Coeli Narrant Gloriam Dei.

É possível ao homem transpor certas etapas quando ao seu lado caminha uma companheira que incentiva a lutar. E se venci mais esta etapa, agradeço a essa mulher que é minha esposa e companheira

Cidinha,

e o apoio dos meus filhos:

Larissa, Aluizio Junior e Arthur.

Ao meu amigo e orientador **Prof. Dr. Maurício A. C. Melo**, *o qual devo muito, pelo apoio, pelo incentivo, pelas correções no momento exato e na medida certa.*

Agradecimento

Ao DFI da Universidade de Maringá, cujo apoio foi essencial para a realização do mestrado.

Agradecimento

Ao grupo de trabalho do laboratório Cristal Líquido, por nos ter cedido gentilmente o microscópio para realização das fotos.

Prof. Dr. Valter M. Lima pela colaboração durante a fase de preparação das amostras.

Aos colegas do laboratório de materiais, pela ajuda nos momentos que necessitei.

Aos funcionários da oficina mecânica, pela paciência que tiveram quando precisei de confeccionar alguns objetos.

Por todos os amigos que de uma forma bastante amigável colaboraram com o meu trabalho.

Agradecimento

A Indústria de Transformadores **Romagnole**, por ter cedido o material para o meu estudo, que foram as amostras das chapas de FeSi grão orientado.

Resumo

Neste trabalho serão apresentados resultados de estudo do tratamento térmico industrial de chapas de ferro silício (3,2 % Si) usados na construção de transformadores de média potência. Para este estudo foi utilizado as técnicas de espectroscopia Mössbauer (transmissão e CEMS) e microscopia óptica. Estes tratamentos térmicos industriais têm como função, melhorar as propriedades magnéticas das chapas, e também possibilita a oxidação superficial.

Através da técnica de microscopia óptica usando diferentes tratamentos superficiais (color metalografia) e da técnica de Espectroscopia Mössbauer de Conversão de Elétrons (CEMS), foi possível acompanhar a dinâmica da difusão do silício e dos defeitos nas chapas de ferro silício com o tratamento térmico.

O estudo usando Espectroscopia Mössbauer de transmissão dos óxidos submetidos a diferentes tratamentos térmicos, permitiram a caracterização dos óxidos formados na superfície das chapas.

Abstract

In this work be presented results of study of the silicon iron sheet industrial thermal treatment (3,2 % Si) used in the transformers construction of mean power. For this study was used techniques Mössbauer spectroscopy (transmission and CEMS) and optic microscopy. These industrial thermal treatments have as function, improve the magnetic properties of the sheet through the decrease of stress provoked by the cut of the sheet, and it also enables the superficial oxidation.

Through the technique of optic microscopy using different superficial treatments (color metallographic) and of the technique of Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS), was possible to accompany the dynamics of the diffusion of the silicon and of the defects in the silicon iron sheet with the thermal treatment.

The study using Mössbauer Spectroscopy of transmission of the submitted oxides the different thermal treatments, they allowed the characterization of the oxides formed in the surface of the sheet.

Conteúdo

Lista de Figuras **xi**

Lista de Tabelas **xiv**

1 Introdução **1**

2 Ferromagnetismo **5**
2.1 Introdução 5
2.2 Curva de Histerese 6
2.3 Ligas de Fe-Si 8
2.4 Anisotropias Magnética 9
2.5 Domínios magnéticos 11

3 Espectroscopia Mössbauer **13**

3.1 Absorção Ressonante Nuclear 13
3.2 Efeitos de Recuo 16
3.3 O Efeito Mössbauer 20

4 Interações Hiperfinas **24**
4.1 Interação Hiperfina Elétrica 25
4.2 Deslocamento Isomérico (δ) 26
4.3 Interação Elétrica de Quadrupolo 30
4.3.1 Momento de Quadrupolo Nuclear 30
4.3.2 Gradiente de Campo Elétrico (GCE) 31
4.3.3 Desdobramento Quadrupolar 33
4.4 Interação Hiperfina Magnética 36
4.5 Interações Hiperfinas Combinadas. 38

5 FeSi **41**
5.1 Introdução 41
5.2 Núcleo Magnéticos Laminados 41
5.3 Experimentos/Resultados da Literatura 42

6 Oxidação **48**
6.1 Introdução 48
6.2 Estudo da corrosão 49
6.3 Impressão digital dos produtos de corrosão do ferro 49
6.4 Compostos do Ferro 50
6.5 Magnetita (Fe_3O_4) 51
6.6 Magemita ($\gamma - Fe_2O_3$) 51
6.7 Hematita (Óxido Férrico) 53
6.7.1 Lepidocrocita ($\alpha - FeOOH$) e Goetita ($\gamma - FeOOH$) 54

7 Experimental **55**
7.1 A Técnica Mössbauer 55
7.2 Os Métodos de Medidas em Espectroscopia Mössbauer 55
7.3 A Técnica do CEMS 58
7.4 Microscopia Óptica 60

8 Resultados **63**
8.1 Introdução 63
8.2 Chapas de FeSi 64
8.2.1 Espectroscopia Mössbauer 64
8.2.2 Microscópia Óptica 68
8.2.3 Difração de raios-x 70
8.2.4 Contorno de grão 71
8.3 Análise do Óxido Formados 72
8.3.1 Espectroscopia Mössbauer 72

9 Conclusão **81**

A Parâmetros Mössbauer **83**

B Difração de Raios-X **84**

C Medidas de Microscopia Óptica **85**

D Entrada de dados do Normos **89**

Bibliografia **91**

Lista de Figuras

2.1 *Curva de magnetização de um material como o ferro* doce. 6
2.2 *Curva de histeres para uma material magneticamente duro.* 7
2.3 *Curva de histerese para* **Fe** *puro (b) e* **FeSi** *- Hypersil (a)*, [15]. 9
2.4 *Elipsóide com a magnetização formando um ângulo* θ com o eixo de simetria, [17, 30]. 10
2.5 *Diagrama simplificado da estrutura de domínio de um material ferromagnético policristalino,* [14]. 12

3.1 *(a) Diagrama de energia de transição de um estado excitado para o estado fundamental. (b) Linha espectral de transição nuclear. A intensidade I(E) representa o número de fótons* γ *emitidos (ou absorvidos) em função da energia E da radiação,* [3]. 14
3.2 *Representação esquematica da absorção nuclear ressonante, onde* ϵ_e *é energia emitida e* ϵ_a *energia absorvida,* [3]. 15
3.3 *Récuo de um núcleo livre durante a emissão de um raio* γ, [6]. 16
3.4 *Distribuição da energia dos fótons emitidos e absorvidos,* [3]. 17
3.5 *Exemplo simples de um espectro Mössbauer da emissão e absorção,* [3, 6]. . 21
3.6 *Transmissão relativa de récuo em função da velocidade Doppler,* [3]. 22
3.7 *Diagrama esquemático dos parâmetros de um espectro Mössbauer.* 23

4.1 *(a) Diagrama esquemático do deslocamento isomérico dos níveis nucleares; (b) Espectro Mössbauer resultante,* [3]. 27
4.2 *Diagrama Walker [SS = stainless steel (aço inoxidável)],* [4]. 29
4.3 *Diagrama esquemático dos níveis de energia, representando o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar, e o espectro Mössbauer resultante,* [3]. 35
4.4 *Diagrama esquemático dos níveis de energia do deslocamento isomérico, desdobramento de dipólo magnético, desdobramento de dipólo magnético e mais pertubação de quadrupolo elétrico e o espectro Mössbauer resultante,* [3]. . . 37

5.1 (a) *Magnetização de saturação em função da concentração de Si; temperatura ambiente; (b) Temperatura de Curie em função da concentração de Si, wt = peso e at = átomos,* [34]. 43
5.2 *Resistividade elétrica verso concentração de Si,* [34]. 44
5.3 *Espectros Mössbauer à temperatura ambiente, em ligas de FeSi, com diferentes concentrações de Si,* [25]. 45
5.4 *A linha tracejada no espectro da amostra superior representa a componente HDD,* [22]. 45
5.5 *Amostra tratada pela técnica Color Metalografica,* [31]. 46
5.6 *Difração de raios-x da parte de uma microestrutura rica em ferro e rica em silício. Azul rico em Fe, vermelho rico em Si,* [31]. 47
5.7 *Amostra tratada com a técnica Color Metalográfica, pode observar regiões ricas em ferro e silício e também regiões com grafite,* [31]. 47

6.1 *Espectro Mössbauer do* $\alpha - Fe_2O_3$, [1]. 53

7.1 *Representação esquemática do sistema Mössbauer por transmissão,* [5]. . . . 56
7.2 *Exemplo típico de um espectro de transmissão,* [5]. 56
7.3 *Representação esquemática de um dectetor (CEMS),* [5]. 57
7.4 *Exemplo de um espectro obtido pelo método CEMS,* [5]. 57
7.5 *Representação de um processo experimental CEMS,* [5]. 58
7.6 *Diagrama de bloco do espectrômetro Mössbauer do LEM/UEM.* 59
7.7 *Microscópio Leica, conectado a câmara CCD, do LCL/UEM.* 61

8.1 *Espectro Mössbauer de uma amostra de FeSi in nature com 3,2% de Si.* . . 64
8.2 *Regime de tratamento térmico em uma amostra de FeSi em vácuo.* 65
8.3 *Espectro Mössbauer de uma amostra de FeSi tratada durante 8 horas, a temperatura de 1073K, em vácuo.* 66
8.4 *(a) Superfície de uma amostra de FeSi in nature. (b) Superfície de uma amostra de FeSi, tratada por 8 horas à temperatura de 1073K. A cor azul corresponde a região com alta concentração de ferro. A cor amarela corresponde a região com alta concentração de silício. As duas amostras (a) e (b) permaneceram durante 6 minutos mergulhada no composto químico.* 68
8.5 *Efeito do tratamento térmico em chapa de FeSi.* 69
8.6 *(a) amostra não tratada, (b) amostra tratada durante 8 horas à temperatura de 1073K com nitrogênio puro. Os picos estão relacionados com os planos cristalográficos. Quando aparece todos os picos, amostra é policristalina (a), quando há falta de picos, amostra é mono cristalina ou texturizadas (b).* . . 70
8.7 *Amostra tratada com Nital 3%, para observação do contorno dos grãos.* . . 71
8.8 *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície de uma chapa de FeSi não tratada e exposta ao meio ambiente.* 72
8.9 *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície de uma chapa de FeSi tratada durante 8 horas à temperatura de 1073K (processo industrial).* . . . 73
8.10 *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após 10 dias exposto ao meio ambiente à temperatura de 298K.* 75

8.11 *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K.* 76
8.12 *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 923K.* 78
8.13 *Variação da área das amostras do óxido formado na superfície das amostras: in nature; exposta ao meio ambiente durante 10 dias à temperatura de 298K; após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K e 923K.* . 80

B.1 *Ficha JCPDS característica do* $\alpha - Fe$ 84

C.1 *Superfície de uma amostra após o tratamento térmico de 8 horas à temperatura de 1073K, em Argônio 5.0 analítico - gás inerte.* 85
C.2 *Corte longitudinal da superfície da amostra após o tratamento térmico de 8 horas à temperatura 1073K, em Argônio 5.0 analítico - gás inerte.* 86
C.3 *Superfície da amostra de uma chapa de FeSi, após longo período na solução química usada na técnica Color Metalográfica.* 86
C.4 *Superfície de uma amostra tratada pela técnica Color Metalográfica, 6 minutos aproximadamente em contato com a solução química.* 87
C.5 *Superfíce de uma amostra tratada pela técnica Color Metalográfica, tempo de aproximadamente 6 minutos em contato com a solução química.* 87
C.6 *Superfície de uma amostra tratada com nital 3%, após o tratamento térmico de 8 horas à temperatura de 1073K, em Argônio 5.0 analítico - gás inerte.* . 88

D.1 *Exemplo de arquivo para ajuste do especto Mössbauer por conversão de elétrons (CEMS).* 89
D.2 *Exemplo de arquivo para ajuste do especto Mössbauer de transmissão.* . . . 90

Lista de Tabelas

4.1 *Isótopos Mössbauer*, [4]. 28

5.1 *Característica magnéticas garantidas e típicas.* 43

6.1 *Parâmetros Mössbauer Hiperfino I.S. e* ΔE *dos compostos do Ferro*, [1]. . . 50
6.2 *Parâmetros Mössbauer Hiperfino para* Fe_3O_4, [1]. 51
6.3 *Parâmetros Hiperfino para* $\gamma - Fe_2O_3$, [1]. 52
6.4 *Parâmetros Hiperfino para* $a - Fe_2O_3$, [1]. 53
6.5 *Campo magnético interno H e I.S. para* α, β *e* $\gamma - FeOOH$, [1]. 54

8.1 *Parâmetro Mössbauer Hiperfino FeSi in nature.* 65
8.2 *Parâmetro Mössbauer Hiperfino de uma amostra FeSi tratada durante 8 horas, 1073K.* 67
8.3 *Planos cristalográficos, ver apêndice B.* 70
8.4 *Parâmetro Mössbauer hiperfino do produto de corrosão retirado de uma chapa de FeSi não tratada e exposta ao meio ambiente.* 73
8.5 *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi tratada térmicamente.* 74
8.6 *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, exposto ao ambiente por 10 dias à temperatura 298K.* 75
8.7 *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K.* . . 77
8.8 *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 923K.* . . 77
8.9 *Parâmetros Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície das amostras: in nature, exposta ao meio ambiente durante 10 dias à temperatura de 298K; após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K e 923K.* . 79

A.1 *Na tabela estão resumidos os parâmetros Mössbauer dos constituinte mais importante dos produtos da corrosão do ferro encontrados na literatura. Também mostra a precipitação destes materiais em diferente condições de temperatura.* 83

Capítulo 1

Introdução

O objetivo do trabalho é o estudo e aplicação do aço silício de grão orientado na construção de núcleo de máquinas elétricas, principalmente em transformadores de média potência, os quais são submetidos a tratamento térmico na linha de montagem. Durante o processo de fabricação a oxidação (corrosão) é um fator indesejável e pode trazer transtornos e perda de material.

O estudo da corrosão de metais, especialmente do ferro e ligas contendo ferro tem grande importância industrial. As enormes perdas econômicas devido a corrosão deram início ao desenvolvimento de procedimentos para proteger metais contra a oxidação. Estes procedimentos normalmente modificam as propriedades da superfície dos metais e ligas, melhorando sua resistência contra oxidação, [4].

O ferro se *enferruja* quando exposto ao ar úmido ou à água saturada de ar. A *ferrugem* é, secundariamente, um óxido férrico de composição variável, ($Fe_2O_3.xH_2O$, $\alpha - FeOOH$, $\gamma - FeOOH$, Fe_2O_3, Fe_3O). Não forma um filme aderente, pois se descama

expondo continuamente a superfície metálica à corrosão. O mecanismo de formação da ferrugem é complexo e varia, aparentemente dependendo das condições. A composição da camada de corrosão formada na superfície das ligas quando exposta em atmosferas diferentes e nas mesmas condições, formam os mesmos compostos, mas com concentrações relativas que são bastante diferentes, [7, 8]. Os possíveis óxidos formados serão apresentados no capítulo 6.

Nosso estudo foi realizado por Espectroscopia Mössbauer (CEMS e Transmissão), difração de Raios-X e microscopia ótica. Através da espectroscopia Mössbauer foi possível determinar os tipos de óxidos formados e os seus compostos.

Através da microscopia ótica descrita no capítulo 8, foi possível observar: o tamanho de grão e a textura, de amostras tratadas com NITAL (tratamento químico) e em amostras tratadas pela técnica Color Metalográfica, as regiões com diferentes concentrações de ferro e silício.

A importância histórica e comercial do ferro como um material magnético deu origem ao termo ferromagnetismo, para englobar as intensas propriedades magnéticas possuídas pelo grupo do ferro na tabela periódica bem como suas ligas e compostos. A propriedade do ferro em adquirir um alto e permanente momento magnético, é de grande importância para a engenharia elétrica. As aplicações de materiais magnéticos são muitas e fazem uso de quase todos os aspectos do comportamento magnético. O capítulo 2 aborda de uma maneira bastante resumida, os seguintes tópicos: anisotropia e suas formas, domínio magnético, curva de hesterese e as ligas de FeSi.

