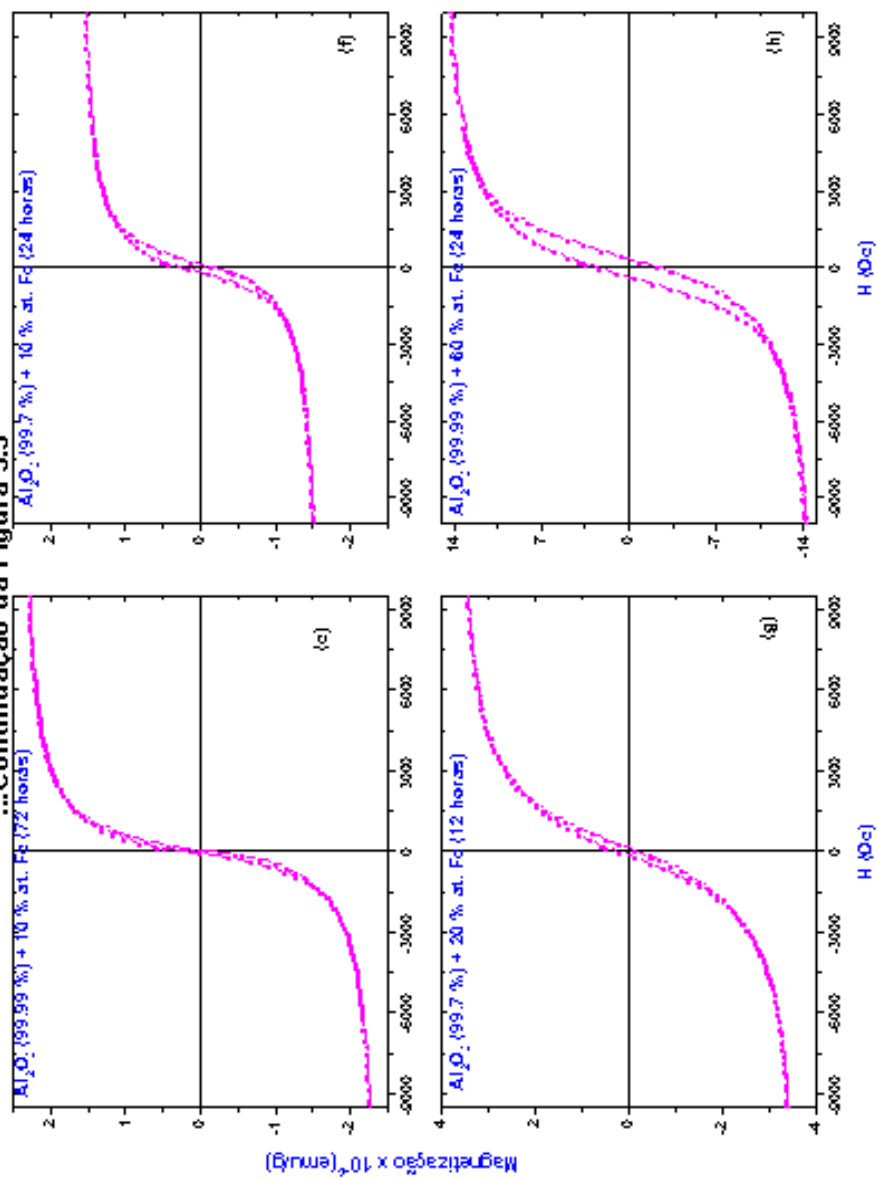


Fig. 5.5: Curvas de magnetização de amostras preparadas no moinho de bolas



...Continuação da Figura 5.5



Como apontado anteriormente, tendo sido removido os macros precipitados de ferro, não é possível supondo que a única fase magnética presente seja o ferro metálico, é esperável que a magnetização de saturação torna-se difícil encontrar.

Algumas curvas de magnetização das amostras fundidas a arco foram ajustadas seguindo o procedimento de Hickey [38] e Viegas [39]. Os resultados preliminares (não contidos neste documento) deste tratamento de dados mostram que as curvas de histereses são características de um conjunto de partículas de ferro muito pequenas, não-interagentes e que exibem superparamagnetismo, e uma fração ferromagnética de grãos de ferro largos. Uma estimativa do tamanho de grão médio da fase superparamagnética aponta para $\Phi = 40\text{Å}$.