A anisotropia magnética é o fenômeno de orientação preferencial da magnetização

espontânea, ao longo de certas direções características de cada material, ou seja, a energia interna varia quando a magnetização aponta em direções diferentes.

Como os átomos ferromagnéticos adjacentes se alinham mutuamente, de forma a terem suas orientações numa mesma direção, um cristal ou grão contém domínios magnéticos.

O processo de magnetização de um material ferromagnético é caracterizado por suas curvas de magnetização (B×H), que é uma curva fechada, obtida quando sob material é realizada uma magnetização cíclica. Dada o nome de curva de histerese.

Assim as ligas de Ferro-Silício (FeSi), com tratamento térmico adequado são produzidas chapas com propriedades magnéticas melhores segundo uma direção preferida. A estrutura cristalina dessas chapas é orientada de modo que a direção do eixo fácil de magnetização seja paralela à direção da laminação. Tais chapas são do tipo *grão orientados*, que serão discutido no capítulo 5. Para um conhecimento mais detalhado destes tópicos, ver as referências, [16, 17, 29].

A Espectroscopia Mössbauer tem sido intensivamente utilizada nos estudos de chapas composta de ligas de FeSi, [4, 6]. Descrevemos no capítulo 3 de maneira bastante sucinta, a Espectroscopia Mössbauer, tais como: absorção ressonante nuclear, efeito de recuo e o efeito Mössbauer. No capítulo 4, são descritas principais interações hiperfinas nuclear, que são: o deslocamento isomérico, o desdobramento quadrupolar e a interação magnética.

No capítulo 5 descrevemos os detalhes experimentais das duas técnicas de medidas que foram utilizadas no trabalho: Espectroscopia Mössbauer de Transmissão e Efeito

Mössbauer por Elétrons de Conversão (CEMS).

No capítulo 8 são apresentados os resultados experimentais do trabalho, utilizando as técnicas: Espectroscopia Mössbauer de Transmissão, Efeito Mössbauer por Elétrons de Conversão, Microscopia Óptica, Difração de Raios-X e as analises dos resultados obtidos, que serão comparandos com os da literatura.

Capítulo 2

Ferromagnetismo

2.1 Introdução

O ferromagnetismo é uma propriedade de certos materiais que apresentam magnetização mesmo sem campo magnético aplicado. Estes materiais são chamados de ferromagnéticos. O ferromagnetismo tem origem nos momentos magnéticos atômicos dos materiais que naturalmente tendem a alinhar-se numa mesma direção, fornecendo deste modo uma magnetização permanente. Essa alta magnetização nos materiais ferromagnéticos está relacionada ao fato destes possuírem momentos de dipólos magnéticos intrínsecos altamente interagentes que se alinham paralelamente entre si, [13].

Além da substância ferromagnética mais importante, o Fe, há outros elementos ferromagnéticos, como Ni e Co, bem como ligas deles com Fe, [47].

2.2 Curva de Histerese

Num material ferromagnético, $|\mathbf{M}|$ é várias ordens de grandeza maior do que em materiais paramagnéticos ou diamagnéticos, e a relação entre $\mathbf{M}$ e $\mathbf{H}$ é *não-linear*. Graficamente, pode ser representada por uma *curva de magnetização*. A natureza desssa curva depende não só do material, mas do tratamento a que este material foi submetido.

Consideremos primeiro um material como o ferro doce, em geral preparado por aquecimento até uma temperatura elevada, seguido de resfriamento lento (processo de recozimento). Se submetermos uma amostra, inicialmente desmagnetizada, a um campo $\mathbf{H}$ crescente, a curva de magnetização terá tipicamente o aspecto indicado na figura 2.1, onde valores negativos de H correspondem à inversão do sentido de $\mathbf{H}$.

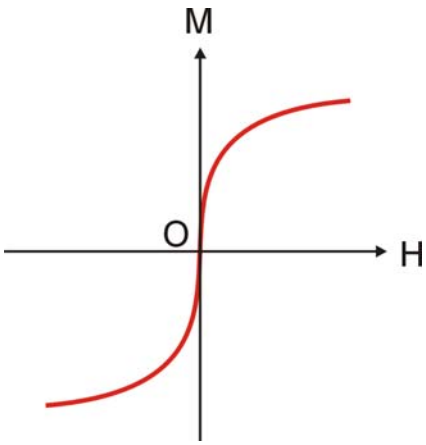

Figura 2.1: *Curva de magnetização de um material como o ferro* doce.

O coeficiente angular inicial dM/dH, que define uma "susceptibilidade inicial" χ_m, é extremamente elevado, com valores da ordem de 10^2 a 10^3, contrastando com os valores muito próximos de 1 encontrados em materiais diamagnéticos ou paramagnéticos.

Entretanto, à medida que H cresce, M vai crescendo mais lentamente, tendendo a atingir um patamar após o qual se mantém praticamente constante, efeito conhecido por *saturação*.

Devido à aplicação de materiais ferromagnéticos como núcleo de transformadores, interessa-nos seguir o comportamento de M quando H é um campo oscilante, invertendo-se periodicamente (corrente alternada).

Para um material magneticamente "duro", como o aço temperado, produzido por aquecimento seguido de resfriamento brusco, o comportamento típico está ilustrado na figura 2.2. Se começarmos com o material desmagnetizado, ele segue inicialmente uma

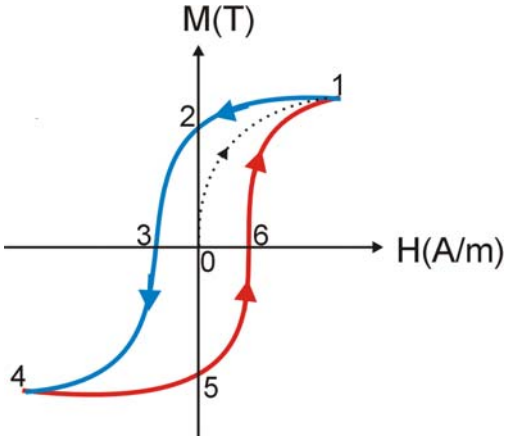

Figura 2.2: *Curva de histeres para uma material magneticamente duro.*

curva de magnetização como $0 \longrightarrow 1$. Entretanto, se diminuirmos H a partir de 1, M não volta pelo mesmo caminho $1 \longrightarrow 0$: decresce mais lentamente, segundo a curva $1 \longrightarrow 2$. No ponto 2, em que $H = 0$, M é $\neq 0$: o material permanece imantado na ausência de campo magnetizante externo. O valor de M no ponto 2 chama-se *magnetização residual*, e o fenômeno é conhecido como *remanência*.

Invertendo o sentido de H e aumentando $\mid H \mid$, a magnetização segue o trajeto $2 \longrightarrow 3$: é preciso atingir um valor negativo de H suficientemente grande, associado ao ponto 3, para que M volte a se anular. O valor de $\mid H \mid$ no ponto 3 chama-se *coercividade* do material.

Continuado com H $<$ 0 e $\mid H \mid$ crescente, $\mid M \mid$ volta à região de saturação no ponto 4. Repetindo o ciclo em sentido inverso a partir de 4, a magnetização segue o caminho $4 \longrightarrow 5 \longrightarrow 6$ da figura e daí para 1, fechando o ciclo, que é denominado *ciclo de histerese*, [47].

2.3 Ligas de Fe-Si

Os grandes substitutos do Fe puro em núcleos de transformadores de potência são as ligas de Fe-Si, que vem sendo utilizadas desde o início do século 20. Este tipo de transformadore opera entre freqüências baixas e moderadas e ligam os consumidores (casas, indústrias) às fontes geradores (usina). Quando na construção dos transformadores, se utiliza materiais com baixa histerese magnética e isto implica em perdas de energia no transformador.

A adição de Si ao Fe diminui um pouco a magnetização de saturação mas por outro lado reduz a anisotropia magnetocristalina e a magnetostrição, e aumenta consideravelmente a resistividade elétrica do material magnético. A presença do Si também torna mais fácil a tarefa de redução de inclusões e o aumento dos grãos por tratamentos metalúrgicos. Uma das ligas mais utilizadas comercialmente é a com 3% de Si, conhecida pelo nome de Hypersil. A figura 2.3 mostra as curvas de histerese obtidas para Fe puro e para a liga $Fe_{97}Si_3$ de grão

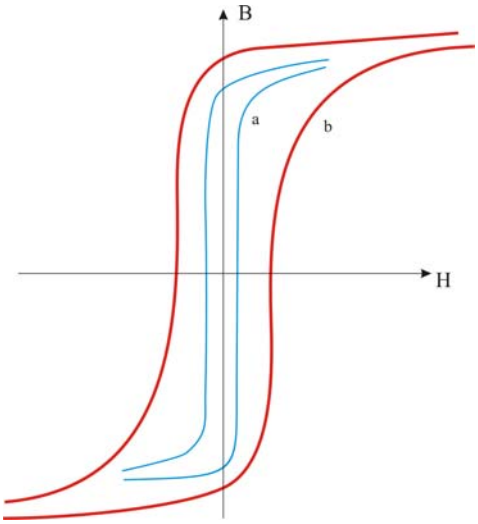

Figura 2.3: *Curva de histerese para* **Fe** *puro (b) e* **FeSi** - *Hypersil (a)*, [15].

orientado, [15].

As ligas de ferro silício (FeSi) semi-processados são produzidos sem tratamento térmico para desenvolvimento das propriedades magnéticas finais. Tais propriedades magnéticas são obtidas após um tratamento térmico a ser realizado pelo usuário final, [18].

2.4 Anisotropias Magnética

A *anisotropia* de um monocristal implica que existem direções preferenciais de orientação para **M**, as *direções de fácil magnetização*, [47].

Como o fenômeno de magnetização tem origem na estrutura eletrônica dos materiais, ocorrem interações com a estrutura cristalina do material. Estas anisotropias conferem ao material diferentes energias de magnetização para cada direção, pois a maior ou menor dificuldade em reverter a direção de magnetização depende diretamente da medida desta

propriedade, [17]. Os materiais ferromagnéticos não apresentam as mesmas propriedades magnéticas em todas as direções.

Existem três tipos de anisotropias que afetam a quantidade de energias necessária para magnetizar o material.

A anisotropia magnetocristalina é resultado do efeito das direções cristalográficas do material sobre a energia de magnetização. Esta energia, com a magnetização **M** formando um ângulo θ com a direção de fácil magnetização, é dada por:

$$E_k = K_1 \sin^2 \theta + O(\sin^4) \tag{2.1}$$

onde K_1 é a constante de anisotropia uniaxial, e $O(\sin^4)$ representa termos de quarta ordem no seno.

A anisotropia de forma que afeta a energia necessária para vencer a relutância da geometria da amostra ou das partículas que a compõem. O eixo de menor relutância, (normalmente o mais longo) necessita de menos energia para magnetizar. O formato esférico, por exemplo, não possui anisotropia de forma. A energia de anisotropia de forma de um elipsóide com magnetização formando um ângulo θ com o eixo de simetria (eixo c), figura 2.4, é dada em função dos fatores de desmagnetização N_i, por:

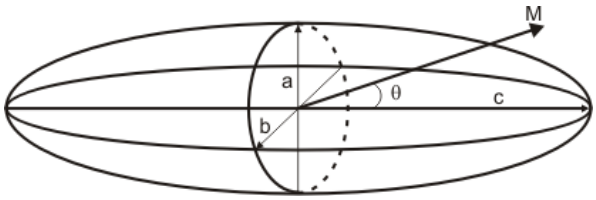

Figura 2.4: *Elipsóide com a magnetização formando um ângulo* θ com o eixo de simetria, [17, 30].

$$E_k = \frac{\mu_0}{2} N_c M^2 + \frac{\mu_0}{2} \left(N_a - N_c\right) M^2 \sin^2 \theta \tag{2.2}$$

Para o caso de elipsóide alongado, onde $\mathbf{c} \gg \mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ tem-se: $E_k \cong K_u sin^2\theta$, com

$$K_u = \frac{\mu_0}{2} N_a M^2 \tag{2.3}$$

N_a e N_c são os fatores de desmagnetização nas direções dos eixos $\mathbf{a}$ e $\mathbf{c}$, $\mathbf{M}$ nível de magnetização e $\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} Hm^{-1}$.

A anisotropia magnetoelástica é decorrente das deformações da estrutura cristalina provocadas pelas tensões mecânicas. Pode-se reduzir os efeitos danosos desta anisotropia através de tratamentos térmicos, para aliviar as tensões mecânicas gerado no material, por exemplo após o processo de estampagem. Ela é descrita como uma anisotropia uniaxial com uma constante de anisotropia $K_\sigma = (\frac{3}{2})\lambda_s \sigma$:

$$E_k = K_\sigma \sin^2 \theta \tag{2.4}$$

onde λ_s é a magnetostrição, e σ é a tensão interna.

Apesar dos diferentes mecanismos formadores de anisotropias, seus efeitos são equivalentes sobre a energia necessária para magnetização, [17, 30].

2.5 Domínios magnéticos

No interior de um material ferromagnético, os momentos magnéticos de cada átomo ordenam-se de tal forma a minimizar a energia total do sistema. Existem três energias importantes neste ordenamento. A energia de troca entre os spins dos átomos próximos entre

si (que é mínima quando os spins estão alinhados na mesma direção), a energia magnetocristalina entre os momentos dos átomos e a rede cristalina (que é mínima quando os momentos estão alinhados com o eixos de menor energia de anisotropia). O mínimo de energia no material é obtido com o aparecimento de subregiões denominadas domínios magnéticos. A interface que separa dois domínios adjacentes com sentidos opostos é denominada de parede de domínio magnético.

Uma representação simplificada da estrutura de domínios de um material ferromagnético policristalino pode ser vista na figura 2.5, [14].

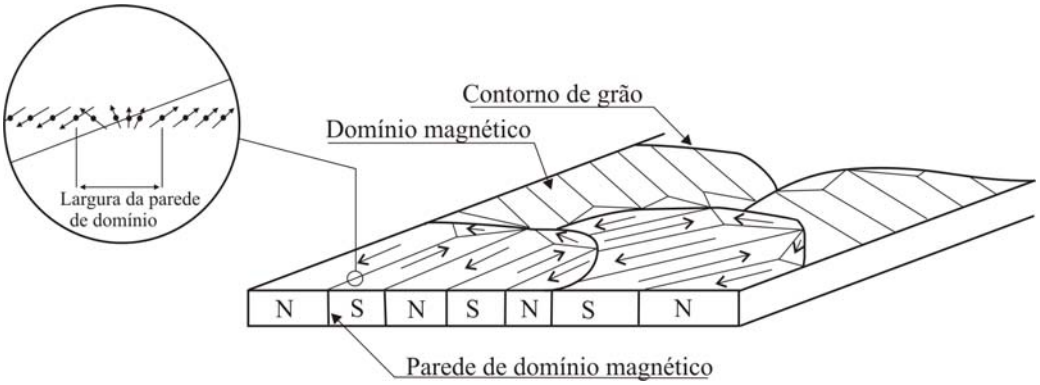

Figura 2.5: *Diagrama simplificado da estrutura de domínio de um material ferromagnético policristalino,* [14].

Capítulo 3

Espectroscopia Mössbauer

3.1 Absorção Ressonante Nuclear

Tal como o átomo, o núcleo também é um sistema de ligado que pode apresentar diversos estados quânticos, dotados de valores de energia bem definidas. Habitualmente, um átomo se encontra no chamado estado fundamental, que é o de energia mais baixa. Entretanto, quando um núcleo resulta de uma desintegração radiativas, ele geralmente se apresenta num de seus inúmeros estados excitados, que possuem maior energia. Tais estados são, porém, instáveis, pois o núcleo, em pouquíssimo tempo, retorna a seu estado fundamental, emitindo um fóton. Essa radiação eletromagnética de altíssima energia é chamada fóton gama.

Um estado excitado cuja vida média é τ, em geral, não pode ser representado por um único valor de energia. As transições nucleares de um estado excitado para o estado fundamental envolvem uma faixa de energia ΔE, conforme a figura 3.1(a).

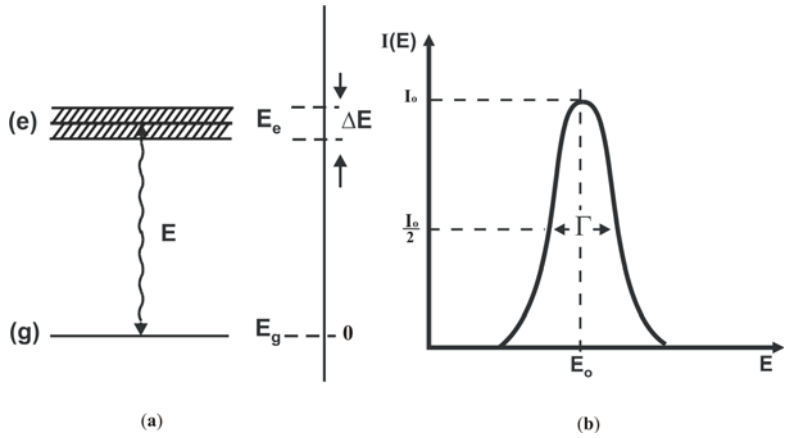

Figura 3.1: *(a) Diagrama de energia de transição de um estado excitado para o estado fundamental. (b) Linha espectral de transição nuclear. A intensidade I(E) representa o número de fótons γ emitidos (ou absorvidos) em função da energia E da radiação,* [3].

A incerteza na energia do estado relaciona-se com a incerteza na duração do sistema naquele estado de acordo com o princípio da incerteza de Heisenberg

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{3.1}$$

A incerteza na energia (ΔE) está relacionada com a largura Γ da linha espectral de transição medida, na metade da intensidade máxima. Isto é, Γ é a largura natural para um decaimento gama, conforme a figura 3.1(b).

Neste caso, a linha de emissão (ou absorção) possui uma forma Lorentziana, ou de Breit-Wigner [3], e é dada pela equação, 3.2

$$I(E) = const. \left(\frac{\Gamma}{2\pi}\right) \frac{1}{(E - E_o) + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \tag{3.2}$$

onde E_o é o valor mais provável para as energias emitidas.

Temos a considerar, ainda da equação 3.1, que a incerteza no tempo corresponde à vida média do estado nuclear excitado.

Assim sendo, a equação 3.1 assume a seguinte forma:

$$\Gamma_\tau = \hbar \tag{3.3}$$

Podemos observar na equação 3.3, que uma medida da largura natural resulta na determinação da vida média e vice-versa.

A técnica envolvida na espectroscopia Mössbauer usa raios gama emitido a partir de um núcleo em um estado excitado de energia E_e, sofrendo uma transição para o estado fundamental de energia E_g. O quantun de energia emitido é igual a diferença entre o dois estados de energia:

$$E_o = E_e - E_g \tag{3.4}$$

Sob determinadas condições que explicitaremos adiante, o raio gama emitido do núcleo da fonte radiotiva pode ser totalmente absorvido por um núcleo da mesma espécie, que na experiência é a *amostra* do material que esta sendo analisado. Quando o emissor decai emitindo um fotón com a energia necessária e suficiente para excitar o absorvedor, ocorre o que chamamos de absorção ressonante nuclear ou **Efeito Mössbauer**.

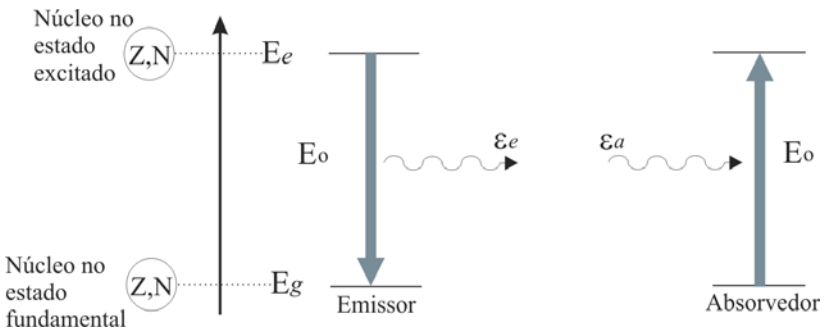

Figura 3.2: *Representação esquematica da absorção nuclear ressonante, onde ϵ_e é energia emitida e ϵ_a energia absorvida,* [3].

A máxima absorção ressonante ocorre somente se a linhas espectrais para o pro-

cesso de emissão e para o processo de absorção aparecem centradas na mesma posição de energia, isto é, E_o. A diferença de energia E_o deve ser exatamente a mesma $(\varepsilon_e = \varepsilon_a)$ para os dois sistemas, emissor e absorvedor, para que ocorra a transferência ressonante do fotón, conforme ilustra a figura 3.2.

3.2 Efeitos de Recuo

Se um raio γ (fóton), de energia média $E_o = E_e - E_g$, é emitido por um núcleo excitado de massa M, supondo que ele esteja em repouso antes do decaimento, um recuo é imposto ao núcleo, fazendo com que este mova-se com velocidade $\overrightarrow{v}$ em sentido oposto ao sentido da emissão do raio γ, conforme a figura 3.3 e fornecendo-lhe uma energia cinética de recuo:

$$E_R = \frac{1}{2}Mv^2 \tag{3.5}$$

A conservação do momento exige que:

$$p_n = -p_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \tag{3.6}$$

onde p_n e p_γ são respectivamente os momentos lineares do núcleo e do fóton, c é a velocidade da luz, e $E_\gamma = E_o - E_R$ é a energia emitida pelo quantum-γ.

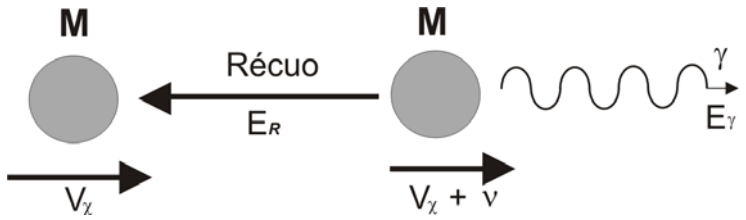

Figura 3.3: *Récuo de um núcleo livre durante a emissão de um raio γ*, [6].

Por causa da grande massa do núcleo, nós podemos escrever em uma aproximação não relativística:

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \tag{3.7}$$

Desde que o valor de E_R seja muito pequeno comparado ao de E_o é razoável assumir que $E_\gamma \approx E_o$; portanto podemos escrever a seguinte expressão para computar a energia de recuo de um núcleo em um átomo, ou molécula, isolado:

$$E_R = \frac{E_o^2}{2Mc^2} = 5,37.10^{-4}\frac{E_o^2}{A} \tag{3.8}$$

onde A é o número atômico do núcleo e E_o é dado em keV.

O efeito de recuo causa um deslocamento da linha de emissão da posição E_o para energias menores por uma quantidade E_R. No processo de absorção, para o raio-γ ser absorvido por um núcleo, é necessário uma energia total $E_\gamma = E_o + E_R$, para a transição do estado fundamental para o estado excitado e, em adição, para o efeito de recuo (para que $\overrightarrow{p}_n$ e $\overrightarrow{p}_\gamma$ tenham o mesmo sentido agora). Na figura 3.4 mostra esquematicamente as

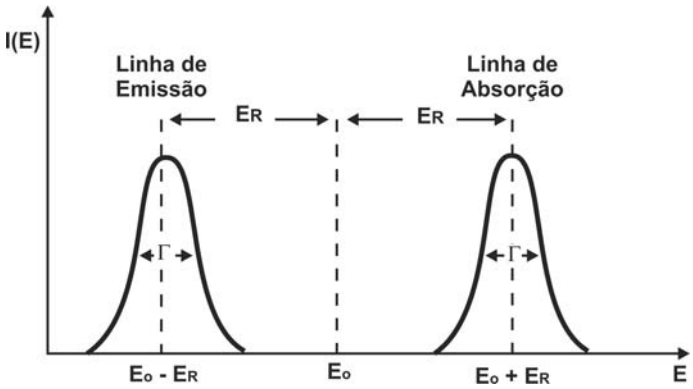

Figura 3.4: *Distribuição da energia dos fótons emitidos e absorvidos,* [3].

linhas de transição para a emissão e para a absorção, que são separadas por uma distância

$2E_R$ na escala da energia, que é de aproximandamente 10^6 vezes maior que a largura de linha natural Γ.

Em um sólido, um átomo Mössbauer ativo é, em certo grau, rigidamente ligado à rede. Se um raio-γ é emitido de um núcleo Mössbauer excitado, a energia de recuo concomitante, pode ser assumida como consistindo de duas partes:

$$E_R = E_{tr} + \overline{E_{vib}} \tag{3.9}$$

E_{tr} é a energia translacional transferida através de um momento linear ao cristal como um todo, e $\overline{E_{vib}}$ é energia vibracional da rede.

Grande parte da energia de recuo E_R é convertida em energia vibracional da rede, $\overline{E_{vib}}$, isto é, a energia de recuo é majoritariamente transferida para o sistema vibracinal da rede. Quando a energia de recuo do átomo livre E_R é maior que a energia característica de vibração da rede (fonon), mas menor que a energia de deslocamento ($\sim$ 25 eV), o átomo Mössbauer que está decaindo permanecerá em sua posição na rede e dissipará $\overline{E_{vib}}$ através do aquecimento da vizinhança próxima. Por outro lado, se E_R é menor que a energia caracteristica do fonon (que é da ordem de 10^{-2} eV para os sólidos), $\overline{E_{vib}}$ é dessipada alterando a energia vibracional dos osciladores de múltiplos inteiros da energia de fonon $\hbar\omega_E$ da rede cristalina (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 nos mostra que existe uma certa probabilidade f de não-excitação da rede (energia transferida é $0.\hbar\omega_E$, chamada de processo-zero-fonon). A "fração sem recuo" é chamada de fator f, e denota a fração de transições nucleares que ocorrem sem recuo. Podemos, portanto, escrever (para $E_R << \hbar\omega_E$)

$$E_R = (1 - \mathrm{f})\hbar\omega_E \tag{3.10}$$

e

$$\mathrm{f} = 1 - E_R/\hbar\omega_E = 1 - k^2 \left\langle x^2 \right\rangle, \tag{3.11}$$

onde $\left\langle x^2 \right\rangle$ é o valor esperado do quadrado da amplitude vibracional da rede na direção x e $\overrightarrow{k}$ é o vetor de propagação. A fração sem recuo na espectroscopia Mössbauer é equivalente à fração do processo de espalhamento de raios-x sem excitação da rede. Uma expressão mais geral para f é:

$$\mathrm{f} = \exp(-E_R/\hbar\omega_E) = \exp(-k^2 \left\langle x^2 \right\rangle). \tag{3.12}$$

De (3.12) obtemos (3.11) fazendo $\mathrm{E}_R << \hbar\omega_E$.

O modelo de Debye para sólidos leva a seguinte expressão para a fração sem recuo:

$$\mathrm{f} = \exp\left[\frac{-6E_R}{k_B\Theta_D}\left\{\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1}dx\right\}\right], \tag{3.13}$$

que se reduz por aproximações a:

$$\mathrm{f} = \exp\left[-\frac{E_R}{k_B\Theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2}\right)\right] \text{ para T} << \Theta_D, \tag{3.14}$$

ou

$$\mathrm{f} = \exp\left(-\frac{6E_R T}{k_B\Theta_D^2}\right) \text{ para T} > \Theta_D. \tag{3.15}$$

k_B é o fator de Boltzmann e $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ a temperatura de Debye.

Destas expressões podemos concluir que:

(i) f aumenta com o decréscimo da energia de recuo, ou seja, com o decréscimo da energia de transição E_γ;

(ii) f aumenta com o decréscimo da temperatura;

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

rede. (Θ_D é geralmente grande para sistemas metálicos e pequena para metais orgânicos complexos).

O fator f é também chamado de "fator de Debye-Waller " (ou "fator de Lamb-Mössbauer "). Valores característicos para f são, por exemplo, 0.91 para a transição gama de 14.4 keV no ^{57}Fe, [2, 3].

3.3 O Efeito Mössbauer

Na seção anterior nós vimos que o efeito de recuo em átomos livres ou fracamente ligados muda a linha da transição-γ por um fator E_R. Para obtermos sucesso na absorção nuclear ressonante de raios-γ devemos fazer as linhas de emissão e de absorção coincidirem, ou, pelo menos, se sobrepoem parcialmente, fazendo-se uso do efeito Doppler para compensar as perdas de energia de recuo. Moon, em 1950, obteve sucesso ao montar a fonte sobre uma ultracentrífuga, movendo-a com alta velocidade com relação ao absorvedor. Outros experimentos, mais tarde, também obtiveram sucesso; todos basicamente similares, onde a perda energia devido ao recuo era compensada pelo efeito Doppler.

A verdadeira revolução na absorção nuclear ressonante de raios-γ, porém, veio com a descoberta de Mössbauer em Heidelberg. Através de um arranjo experimental ele tentava medir o tempo de vida do estado de 129 keV no ^{191}Ir. Ele planejou obter a absorção nuclear ressonante fazendo uma superposição parcial das linhas de emissão e de absorção através de um alargamento térmico das linhas. Abaixando a temperatura ele esperava que as linhas de transição afinassem por causa da diminuição no alargamento Doppler efetivo e consequentemente uma diminuição no grau de superposição. Mössbauer acabou obser-

vando o contrário: o efeito de ressonância aumentou com o resfriamento da fonte e do absorvedor. Mössbauer não notou somente este notável efeito experimental, que não era consistente com a predição de afinamento das linhas de transição-γ com o decréscimo da temperatura, mas também apresentou uma explicação que baseada no processo zero-fonon no cristal, associado com a emissão e a absorção de raios-γ. Em outras palavras, com uma certa probabilidade f, que aumenta com o decréscimo da temperatura, o estado quântico da rede permanece não modificado durante a transição nuclear. O fator f descreve a fração sem recuo da transição nuclear e é uma medida da absorção nuclear sem recuo da radiação-γ - o efeito Mössbauer, [3].Atualmente os experimentos Mössbauer (veja a figura 3.5), geralmente

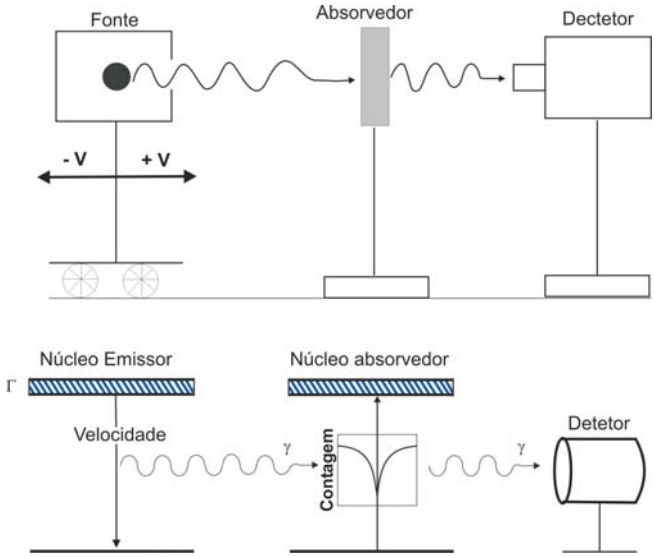

Figura 3.5: *Exemplo simples de um espectro Mössbauer da emissão e absorção,* [3, 6].

são feitos movendo-se a fonte e o absorvedor relativamente um ao outro (alguns são feitos movendo-se a fonte e mantendo-se o absorvedor parado e outros vice-versa) de uma forma controlada e regitrando os quanta-γ transmitidos em função da velocidade relativa (veloci-

dade Doppler). O espectro Mössbauer, o gráfico da transmissão relativa versus velocidade Doppler, mostra máxima ressonância e portanto mínima transmissão relativa em velocidades relativas onde as linhas de emissão e absorção superpoem-se idealmente, conforme a figura 3.6. Como será discutido a seguir, o espectro Mössbauer é um retrato das interações

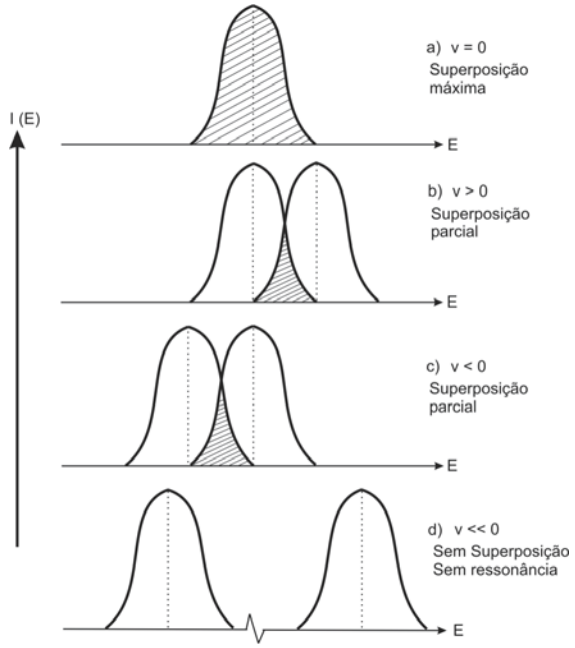

Figura 3.6: *Transmissão relativa de récuo em função da velocidade Doppler,* [3].

hiperfinas dos átomos da amostra, e diversos parâmetros podem ser extraidos do espectro, que permite determinar-se fases químicas e magnéticas da amostra, como uma impressão digital, conforme é mostrada esquematicamente na figura 3.7, [4].