Bibliografia

- [1] C. E. Meyers; T. O. Mason; W. T. Petuskey; J. W. Halloran; H. K. Bowen. Phase Equilibria en the System Fe-Al-O. *J. Amer. Cer. Soc.*, 63(11-12):659, 1980.
- [2] J. L. Dormann. Le phénomène de superparamagnétisme. *Rev. Phys. Appl.*, 16:275, 1981.
- [3] J. L. Dormann; C. Djega Maradasou and P. Renaudin. Mössbauer studies of granular Fe/ Al_2O_3 films. *Hyp. Int.*, 56:1683–1688, 1990.
- [4] X. Devaux; et al. *Composite Materials*. Amsterdam, 1992.
- [5] S. J. Dikshit V. P. Godbole S. M. Chaudhari S. M. Kanetkarm and S. B. Ogale;. Synthesis of composite thin films by simultaneous use of pulsed laser conventional thermal evaporation;. *Appl. Phys. Lett.*, 54:775, 1989.
- [6] M. E. Königer; et al. *Thin Solids Films*, 109:19, 1989.
- [7] M. Yoshikate; M. Tosa and K. Yoshihara. Interface reaction between sputter-deposited (Al_2O_3) and stainless steels. *Thin Solids Films*, 172:35, 1989.
- [8] D. Fiorani; J. L. Tholence and J. L. Dormann. Magnetic Properties of granular Films Fe- Al_2O_3 . *J. Magn. Magn. Mater.*, 31-34:947–948, 1983.
- [9] J. L. Dormann; et al. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Fe- Al_2O_3 thin films. *J. Magn. Magn. Mater.*, 15-18:1121–1122, 1980.
- [10] C.J.McHargue; P.S.Sklad; C.W.White and J.C.McCallum. Microstructural and chemical effects in Al_2O_3 implanted with iron at 77K and annealed in oxidizing or reducing atmospheres. *J.Mater.Res.*, 6(10):2160, 1991.
- [11] C.Donnet; H.Jaffrezi; G.Marest; N.Moncoffre and J.Tousset. Iron - Implanted sintered alumina studied by RBS, CEMS and SEM Techniques. *N. Instr. Meth. B*, 50:410–415, 1990.

- [12] F. Thimon; G. Marest and N. Moncoffre. Mössbauer study of Fe-Al-O layers by ion-beam deposition and ion implantation. *Thin Solids Films*, 237:208–212, 1994.
- [13] F. Thimon; G. Marest and N. Moncoffre. Study of Fe: Al_2O_3 ion beam sputtered thin films with various iron contents. *N. Inst. Meth. B*, 80/81:1241–1244, 1993.
- [14] ;Fabio Miani; Gérard Le Caër; Diego Basset; Paolo Matteazzi. Kinetic effects in the mechanically activated solid-state reduction of haematite.
- [15] P. Matteazzi and G. L. Cáer;. Mechanochemical reduction of hematite by room temperature ball milling,. *Hyp. Int.*, 68:177–180, 1991.
- [16] M. J. Rossiter. The Mössbauer spectra of some spinel oxides containing iron. *J. Phys. Chem. Solids*, 26:775–779, 1965.
- [17] K. Ôno; A. Ito; Y. Syono. Mössbauer study of Fe^{2+} in some normal spinels. *Phys. Let.*, 19(8):620, 1966.
- [18] T. Mizoguchi; M. Tanaka. The nuclear quadrupole interaction of Fe^{57} in spinel type oxides. *J. Phys. Soc. Japan*, 18(9):1301, 1963.
- [19] C. M. Yagnik; H. B. Marthur. A Mössbauer and x-ray diffraction study on the cation distribution in $FeAl_2O_4$. *J. Phys. C*, 1:469, 1968.
- [20] L. Larsson; H. ST. O'Neill and H. Annersten. Crystal chemistry of synthetic hercinite ($FeAl_2O_4$) from XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy. *Eur. J. Mineral*, 6:39–51, 1994.
- [21] J. L. Dormann; M. Seqqat; D. Fiorani; M. Noguès; J. L. Soubeyroux; S. C. Bhargava and P. Renaudin;. Mössbauer Studies of ($FeAl_2O_4$) and ($FeIn_2S_4$) Spin Glass Spinel. *Hyperfine Interactions*, 54:503–508, 1990.
- [22] D. Osso; G. Le Caer; S. Begin-Colin; A. Mocellin and P. Matteazzi. *J. de Physique IV*, 3(c 7):1407–1412, 1993.
- [23] J. Secondi and R. Yavari;. Ceramic and metal-ceramic nanostructures obtained by reactive ball milling,. *J. de Physique IV*, 3:1287, 1993.
- [24] L. L. Snead; S. J. Zinkle. Influence of irradiation spectrum and implanted ions on the amorphization of ceramics. *N. Inst. Meth. B*, 116:92–101, 1996.
- [25] V. Weisskopf; et al. *Z. Physik 63*, 54(63), 1930.

- [26] P. Güttlich; et al. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. New York, 1978.
- [27] Lamb Jr. *Phys. Rev.*, 55:190, 1939.
- [28] Wegener H. *Der Mössbauer-Effekt und seine Anwendung in Physik und chemie*. 1965.
- [29] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. London-New York, 1961.
- [30] V. I. Goldanskii; et al. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. New York, 1968.
- [31] G. K. Wertheim. *Mössbauer Effect: Principles and Applications*. New York and London, 1964.
- [32] J. S. Benjamin. *Metall. Trans.*, 1:2943–2951, 1970.
- [33] P. S. Gilman; J. S. Benjamin. Mechanical Alloying. *In Annu. Rev. Mater. Sci.*, 13:279–300, 1983.
- [34] R. C. Benn; et al. *Design of Oxide Dispersion Strengthened Superalloys. In High Temperature Alloys: Theory and Design*. 1984.
- [35] R. Sundaresan; et al. *J. Metals*, 39:22–27, 1987.
- [36] R. C. Benn; et al. *Int. Mater. Rev.*, 1989.
- [37] T. Hioki M. Ohkubo and J. Kawamoto;. *J. Appl. Phys.*, 62:3069, 1987.
- [38] B. J. Hickey; et al. Superparamagnetism in melt-spun CuCo granular samples,. *J. Magn. Mater.*, 147,:253–259, 1995.
- [39] A. D. Viegas; et al. *J. Appl. Phys.*, 82:3047–3053, 1997.