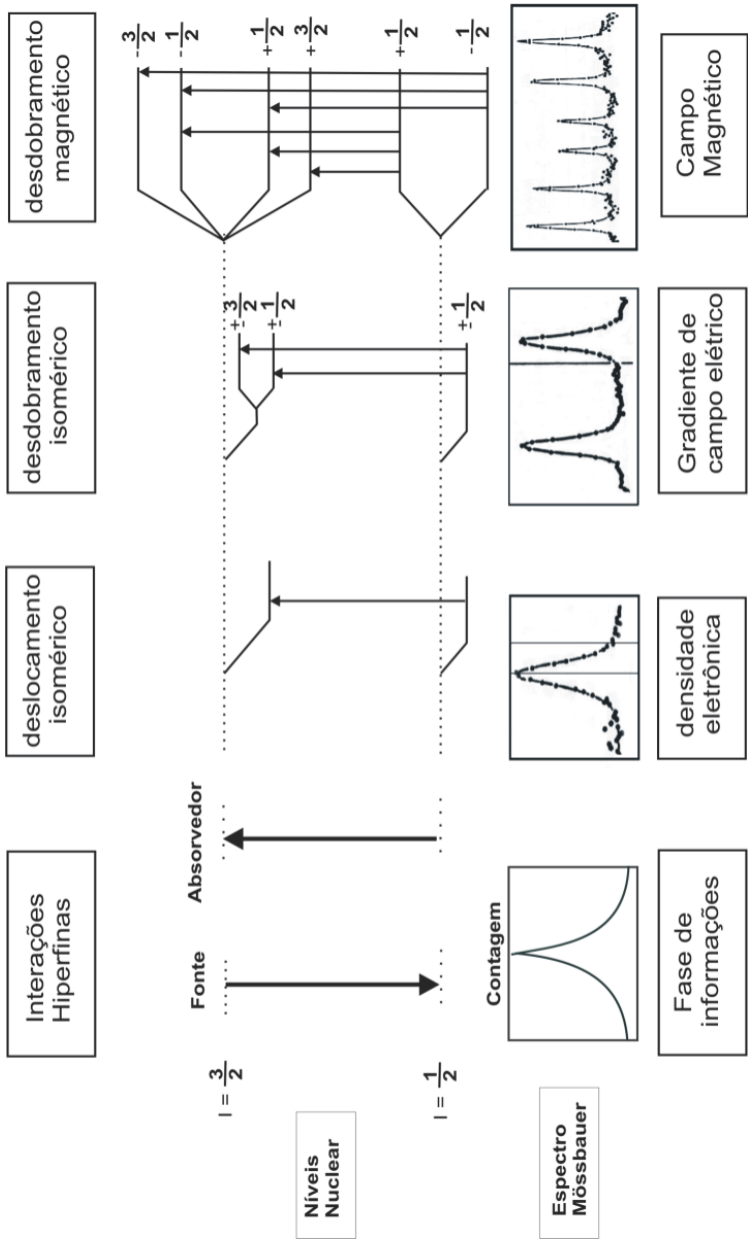

Figura 3.7: *Diagrama esquemático dos parâmetros de um espectro Mössbauer.*

Capítulo 4

Interações Hiperfinas

O núcleo normalmente está submetido a campos elétricos e magnéticos, originados pela camada eletrônica do próprio átomos e pelos átomos vizinhos. Como o núcleo é positivamente carregado, possui intrinsicamente vários tipos de momento nucleares. Estes momentos interagem com os campos elétricos e magnético existentes na região nuclear, pertubando os níveis de energia. As perturbações oriundas dessas interações são conhecidas como *Interações Hiperfinas Nucleares.*

Como a largura de linha das transições nucleares é pequena, para núcleos de meia vida relativamente longa, a absorção ressonante é, nestes casos, extremamente sensível a variações na energias dos níveis nucleares. Assim, pode-se analisar a vizinhança eletrônica do núcleo através das interações hiperfinas. As principais interações hiperfinas são:

- Deslocamento Isomérico (δ);

- Desdobramento Quadrupolar (ΔE_Q);

- Interação Magnética (H_{eff}).

4.1 Interação Hiperfina Elétrica

A energia total da interação eletrostática entre um núcleo com carga Ze e as cargas que o rodeiam pode ser expressa como:

$$E_{el} = \int \rho_n(r) V(r) d\tau \tag{4.1}$$

onde $\rho_n(r)$ representa a densidade de carga nuclear em um ponto com coordenadas r = (x_1, x_2, x_3) e V(r) é o potencial coulombiano existente no ponto r, devido à todas as outras cargas.

Considerando o centro do sistema de coordenadas coincidente com o centro de simetria da carga nuclear, e expandindo V(r) em uma série de Taylor em torno do ponto r = 0, resulta:

$$V(r) = V_o + \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial x_i}\right)_o x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial x_i \partial x_j}\right)_o x_i x_j + ... \tag{4.2}$$

Substituindo a eq. 4.2 na eq. 4.1

$$E_{el} = V_o \int \rho_n(r) d\tau + \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_o . \int \rho_n(r) x_i d\tau + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_o . \int \rho_n(r) x_i x_j d\tau + ... \tag{4.3}$$

Com $\int \rho_n(r) d\tau$ representando a carga nuclear, o primeiro termo da eq. 4.3 fica dado por eZV_o. Este termo representa a interação eletrostática entre o núcleo considerando como sendo um ponto e as outras cargas no material.

O segundo termo da eq. 4.3 expressa a interação elétrica de dipolo nuclear, que não existe devido à simetria do núcleo. Termos pares de ordens superiores não existem pelo mesmo motivo. Termos de ordem ímpar maiores que a terceira são despresíveis por representarem energias de interação muito pequenas para serem observadas pela espectroscopia

Mössbauer. Portanto, o único termo restante de interesse na eq. 4.3 é o terceiro, pois como vemos, expressa a interação elétrica do quadrupolo nuclear.

4.2 Deslocamento Isomérico (δ)

O deslocamento isomérico δ, (também chamado de deslocamento químico) provém da interação energética da parte da nuvem eletrônica com a carga nuclear dentro do volume do núcleo.

Através da interação elétrica de monopolo podemos entender a interação eletrostática coulombiana entre a carga nuclear, que estende-se por um volume finito, e elétrons dentro da região nuclear. Elétrons-s possuem facilidade em penetrar na região nuclear e gastar uma fração do seu tempo lá. Elétrons com momento angular não-nulo (elétrons-p, -d, -f) não possuem esta facilidade. O deslocamento isomérico nos dá diretamente medidas sobre a densidade eletrônica no núcleo, que pode nos fornecer informações sobre o estado de valência do íon em estudo.

Resolvendo-se, o primeiro termo da eq. 4.3, para um núcleo de raio R, uniformemente carregado, numa região onde a densidade de elétrons é $|\psi(o)|^2$, pode-se mostrar que a energia de interação é dada por:

$$E_I = (\frac{2\pi}{5}) Ze^2 \left|\psi(o)\right|^2 R^2 \equiv \delta E \tag{4.4}$$

onde δE mede quanto o nível de energia de um estado nuclear é modificado devido às interações coulombianas. Escrevemos $\delta E \equiv E_I$ para expressar uma mudança de energia muito pequena ($\simeq 10^{-8}$eV).

Considerando R_e, o raio do estado nuclear excitado, que é em geral levemente

diferente com relação ao raio do estado nuclear fundamental R_g, a mudança de energia descrita pela eq. 4.5 será diferente para os dois estados. Então:

$$\Delta E = E_s - E_o = (\delta E)_e - (\delta E)_g = (\frac{2\pi}{5}) Z e^2 \left|\psi(o)\right|^2 [R_e^2 - R_g^2] \tag{4.5}$$

é a mudança de energia na emissão ou absorção de um raio-γ devido à densidade eletrônica no núcleo. Todos os termos exceto $|\psi(o)|^2$ são constantes para uma dada transição nuclear. Em experimentos, a energia de perturbação total não é medida, mas a diferença entre as transições de energia de uma fonte (densidade eletrônica $|\psi(o)|_s^2$) e um absorvedor ($|\psi(o)|_a^2$).

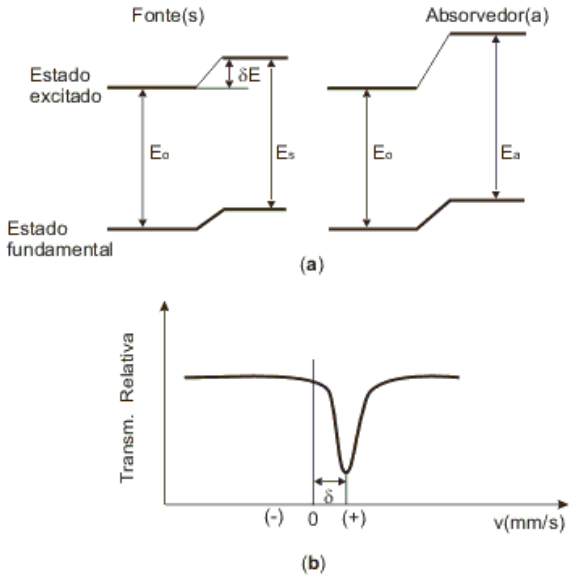

Figura 4.1: *(a) Diagrama esquemático do deslocamento isomérico dos níveis nucleares; (b) Espectro Mössbauer resultante,* [3].

Esta energia de interação muda levemente os níveis de energia nucleares, como mostrado na figura 4.1. O deslocamento isomérico em um experimento é, então, igual a:

$$\delta_{IS} = (\Delta E)_a - (\Delta E)_s = (\frac{2\pi}{5}) Z e^2 [|\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_s^2].[R_e^2 - R_g^2] \tag{4.6}$$

Como as mudanças entre R_e e R_a são geralmente muito pequenas ($\sim$ 0,01%), uma formulação alternativa conveniente, usando δR = R_e - R_g, é:

$$\delta_{IS} = (\frac{4\pi}{5})Ze^2R^2[\frac{\delta R}{R}]\{|\psi(o)|_a^2 - |\psi(o)|_s^2\} \tag{4.7}$$

Os valores de $(\frac{\delta R}{R})$ dos isótopos Mössbauer usado com mais freqüência, estão na tabela 4.1, [4].

Isótopos	$(\frac{\delta R}{R})\times 10^{-4}$
^{57}Fe	-14
^{119}Sn	+ 1.2
^{121}Sb	- 6.6
^{151}Eu	+ 3

Tabela 4.1: *Isótopos Mössbauer*, [4].

Existem dois mecanismos básicos para que a valência do íon sobre estudo influencie $|\psi(o)|^2$ e os efeitos de mudança na energia do deslocamento isomérico. O primeiro é uma mudança direta em $|\psi(o)|^2$ devido à presença ou ausência de elétrons de valência s. Este é o contribuidor primário para mudanças de densidade eletrônica no isótopo largamente estudado ^{119}Sn.

Em íons de elementos de transição, onde mudanças de valência ocorrem via uma mudança no número de eletrons d ou f, mudanças não-diretas em $|\psi(o)|^2$ no núcleo são produzidas, devido às densidades de carga desses elétrons serem desprezíveis no núcleo. Isto é, uma mudança substancial indireta em $|\psi(o)|^2$ total originado da envoltura alterada da casca mais externa dos elétrons s. Por exemplo, no ferro, se um elétron 3d é removido (aumentando a valência para 1), os elétrons 4s poderão ser puxados para fechar o núcleo, e a densidade de carga devido à eles poderá crescer. Note que neste caso, um acréscimo

na valência, correspondente à remoção de um elétron não-s, resulta em um acréscimo na densidade total de elétrons no núcleo, [3]. A conecxão entre o deslocamento isomérico e a

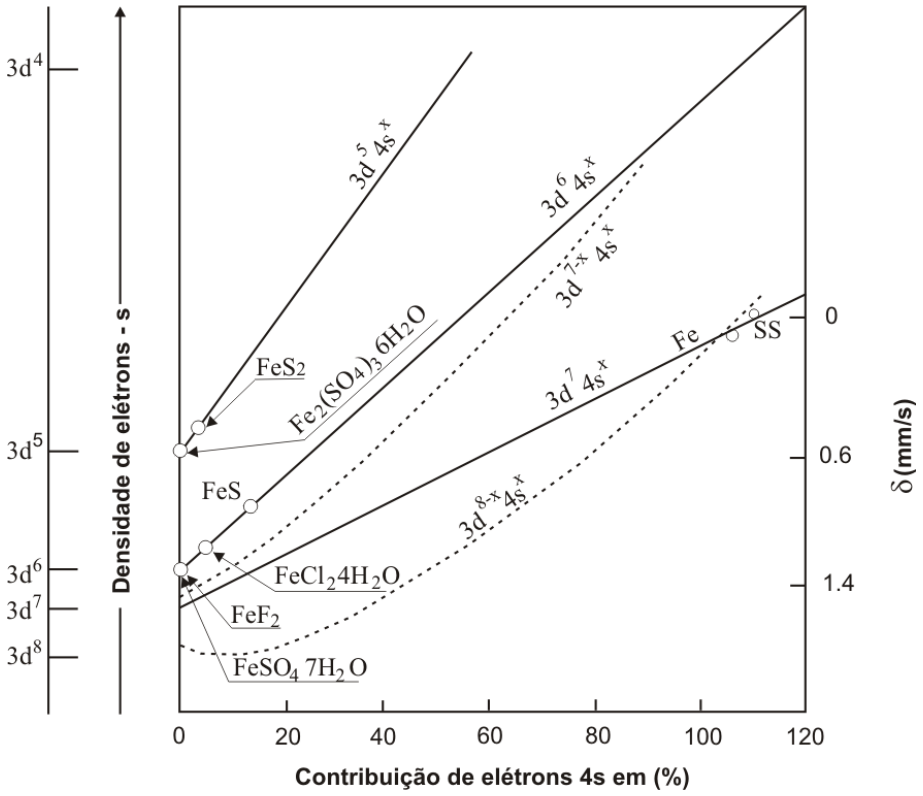

Figura 4.2: *Diagrama Walker [SS = stainless steel (aço inoxidável)]*, [4].

estrutura eletrônica dos átomos Mössbauer está bem exemplificada pelo diagrama de Walker para o ^{57}Fe, conforme a figura 4.2. Facilmente pode ser visto que δ é afetado pelo grau de ocupação não só dos elétrons do orbital s mas também dos elétrons do orbital d, por meio de seu efeito de blindagem nos elétrons s, [4].

4.3 Interação Elétrica de Quadrupolo

Na discussão sobre a interação elétrica de monopolo, isto é, o deslocamento isomérico, consideramos a distribuição de carga nuclear como sendo uniforme e esféricamente simétrica. Neste caso o momento de quadrupolo nuclear é zero e o terceiro termo da eq. 4.3, que representa a interação elétrica de quadrupolo, E_Q, desaparece. E_Q também pode ser zero, se as cargas extranucleares (elétrons e íons da rede) são arranjadas em uma simetria cúbica. Portanto, a interação elétrica de quadrupolo ocorre somente se existir um momento de quadruplo nuclear observável e, simultaneamente, um gradiente de campo elétrico (GCE) não-nulo no núcleo.

4.3.1 Momento de Quadrupolo Nuclear

Em muitos núcleos a distribuição da carga nuclear é, realmente, desviada da simetria esférica. Este desvio pode mudar, dependendo do estado de excitação nuclear, isto é, estado fundamental, 1° estado excitado, 2° estado excitado, etc. O desvio é dado pelo momento de quadruplo elétrico eQ, que é um tensor (3 x 3) com elementos

$$Q_{ij} = \int \rho_n(r)(x_i x_j - \delta_{ij} r^2) d\tau \tag{4.8}$$

ρ_n é a carga nuclear; x_i, x_j são as coordenadas cartesianas de r; e δ_{ij} é a delta de Kronecker [3].

Se escolhermos x_i, x_j como sendo as coordenadas x, y, z no sistema principal de eixos, tal que fora da diagonal os elementos Q_{ij} sejam zero, e tomando o eixo z como eixo de quantização, podemos definir o momento de quadrupolo elétrico para a distribuição de

carga nuclear de simetria cilíndrica como:

$$Q \equiv \frac{1}{e} \int \rho_n(r)(3z^2 - r^2)d\tau = \int \rho_n(r) r^2 \left(3\cos^2\theta - 1\right) d\tau \tag{4.9}$$

onde θ é o ângulo entre o eixo de simetria e o vetor $\overrightarrow{r}$; z = r . cos θ (em coordenadas esféricas).

Q é positivo para um núcleo alongado (formato de charuto), e negativo para um núcleo achatado (formato de disco). Q é zero para um núcleo com distribuição esférica de carga $\rho_n(r)$. Estados nucleares com número quântico de spin I = 0, 1/2 não possuem momento de quadruplo observável. Somente estados nucleares com I > 1/2 possuem um momento de quadrupolo elétrico espectroscópico diferente de zero e portanto podem interagir com um campo elétrico não-homogêneo, descrito pelo gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo. Como Q é constante para um dado nuclídeo Mössbauer, mudanças na energia de interação quadrupolar observadas em diferentes compostos de um dado nuclídeo Mössbauer sobre condições experimentais constantes provém somente de mudanças no GCE no núcleo. Toda informação sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo Mössbauer pode ser extraída da medida da energia de interação quadrupolar, originada de mudanças no GCE. A interpretação dos desdobramentos quadrupolares necessita, portanto, de conhecimentos sobre a origem do GCE e como ele é alterado por influências qúimicas e físicas.

4.3.2 Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

Uma carga puntual a uma distância r = $(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ do núcleo (localizada na origem do sistema de coordenadas) pode causar um potencial V(r) = q/r no núcleo. O campo elétrico $\overrightarrow{E}$ no núcleo é o gradiente negativo do potencial, - $\overrightarrow{\nabla}$V, e o gradiente de

campo elétrico GCE é dado por:

$$GCE = \vec{\nabla}\vec{E} = \vec{\nabla}\vec{\nabla}V = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix} \tag{4.10}$$

onde:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial i \partial j} = q(3ij - r^2\delta_{ij})r^{-5}, (i, j = x, y, z) \tag{4.11}$$

são as nove componentes do tensor GCE 3 x 3. Somente cinco destas componentes são independentes, por causa da forma simétrica do tensor, i.e., $V_{ij} = V_{ji}$, e devido à equação de Laplace, é necessário que o GCE seja um tensor de traço nulo:

$$\sum_i V_{ii} = 0, \ i = x, y, z. \tag{4.12}$$

No sistema principal de eixos, os elementos fora da diagonal desaparecem. Se escolhermos os eixos principais como tendo a ordem:

$$|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}| \tag{4.13}$$

podemos especificar o GCE por dois parâmetros independentes, que são:

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

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{4.14}$$

Através da eq. 4.14, verifica-se que $0 \leq \eta \leq 1$. Para eixos de simetria de ordem quatro e de ordem 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 um sistema com dois eixos de simetria de ordem três ou superior mutuamente perpendiculares, o GCE é zero.

Em princípio, podemos considerar duas fontes que podem contribuir para o GCE total:

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

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

4.3.3 Desdobramento Quadrupolar

A interação entre o momento de quadrupolo elétrico do núcleo, Q, como definido pela eq. 4.9, no sistema principal de eixos com o eixo z como eixo de quantização, e o GCE no núcleo , descrito por V_{zz} e η, pode ser expressa pelo Hamiltoniano

$$\widehat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3\widehat{I}_z^2 - \widehat{I}^2 + \eta(\widehat{I}_+^2 + \widehat{I}_-^2)/2]. \tag{4.15}$$

I é o número quântico de spin nuclear, $\widehat{I}$ é o operador de spin nuclear, $\widehat{I}_\pm = \widehat{I}_x \pm i\widehat{I}_y$ são os operadores de mudança, e $\widehat{I}_x, \widehat{I}_y, \widehat{I}_z$ são os operadores das projeções do spin nuclear sobre os eixos principais. Os autovalores E_Q para o operador $\widehat{H}_Q$ são:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3m_I^2 - I(I+1)](1+\eta^2/3)^{1/2}, \tag{4.16}$$

onde m_I = I, I - 1, ..., -I é o número quântico magnético de spin nuclear.

A interação elétrica de quadrupolo causa um desdobramento dos (2I + 1) níveis de energia degenerados de um estado nuclear com número quântico de spin I > 1/2 em subestados $|I, \pm m_I\rangle$, sem mudar o baricentro do nível. Os subestados são caracterizados pela magnitude do número quântico magnético de spin $|m_I|$, mas não se pode distinguir

o sinal de m_I por causa da segunda potência de m_I em (4.16). Portanto, os subestados $|I, \pm m_I\rangle$ provenientes do desdobramento quadrupolar nuclear permanecem duplamente degenerados. A degenerescência de segunda ordem pode ser removida, como veremos adiante, através de uma perturbação magnética.

Como um exemplo, o efeito da interação elétrica de quadrupolo no ^{57}Fe, com I = 3/2 no estado 14.4 keV e I = 1/2 no estado fundamental, é mostrado na Figura 4.3. O estado fundamental nuclear com I = 1/2 não está desdobrado, porque não existe momento de quadrupolo espectroscópico em núcleos com I = 0, 1/2. O estado excitado com I =3/2 desdobra-se em dois subestados duplamente degenerados $|3/2, \pm 3/2\rangle$ e $|3/2, \pm 1/2\rangle$. Usando (4.16), as energias de perturbação $E_Q(\pm m_I)$ para os subestados no caso de um GCE axialmente simétrico ($\eta = 0$) são as seguintes:

$$E_Q(\pm 3/2) = 3eQV_{zz}/12 \text{ para I} = 3/2, \text{ m}_I = \pm 3/2 \tag{4.17}$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -3eQV_{zz}/12 \text{ para I} = 3/2, \text{ m}_I = \pm 1/2 \tag{4.18}$$

De 4.18 vemos que a magnitude da energia de perturbação, $|E_Q(\pm m_I)|$, é a mesma para ambos subestados, indicando que o baricentro do nível I = 3/2 não é afetado pela interação elétrica de quadrupolo. A diferença de energia ΔE_Q entre os dois subestados é:

$$\Delta E_Q = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = eQV_{zz}/2 \tag{4.19}$$

Em um experimento Mössbauer, onde a linha de emissão da fonte é um singleto, podemos observar duas linhas de ressonância, geralmente chamadas de dubleto quadrupolar, de iguais intensidades (exceto para a ocorrência de uma fração sem recuo f anisotrópica em uma substância policristalina, chamada de efeito Goldanskii-Karyagin, ou exceto para o

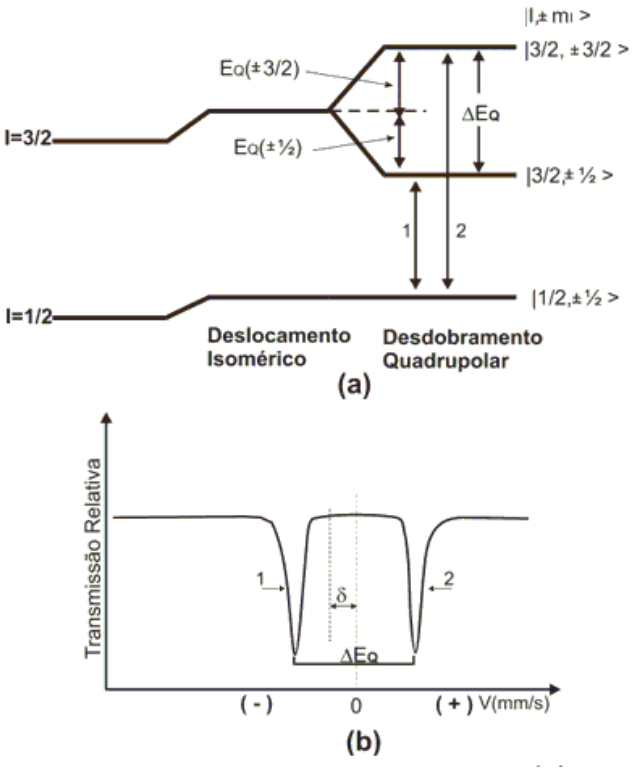

Figura 4.3: *Diagrama esquemático dos níveis de energia, representando o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar, e o espectro Mössbauer resultante,* [3].

aparecimento de textura) com aparência como mostrada na figura 4.3. A distância Δ entre as duas linhas de ressonância corresponde à diferença de energia ΔE_Q de (4.18) e é chamada de desdobramento quadrupolar. ΔE_Q é outro parâmetro Mössbauer de grande importância em aplicações químicas do efeito Mössbauer. O desdobramento quadrupolar nos leva à conclusões a respeito de propriedades de ligações e problemas de estruturas eletrônicas e moleculares.

4.4 Interação Hiperfina Magnética

Um núcleo atômico no estado de energia E e número quântico de spin I >0 possui um momento de dipolo magnético $\vec{\mu}$ e pode interagir com um campo magnético $\vec{H}$ existente na região nuclear. A interação é chamada de interação magnética de dipolo ou efeito Zeeman nuclear e pode ser descrita pelo Hamiltoniano:

$$\widehat{H}_m = -\vec{\mu}.\vec{H} = -g_N \beta_N \widehat{\vec{I}}.\widehat{\vec{H}} \tag{4.20}$$

onde g_N é o fator nuclear de Landé, $\beta_N = e\hbar/2Mc$ (M: massa do núcleo) é o magneton nuclear.

Diagonalizando a matriz de perturbação de primeira ordem, obtemos os autovalores E_M para $\widehat{H}_M$ como sendo:

$$E_M(m_I) = -\mu H m_I/I = -g_N \beta_N H m_I \tag{4.21}$$

O efeito Zeeman nuclear desdobra o estado nuclear com número quântico de spin I em 2I+1 igualmente espaçados em substados não degenerados $|I, m_I\rangle$, que são caracterizados pelo sinal e a magnitude do número quântico magnético de spin nuclear m_I. A figura 4.4 mostra esquematicamente o efeito da interação magnética de dipolo 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 subestados do estado fundamental são encontradas através das seguintes regras de seleção para transições de dipolo magnético: $\Delta I = 1$, $\Delta m = 0, \pm 1$. As seis transições possíveis para o ^{57}Fe são mostradas na figura 4.4. Os números circulados referem-se às intensidades

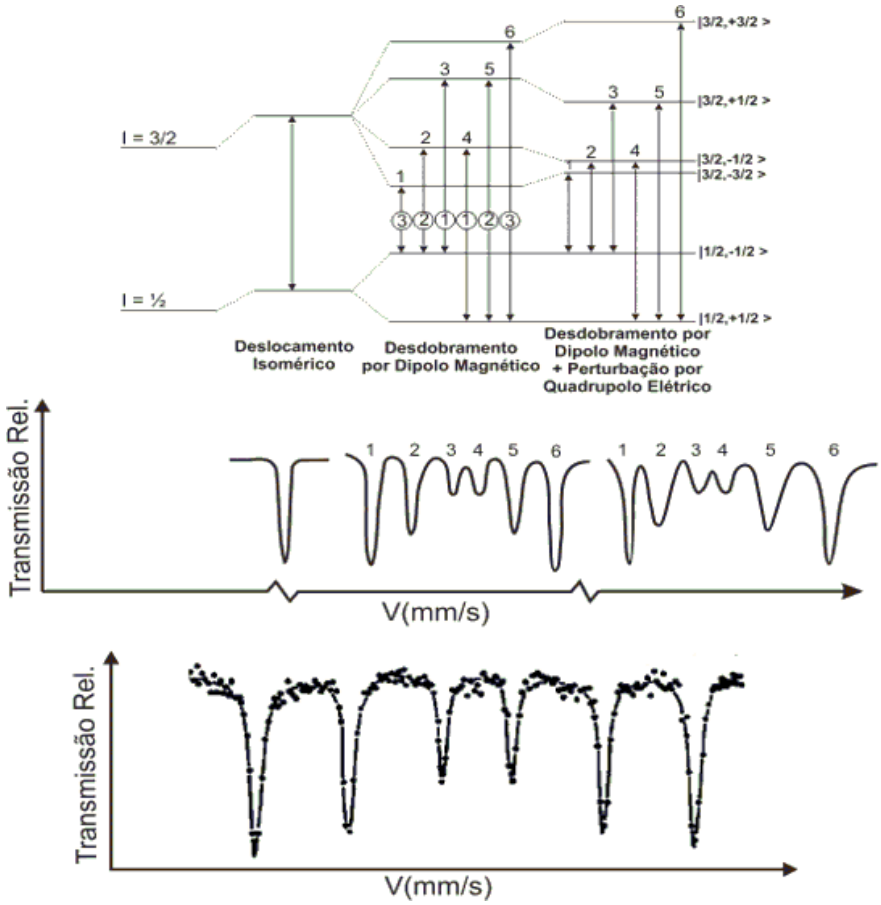

Figura 4.4: *Diagrama esquemático dos níveis de energia do deslocamento isomérico, desdobramento de dipólo magnético, desdobramento de dipólo magnético e mais pertubação de quadrupolo elétrico e o espectro Mössbauer resultante,* [3].

relativas (para orientação isotrópica do campo magnético com respeito à propagação do raio-γ) como determinado pelos quadrados dos coeficientes de Clebsch-Gordan Em um experimento Mössbauer com uma fonte de linha simples e uma substância magnéticamente ordenada como absorvedor, onde geralmente observamos um sexteto ressonante, o centróide pode ser deslocado da velocidade zero pela interação de monopolo elétrico (deslocamento isomérico).

O desdobramento magnético hiperfino possibilita a determinação do campo mag-

nético hiperfino atuando no núcleo. Existem várias fontes contribuindo para o campo magnético efetivo, as mais importantes são:

1. 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.

2. A contribuição H^L do movimento orbital dos elétrons de valência com o número quântico de momento orbital total L;

3. uma contribuição H^d, chamado de campo de spin dipolar, proveniente do spin do elétron do átomo considerado. Então:

$$H_{hip} = H^C + H^L + H^d \tag{4.22}$$

Havendo aplicação de um campo magnético externo, o campo efetivo será:

$$H_{eff} = H_{ext} + H_{hip} \tag{4.23}$$

4.5 Interações Hiperfinas Combinadas.

Freqüentemente os níveis de energia de um estado nuclear são afetados simultaneamente pelos três tipos de interações hiperfinas. Como o deslocamento isomérico só desloca o centro de simetria do espectro, interessa-nos o Hamiltoniano das interações magnéticas e de quadrupolo elétrico:

$$H_{tot} = H_M + H_Q \tag{4.24}$$

O caso mais geral é aquele em que a direção do campo magnético $\overrightarrow{H}_{eff}$ não coincide com o eixo principal z do GCE. (figura 4.4). O hamiltoniano é expresso por:

$$H_{tot} = -g\beta_N H_{eff} I_z + \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)}\left[3I_{z'}^2 - I^2 + \eta(I_{x'}^2 - I_{y'}^2)\right] \tag{4.25}$$

Para calcular os autovalores de energia é necessário então encontrar os elementos matriciais $\mathrm{H}_{mm'} = \langle I_m | H_{tot} | I_{m'} \rangle$, construir o operador H_{tot} em forma matricial e diagonalizá-lo No entanto, é preciso antes expressar os I_j 's no sistema principal de eixos , o que é conseguido através da transformação ortogonal dada em função de θ e ϕ .

A solução analítica geral, é extremamente complicada. Entretanto, alguns casos particulares possuem soluções simples:

1) Tensor GCE. axialmente simétrico ($\eta = 0$) cujo eixo principal z é paralelo a $\overrightarrow{H}_{eff}$.

Neste caso, o Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H_{tot} = -g\beta_N H_{eff} I_z + \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)}\left[3I_z^2 - I^2\right] \tag{4.26}$$

o qual, para o caso do ^{57}Fe (I_1= 3/2) tem como autovalores

$$E = -g\beta_N H_{eff} m_z + (-1)^{|m_Z|+1/2}\frac{eV_{zz}Q}{4} \tag{4.27}$$

2) Tensor GCE. axialmente simétrico cujo eixo principal faz ângulo θ com $\overrightarrow{H}_{eff}$ e, $\left|\frac{eV_{zz}Q}{g\beta_N H}\right| << 1$.

Aqui não há restrições geométricas mas a interação quadrupolar é muito pequena se comparada com a magnética. Os autovalores são (para o ^{57}Fe, $\mathrm{I}_1 = 3/2$).

$$E = -g\beta_N H_{eff} m_z + (-1)^{|m_Z|+\frac{1}{2}}\frac{eV_{zz}Q}{8}(3\cos^2\theta - 1) \tag{4.28}$$

3) Tensor GCE. geral cujo eixo principal z 'coincide com a direção de $\overrightarrow{H}_{eff}$.

$$E(^{57}Fe, I_1 = 3/2) = \left\langle \begin{array}{l} \frac{1}{2}g\beta_N H_{eff} \pm \frac{eV_{zz}Q}{4}\left[\left(1 + \frac{4g\beta_N H_{eff}}{eV_{zz}Q}\right)^2 + \frac{n^2}{3}\right]^{1/2} \\ -\frac{1}{2}g\beta_N H_{eff} \pm \frac{eV_{zz}Q}{4}\left[\left(1 - \frac{4g\beta_N H_{eff}}{eV_{zz}Q}\right)^2 + \frac{n^2}{3}\right]^{1/2} \end{array} \right. \tag{4.29}$$

A figura 4.4 apresenta um exemplo do diagrama de níveis de um núcleo na presença dos três tipos de interações, [3, 4].

Capítulo 5

FeSi

5.1 Introdução

Neste capítulo, são apresentados resultados experimentais retirados da literatura, que serão posteriormente discutidos e analisado no capítulo 8.

5.2 Núcleo Magnéticos Laminados

Nos materiais magnéticos ocorre perda de energia cada vez que o material é submetido a um ciclo de histerese. As perdas dependem da metalurgia do material, particularmente da percentagem de silício, da espessura do material no plano normal ao campo, da indução magnética máxima e da freqüência de trabalho (50 Hz ou 60 Hz).

As perdas por histerese são minimizadas através de tratamento térmico apropriado das chapas de ferro-silício. As chapas são assim construídas de maneira a terem propriedades magnéticas melhores segundo uma direção preferida. Sua permeabilidade magnética nesta

direção pode ser cerca de duas vezes maior que nas chapas de tipo clássico, sendo as perdas no ferro reduzidas. Tais chapas são do tipo grão "orientado". A estrutura cristalina dessas chapas é orientada de modo que a direção de mais fácil magnetização seja sensivelmente paralela à direção de laminação. Para obter chapas de cristais orientados, elas são submetidas, durante o recozimento, a um campo magnético que tem a função de orientar os pequenos cristais que as constituem. Este tratamento é normalmente aplicado em chapas com percentagem de silício superior a 3%, mas não muito superior.

As chapas sem silício ou com pequenas percentagens de silício, laminadas a frio, podem ser fornecidas apenas semi-recozidas, com a vantagem de permitirem cortes mais perfeitos e com maior duração da respectiva ferramenta. Depois de feitos os recortes, torna-se necessário dar às chapas um recozimento completo, para retirar do material as tensões resultantes da operação de laminagem que sofreu, bem como das operações de recorte, para desenvolver uma estrutura de grão maior e mais uniforme e, conseqüentemente, alcançar as melhores propriedade magnéticas.

5.3 Experimentos/Resultados da Literatura

O ferro puro é um material ferromagnético de boa permeabilidade, ciclo histerético estreito e baixa resistividade.

Tais propriedades conferem-lhe boas características para a constituição de circuitos magnéticos, apenas com o inconveniente de permitirem elevadas correntes de Foucault quando em regime de magnetização variável, portanto, perdas de um certo modo elevadas nestas circunstâncias, particularmente nas magnetizações em corrente alternada.

O ferro puro para aplicações industriais contém sempre pequenas percentagens de outros elementos: carbono, manganês, silício e, mesmo, cobre e alumínio, os quais afetam mais ou menos as suas propriedades magnéticas, ver figura 5.1.

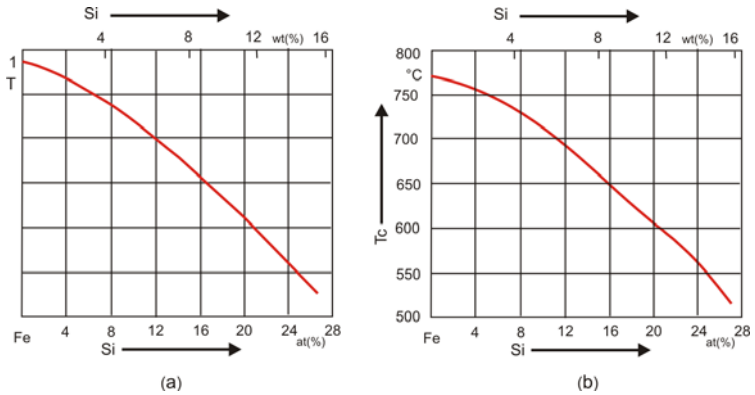

Figura 5.1: (a) *Magnetização de saturação em função da concentração de Si; temperatura ambiente; (b) Temperatura de Curie em função da concentração de Si, wt = peso e at = átomos,* [34].

Assim, a permeabilidade é reduzida pela presença destes elementos, especialmente do carbono e, em menor medida, do cobre e do silício. No que respeita à área do ciclo histerético, o carbono alarga-se enquanto que o silício provoca uma alteração muito pequena.

Propriedades	Perdas Mag. (W/Kg)				Indução Magnéica Mínima (T)			Envelhecimento Magnético (%)
	1,5 T		1,7 T					
Magnéticas	50Hz	60Hz	50Hz	60Hz	B800	B2500	B10000	
Garantidas	0,89	1,17	1,27	1,68	1,75	1,87	1,97	5
Típicas	0,80	1,05	1,20	1,56	1,83	1,92	2,02	0,5

- Os valores garantidos estão de acordo com a norma NBR 9119 e ASTM A665
- Os valores típicos são informativos não podendo ser utilizados como especificação

Tabela 5.1: *Característica magnéticas garantidas e típicas.*

A adição de silício ao ferro permite aumentar a resistividade (reduzindo as perdas pelas correntes de Foucault), ver figura 5.2, reduzir as perdas de histerese e o envelhecimento,

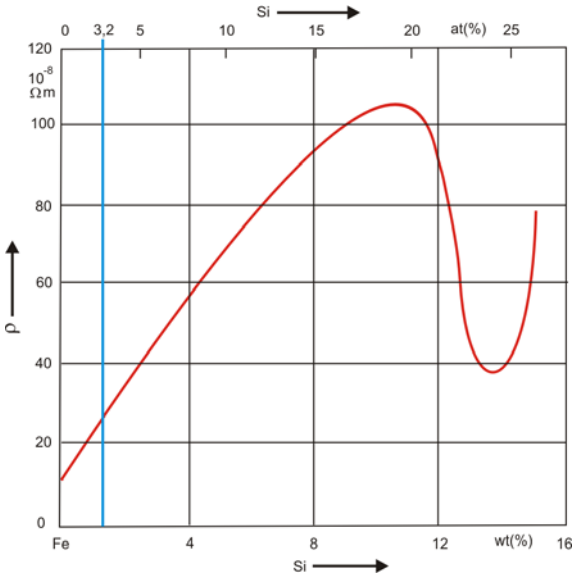

Figura 5.2: *Resistividade elétrica verso concentração de Si,* [34].

conforme a tabela 5.1.

Estas ligas são geralmente fabricadas sob a forma de tiras ou chapas. O percentual de silício depende da aplicação, já que sua presença tem o inconveniente de encarecer o ferro e de torná-lo quebradiço, sendo este o fato que limita a percentagem de silício empregada na fabricação destas chapas. Nos transformadores, que são máquinas estáticas, usam-se percentagem mais alta de Si que nos motores e geradores e máquinas rotativas. Atualmente as indústrias de transformadores de média potência utilizam chapas de FeSi de grão orientado (**GO**) com um percentual de silício de 3,2%. Utilizamos para o estudo neste trabalho, o produto da Acesita **E004GO**, [18].

A espectroscopia Mössbauer tem sido intensivamente utilizada no estudo de chapas de FeSi, [22, 24, 25, 26]. Um estudo detalhado foi realizado por N. Randrianantoandro, em ligas de FeSi com diferente quantidade de silício, conforme mostra a figura 5.3, [25].

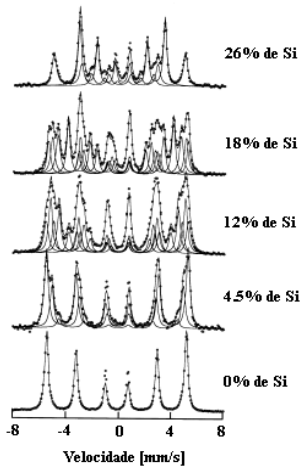

Figura 5.3: *Espectros Mössbauer à temperatura ambiente, em ligas de FeSi, com diferentes concentrações de Si,* [25].

Estudo de densidade de defeitos e tensão na superfície de chapas de FeSi, também foi realizado por Y. Jirásková, e a figura 5.4 mostra um espectro Mössbauer, onde as regiões com densidade de defeito muita alta puderam ser tomadas como uma fase separada, denominada "High Defect Density (HDD)", [22].

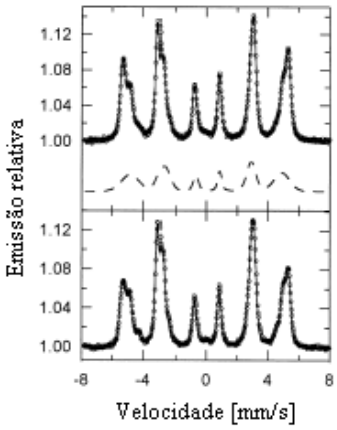

Figura 5.4: *A linha tracejada no espectro da amostra superior representa a componente HDD,* [22].

A técnica conhecida como Color Metalográfica é usada para revelar a microestrutura de ligas composta de vários elementos químicos. É baseada na deposição de camadas superfíciais formada durante o tratamento químico. Durante o processo do tratamento químico para a moldagem de dúctil no ferro, um filme SiO_2 é formado na superfície do ferro moldado. O filme formado na superfície da amostra produz interferência de cor quando visualizado em um microscópio, e as cores são determinada pela espessura do filme, que por sua vez depende da composição química, e especialmente da concentração de silício na matriz metálica, [27].

No estudo realizado por John J. Friel, foi encontrado quatro fases distintas na amostra: a cor azul anil consistindo de uma fase com ferro, as cores verde e vermelho sendo uma região rica em silício e a cor azul uma região rica em ferro, conforme é mostrado na figura 5.5, [31].

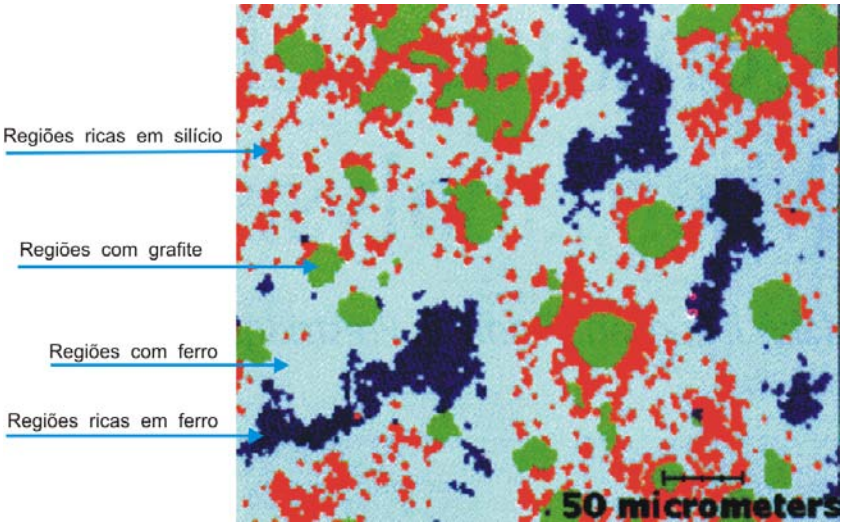

Figura 5.5: *Amostra tratada pela técnica Color Metalografica,* [31].

Fazendo uma comparação entre difração de raios-X, conforme a figura 5.6 e as

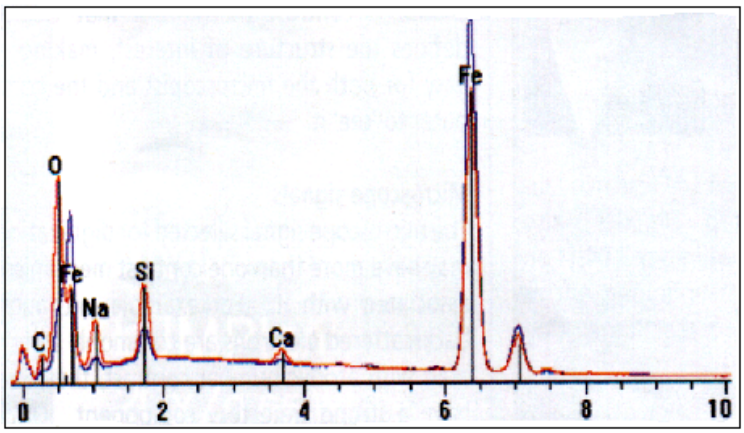

Figura 5.6: *Difração de raios-x da parte de uma microestrutura rica em ferro e rica em silício. Azul rico em Fe, vermelho rico em Si,* [31].

regiões da figura 5.7, fica pouco evidente que a intensidade de silício parece ser maior em

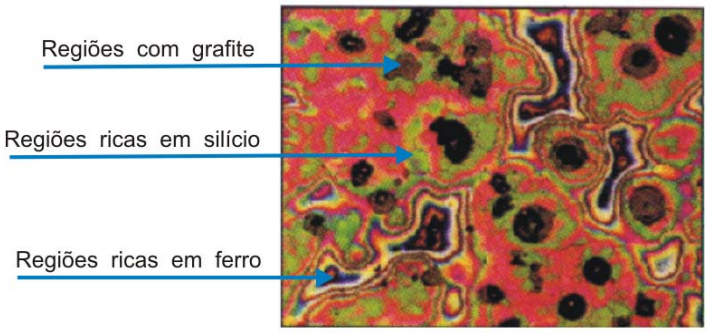

Figura 5.7: *Amostra tratada com a técnica Color Metalográfica, pode observar regiões ricas em ferro e silício e também regiões com grafite,* [31].

volta dos nódulos de grafite, e aparece regiões ricas em ferro no meio entre os nódulos, [31].

Capítulo 6

Oxidação

6.1 Introdução

Um dos problemas ocasionados no aço silício de grão orientado durante construção de máquinas elétricas é a oxidação. A oxidação é um dos fatores que causa transtornos na linha de montagem.

A composição da camada de de óxido na superfície de chapas de FeSi, pode ser analisada usando Espectroscopia Mössbauer (**EM**), para analisar o mecanismo da corrosão que ocorre durante a construção de núcleo das máquinas elétricas.

Os óxidos de ferro constituem o grupo dos componentes que tem sido intensivamente estudado por **EM,** com o objetivo de compreender suas importantes propriedades magnéticas, [4, 6, 7, 8, 12].

6.2 Estudo da corrosão

A corrosão em metais ou ligas, formando compostos com os componentes do meio ambiente é um processo não desejado. A corrosão geralmente ocorre na superfície dos metais. A camada superfícial formada durante a corrosão do ferro é conhecida como "ferrugem". A corrossão ocorre como um processo tipicamente eletroquímico. Os metais que estão exposto ao meio ambiente, reagem com os componentes da atmosfera, tais como: O_2, SO_2, CO, CO_2, $NaCl$, etc, produzindo a *corrosão eletroquímica.*

Vários métodos são usados para estudar o processo de corrosão e a composição da camada de ferrugem formada. Ao lado dos métodos conhecidos e aplicados, a *Espectroscopia Mössbauer* provou ser uma técnica muito útil para a análise do processo e dos produtos da corrosão. As vantagens principais da **EM** na pesquisa do processo de corrosão são:

1- o caráter não destrutivo da técnica;

2- possibilita a análise qualitativa e quantitativa das fases ;

3- possibilita a identificação de produtos de corrosão pouco cristalizados ou amorfos, [4].

6.3 Impressão digital dos produtos de corrosão do ferro

Os componentes mais frequente da ferrugem são: o hidróxido, oxihidróxido e os óxidos de ferro, cujas composições químicas são: FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, $FeOOH$ e os vários cristais com as estruturas: $\alpha - FeOOH$, $\beta - FeOOH$, $\gamma - FeOOH$. Estes óxidos geralmente têm diferentes parâmetros Mössbauer. Se os parâmetros forem similares, então a dependência com a temperatura certamente será diferente. Portanto, com base no espectro

Mössbauer, a análise qualitativa do produtos e componentes pode ser continuamente feita durante o processo de corrosão, [4].

O resumo dos parâmetros Mössbauer mais importante dos componentes e produtos da corrosão do ferro, estão na tabela, do Apêndice A.

6.4 Compostos do Ferro

Os compostos do ferro são formados em uma variedade de estados de oxidações com diferentes simetrias moleculares e todos os estados magnéticos possíveis. O deslocamento isomérico nuclear, o desdobramento quadrupolar e o desdobramento hiperfino magnético, se manifestam, simultaneamente, em quase todos os espectro Mössbauer que compõe o ferro. Medidas sistemáticas do espectro Mössbauer do ferro mostram que os intervalos de valores dos deslocamentos isomérico (I.S.) são distintos entre os vários estados de oxidação do ferro, conforme mostra o diagrama Walker, no capítulo 4 figura 4.2. Os íons dos átomos do ferro tem uma configuração de alto spin como mostra a tabela.6.1. Nestas condições é possível identificar o estado da oxidação do ferro em um sólido medido o deslocamento isomérico.

	I.S. (mm/s)	ΔE (mm/s)
Fe^{2+}	+1.0 - 1.8	1.5 - 3.7
Fe^{3+}	+0.4 - 0.9	0.0 - 1.0
Fe^{4+}	+0.3	-
Fe^{5+}	-0.6	-

Tabela 6.1: *Parâmetros Mössbauer Hiperfino I.S. e ΔE dos compostos do Ferro*, [1].

6.5 Magnetita (Fe_3O_4)

Neste composto existem dois sítios de condunção para o átomo do Fe: O sítio **A** com coordenadas tetraédricas com o oxigênio; e o sítio **B** com coordenadas octaédricas com o oxigênio. Além disso, o ferro apresenta-se com duas valências que são distribuídos entre os sítios, de tal modo que três tipos de ferro são encontrado em igual concentração: o ferro trivalente no sítio **A**, o ferro trivalente no sítio **B** e ferro bivalene no sítio **B**. Um complexo padrão hiperfino é observado no espectro Mössbauer, como resultado de três desdobramento magnéticos com seis linhas distintas, [1]. O resultado das interações hiperfina magnéticas, está descrito na tabela 6.2.

Temperatura (K)	I.S. (mm/s)	ΔE (mm/s)	H_{eff} (T)
85	0.65	0.00	51.0
85	1.15	0.00	45.0
300	0.45	0.00	50.0
300	0.7	0.00	45.0

Tabela 6.2: *Parâmetros Mössbauer Hiperfino para* Fe_3O_4, [1].

6.6 Magemita ($\gamma - Fe_2O_3$)

Este composto, tem uma estrutura cúbica e é formado pela oxidação da magnetita:

$$2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2 \;\rightarrow\; 3Fe_2O_3$$

que é instável e se transforma em $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita) sob aquecimento acima de 400 $°C$. A hematita tem uma estrutura romboédrica e tem uma inclinação antiferromagnética, com a temperatura de Néel de 950 K.

O ferromagnetismo surge de uma distribuição irregular dos íons nos sítios A e B. Portanto, esta substância corresponde exatamente ao modelo da teoria do ferromagnetismo adotado por Néel, [17]. A mais alta relação $\frac{O}{Fe}$ na fase $\gamma - Fe_2O_3$, comparada com a da fase Fe_3O_4, é alcançada, não pela adição de oxigênio, mas pela remoção de ferro. A célula unitária do $\gamma - Fe_2O_3$ é tetragonal. O arranjo é feito pelo empilhamento de três células de espinélio cúbica de Fe_3O_4 e então removendo 8 íons de Fe do sítio octaédrico B. A célula unitária de Fe_3O_4 contém 8 moléculas, de forma que a conversão para $\gamma - Fe_2O_3$ pode ser escrita, em termos da célula tetragonal, [17].

$$(3)(8)(Fe_3O_4) - 8Fe = Fe_{64}O_{96} = 32(Fe_2O_3)$$

Assim, o íons Fe^{3+} em uma célula unitária de $\gamma - Fe_2O_3$ são distribuidos da seguinte forma:

sítio A: $\Rightarrow$ $8 \times 3 = 24$,

sítio B: $\Rightarrow$ (16×3) - $8 = 40$.

Os valores das interações hiperfina para o ferromagnético em $\gamma - Fe_2O_3$ estão na tabela 6.3. Nesta combinação os íones de Fe^{3+} estão situados octaédrico e tetraédrico na rede local. Porém, o padrão hiperfino do espectro Mössbauer é característico do que foi produzido por um campo magnético único. Para este material o campo magnético efetivo é o mesmo para ambos os tipos de rede locais, [1].

T. (K)	I.S. (mm/s)	ΔE (mm/s)	H (T)
300	0.5	-0.1	50.5
85	0.4	0.1	51.5

Tabela 6.3: *Parâmetros Hiperfino para* $\gamma - Fe_2O_3$, [1].

6.7 Hematita (Óxido Férrico)

O óxido férrico Fe_2O_3 e seus hidratos, Fe_2O_3-xH_2O ou FeO·OH, ocorrem em duas formas, α e γ, que formam uma série de combinações destintas. O óxido foi pesquisado e estudado por Kistner e Sunyar [1] quando o deslocamento isomérico e as interação no espectro Mössbauer foram corretamente identificados pela primeira vez.

Como o material é antiferromagnético e tem uma estrutura de simétria bastante baixa, se espera uma interação mesclada dos dipolos magnético e elétrico, e quadrupólo. A figura 6.1 mostra o espectro Mössbauer, e os valores dos desdobramento hiperfino estão na tabela 6.4, [1].

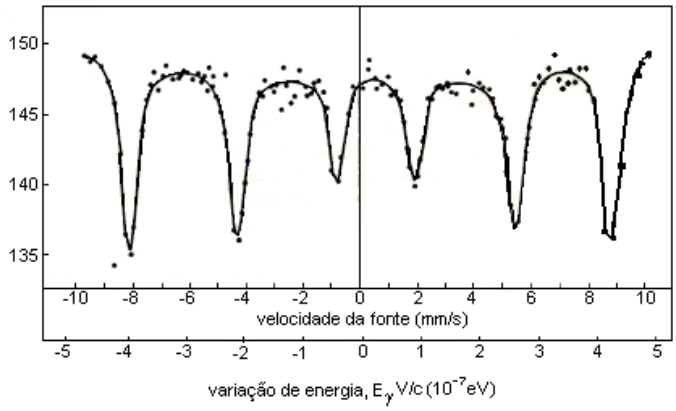

Figura 6.1: *Espectro Mössbauer do* $\alpha - Fe_2O_3$, [1].

	I.S. (mm/s)	ΔE (mm/s)	H (T)
$\alpha - Fe_2O_3$	0.47	0.24	51.5

Tabela 6.4: *Parâmetros Hiperfino para* $a - Fe_2O_3$, [1].

6.7.1 Lepidocrocita ($\alpha - FeOOH$) e Goetita ($\gamma - FeOOH$)

A tabela 6.5 resume os resultados obtidos em medidas de Mössbauer com ferro oxihidrato. O valor relativo do deslocamento isomérico é de 0.5 mm/s com relação ao aço inoxidável, confirmando a configuração de ferro iônico trivalente, [1].

	T (K)	H (T)	I.S. (mm/s)
$\alpha - FeOOH$	110	52.0	0.7
$\alpha - FeOOH$	300	36.0	0.55
$\beta - FeOOH$	110	49.0	0.45
$\beta - FeOOH$	300	0	0.45

Tabela 6.5: *Campo magnético interno H e I.S. para* α, β *e* $\gamma - FeOOH$, [1].

Capítulo 7

Experimental

7.1 A Técnica Mössbauer

As transições nuclear são muito sensível ao ambiente local do átomo e a espectroscopia Mössbauer é uma ponta de prova sensível aos diferentes ambientes que os átomos ocupa em um material sólido.

A Espectroscopia Mössbauer por Conversão de Elétrons é uma técnica de análise de superfície sensível, usada para estudar as interações hiperfina.

7.2 Os Métodos de Medidas em Espectroscopia Mössbauer

Usando a técnica Mössbauer, as interações hiperfinas podem ser claramente observadas. Se os componentes nuclear são conhecidos, podemos traçar sobre a natureza da vizinhaças nuclear.

O isótopo mais freqüente usado nos modelos Mössbauer é ^{57}Fe, que tem uma

largura de linha de $\Gamma = 4,5 \times 10^{-9}$ eV. A transição usada em spectroscopia Mössbauer é o decaimento do núcleo no primeiro estado excitado para o estado fundamental, desse modo emitindo um raio γ de 14,4 keV. A presença de uma pequena variação de energia é suficiente para obter um espectro Mössbauer. O método usado com mais frequência para se obter um espectro Mössbauer é a de transmissão e absorção de raio γ. O detector é disposto como mostra a figura 7.1, no qual registra os raios γ que penetra no absorvedor. Quando ocorre a ressonância, a absorção do raio γ será alta e o sinal no detector é atenuado. A figura 7.2 mostra um espectro típico obtido por este método.

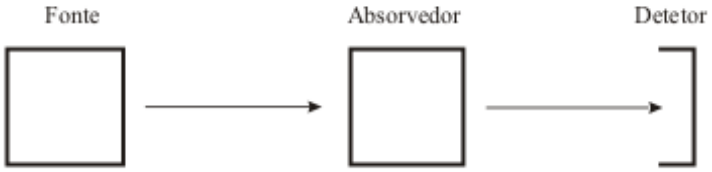

Figura 7.1: *Representação esquemática do sistema Mössbauer por transmissão,* [5].

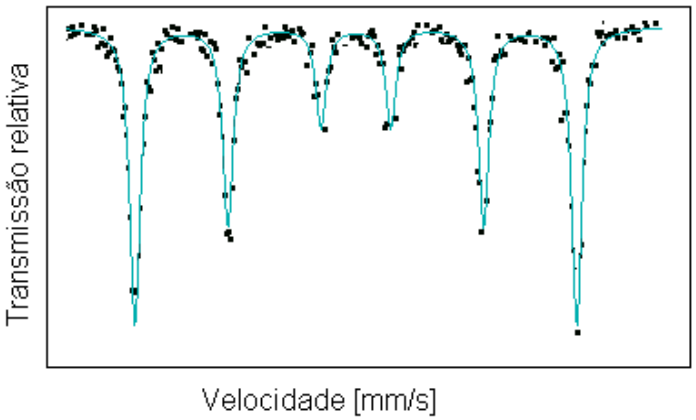

Figura 7.2: *Exemplo típico de um espectro de transmissão,* [5].

Um outro método de medida é a *Espectroscopia Mössbauer por conversão de elétrons* (CEMS), a figura 7.3 mostra uma representação esquemática deste método. Neste caso não é o raio γ, mas a conversão de elétrons que são detetados. A figura 7.4 mostra um espectro típico deste método.

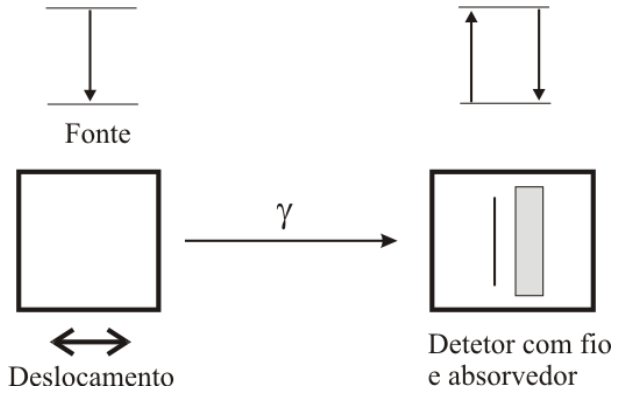

Figura 7.3: *Representação esquemática de um dectetor (CEMS),* [5].

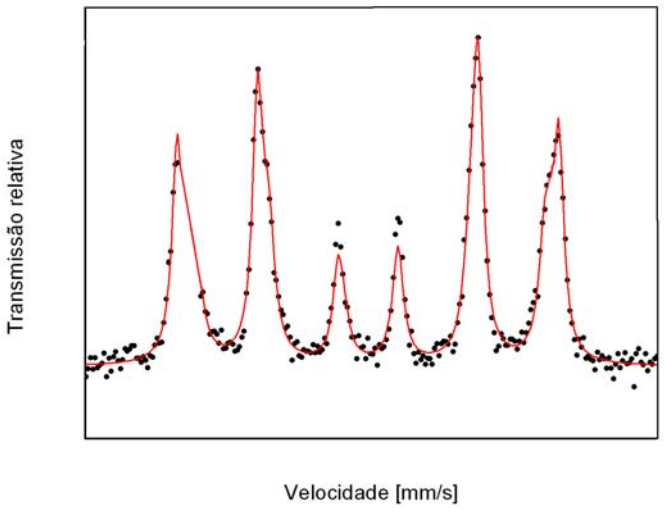

Figura 7.4: *Exemplo de um espectro obtido pelo método CEMS,* [5].

7.3 A Técnica do CEMS

A espectroscopia Mössbauer usa com fonte o isotópo de $^{57}C_o$, que decai no segundo estado excitado do estado $^{57}F_e$, que é $I = \frac{5}{2}$. Aproximadamente 90% do $^{57}F_e$ decai para o nível Mössbauer que é 14,4 keV.

Os fótons então pode ser absorvido por uma amostra que contém $^{57}F_e$, neste caso a amostra de FeSi que esta sendo analisada, e o resto decai diretamente para o estado fundamental, conforme mostra a figura 7.5.

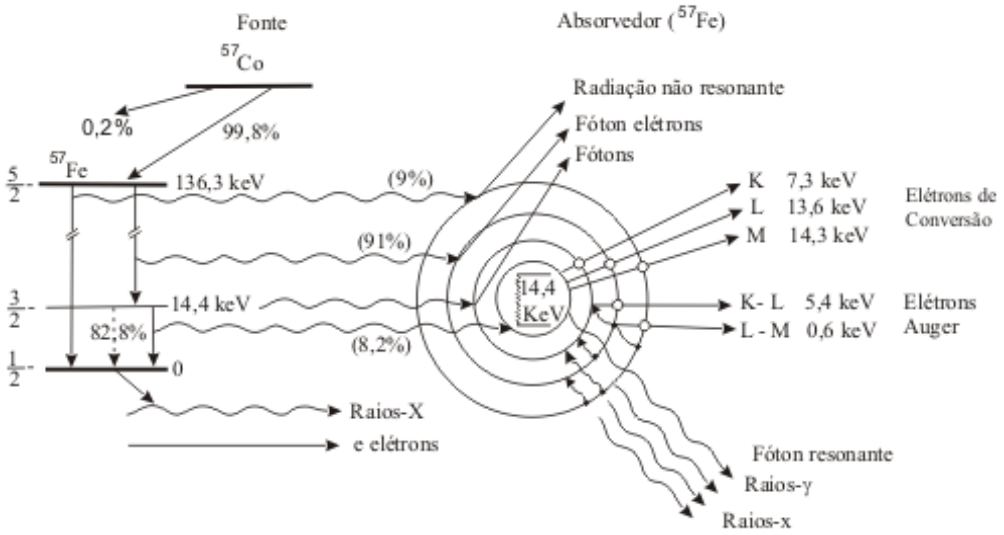

Figura 7.5: *Representação de um processo experimental CEMS,* [5].

Os núcleos dos átomos da amostra de FeSi após absorver esses fótons (ganho de energia) vai para um estado excitado. Ao retornar para o estado fundamental emite um fóton (fóton resonante, raios-x, raios-γ) ou elétrons Auger.

Também podem transferir essa energia para um elétron externo, que são os elétrons

de conversão, esses elétrons são predominantemente da camada K, que são os detectados na técnica CEMS.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro montado na geometria de elétrons de conversão, operando em temperatura ambiente (~300 K), com uma fonte radioativa de $^{57}Co(Rh)$. Um esquema do espectrômetro Mössbauer é apresentado na figura 7.6.

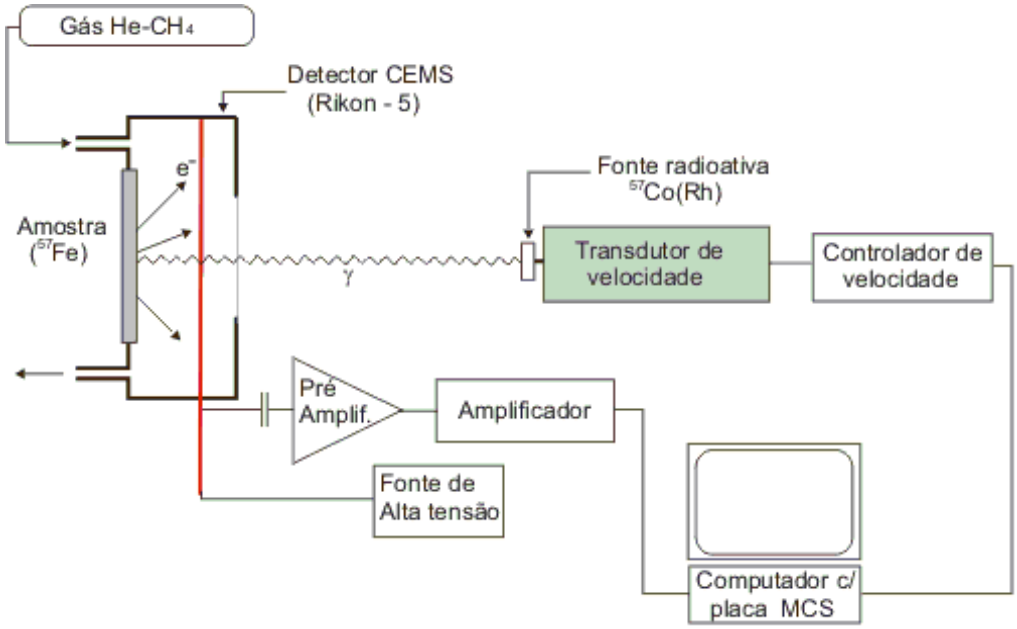

Figura 7.6: *Diagrama de bloco do espectrômetro Mössbauer do LEM/UEM.*

O sistema de detetecção é composto por um contador de elétrons (modelo Rikon-5 - marca Wissenschaftliche Elektronik GMBH), conectado a um pré-amplificador (modelo 1421H - EG&G-Ortec) e a uma fonte de alta tensão, (modelo 556 - EG&G-Ortec) com uma tensão de trabalho de 1080V. O contador de elétrons funciona através da ionização induzida pelos elétrons de conversão que conseguem sair da amostra (FeSi), para um gás em

fluxo (fornecido por um cilindro de gás $H_e - CH_4$, com ± 60 bolhas por minuto), gerando pulsos de carga. Estes pulsos são conformados pelo pré-amplificador, que envia os sinais a um amplificador (modelo 575A - Halder Elektronik GmBH), que depois os envia para um analisador multicanal (placa MCS-plus / EG&G-Ortec) conectado a um computador.

Na montagem é empregada, um transdutor de velocidade (modelo MA 250 - marca Halder Elektronik GMBH) é responsável por movimentar a fonte de $^{57}C_0$(Rh). Para tal, um controlador de velocidade (modelo MR-351 - marca Halder Electronik GMBH) gera para o transdutor um sinal do tipo onda triangular.

A placa no computador, que está conectada ao controlador de velocidade do transdutor, armazena as contagens em 512 canais. A sincronização de número do canal para aquisição de contagens é controlada pelo analisador multicanal com o pulso inicial, coincidindo com a forma de onda da velocidade (i.e., triangular) da fonte, que possibilita o analisador iniciar a contagem do canal número 1 no início da onda. A placa possui um sistema de discriminação que permite, no *software*, selecionar os pulsos que vem do amplificador por altura, filtrando parte do ruído.

7.4 Microscopia Óptica

O sistema de microscopia óptica é composto por um microscópio *Leica DMLP*, conectado a uma câmara digital *CCD*, que envia os sinais de imagem a um computador. A figura 7.7, mostra o microscópio Leica usado.

Primeiramente, foi feito um polimento usando lixas de n° 600 e n° 1200 para retirar a camada protetora da superfície das amostras de FeSi, que seria submetida a tratamento

Figura 7.7: *Microscópio Leica, conectado a câmara CCD, do LCL/UEM.*

químico.

Para observar os contornos dos grãos, as amostras de FeSi, foram tratada com *Nital 3%*, que foi preparado com os seguintes compostos: ácido nítrico 65% P.A.(Para Análise), porcentagem na mistura 3%, álcool etílico P.A., porcentagem na mistura 97%.

Na técnica color metalográfica, a amostra é submetida a um banho químico, para a observação das regiões e da concentração dos compostos que compõem a liga metálica. O composto químico é formado por: 7g de NaOH, 1g KOH, 1g de ácido pícrico e 50g de água destilada. O composto químico foi aquecido até 100°C, e as amostras que foram analisadas permaneceram mergulhadas no composto aproximadamente 5 minutos.

As amostras foram submetidas um tratamento térmico, e analisadas novamente usando as técnicas acima, para observar as mudanças ocorridas na sua superfície. Por motivo de disponibilidade, o tratamento térmico foi realizado em três fornos diferentes, mas

sempre obedecendo os mesmos critérios. As amostras foram tratada em vários ambientes, tais como: em gás inerte, nitrogênio e em vácuo.

As amostras polidas também foram analisadas em um equipamento de difração raios-x com as seguintes características: Marca: Seifert, tubo de Cu, $\Delta 2\theta = 0.02$ e tempo 1s a 3s. As amostras foram colocadas no espectrômetro sempre obedecendo a direção da magnetização e perpendicular ao raios-x incidentes. A ficha JCPDS característica do $\alpha - Fe$, ver o apêndice B.

Todos os espectros Mössbauer que são apresentados e analisados no próximo capítulo, foram ajustados com o programa *Normos* "Normos Mössbauer Fit Program (versão: 1995)", tendo como padrão o α-Fe.

O *Normos* é um pacote com dois programas denominados de W*SITE.EXE* e W*DIST.EXE*, que roda em ambiente DOS, usado para ajustar espectro Mössbauer. O WSITE - ajuste de sítios cristalinos, WDIST - ajuste de distribuição (Bhf ou QUA). A estrutura do normos, permite:

- Entrada e o ajuste dos dados para diferentes isótopos Mössbauer são simples.
- Gera arquivo (*p.exe*) que pode ser listado em uma impressora ou visualizado no monitor, ou o mesmo pode ser convertido (*wconvert*) para rodar em outros programas de gráficos.
- Analise espectro de Emissão ou Transmissão (ver apêndice D).
- Ajusta todos os parâmetros Mössbauer, tais como: deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar elétrico e dipolo magnético e hamiltoniano completo.

Capítulo 8

Resultados

8.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos aplicando-se as técnicas: Espectroscopia Mössbauer de Transmissão, Efeito Mössbauer por Elétrons de Conversão, Microscopia Ótica e Raio-x, em chapas de FeSi.

Primeiramente na secão 8.2 serão mostrado os resultados das análises da chapa de FeSi e o efeito do tratamento térmico, usando as técnicas citadas. A secão 8.3 mostra os resultados das análises para os óxidos formados na superfície da chapa de FeSi não tratada e também nas chapas tratadas.

Os resultados serão tabelados e graficados, e serão discutidos e analisados, juntamente com os dados da literatura.

8.2 Chapas de FeSi

O objetivo é analisar a microestrutura de uma amostra do material FeSi *in nature*, e partir do resultado, criar uma metodologia para analisar outras amostras, em diferentes condições (tratamento térmico, pressão atmosférica, vácuo).

8.2.1 Espectroscopia Mössbauer

A figura 8.1, mostra o espectro Mössbauer de uma amostra *in nature* e a tabela 8.1 os parâmetros Mössbauer hiperfinos desta amostra. O espectro Mössbauer foi ajustado com dois sítios, com o hamiltoniano completo, conforme já discutido no capítulo 4, e os resultados conferem com o da literatura, [22, 24].

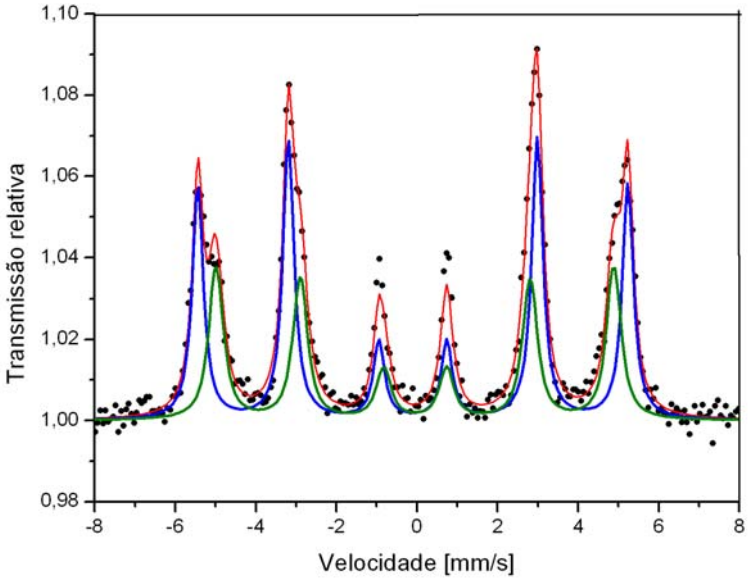

Figura 8.1: *Espectro Mössbauer de uma amostra de FeSi in nature com 3,2% de Si.*

O espectro *azul* que é o sítio do ferro com área de 58% e com um ângulo de 76°,

	$I.S.(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área (mm/s)	Área %	ângulo
Sítio 1	-0.10	33.05	0.1537	57.949	76
Sítio 2	-0.049	30.5	0.1154	42.051	115

Tabela 8.1: *Parâmetro Mössbauer Hiperfino FeSi in nature.*

o espectro *verde* que é o sítio do ferro silício com área de 42% e com um ângulo de 115°, conforme os dados da tabela 8.1. O espectro é característico do FeSi com concentração $\sim$ 3% de silício, [25].

O tratamento térmico na amostra de FeSi, confere ao material propriedades magnéticas superior no sentido da laminação, tais propriedades magnéticas são obtidas após um tratamento térmico a ser realizado pelo usuário final.

O objetivo de qualquer processo de tratamento térmico consiste em atingir as modificações requeridas na estrutura do material, por meio do aquecimento até a uma determinada temperatura, [18]. Os fatores fundamentais que determinam a ação exercida pelo tratamento térmico, são: a temperatura, o tempo, e as rampas de subida e descida da temperatura, conforme mostra figura 8.2, [18, 19].

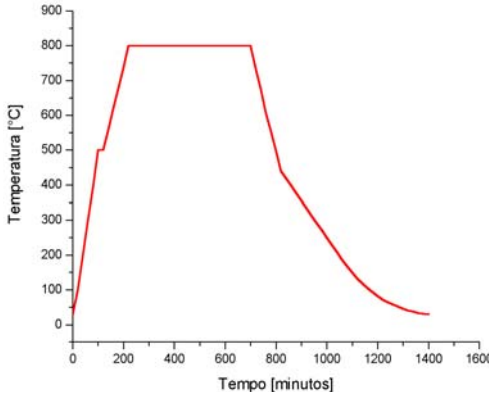

Figura 8.2: *Regime de tratamento térmico em uma amostra de FeSi em vácuo.*

Primeiramente retiramos uma amostra de uma chapa de FeSi *in nature*, após ser polida, foi submetida ao tratamento térmico. A rampa de subida do forno foi ajustada para uma variação na temperatura de 5 °C/minuto. A amostra permaneceu durante 8 horas no tratamento térmico, a temperatura de 1073K, vácuo de $2\times10^{-5}mbar$. A rampa de descida da temperatura foi espontânea, durante as duas primeira horas, a temperatura de refriamento foi de aproximadamente de 3 °C/min, nas quatro horas seguintes a taxa foi de aproximadamente de 1 °C/min. Após a retirada da amostra do forno, não se observou a presença de óxidos na superfície.

A figura 8.3 mostra o espectro Mössbauer de uma amostra de FeSi tratada durante 8 horas, a temperatura de 1073K. O espectro foi ajustado com três sítios, dois com o hamiltoniano completo e um desprezando o ângulo entre Bhf e o raio-γ, e a tabela 8.2 os parâmetros Mössbauer hiperfinos desta amostra.

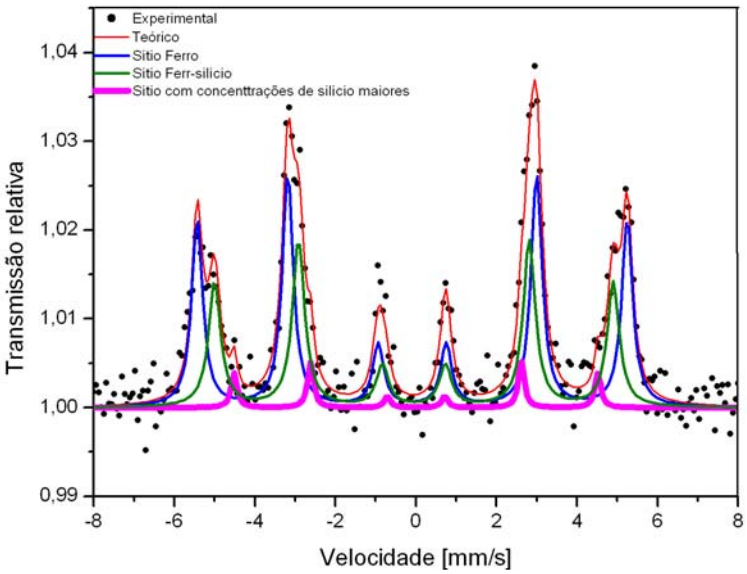

Figura 8.3: *Espectro Mössbauer de uma amostra de FeSi tratada durante 8 horas, a temperatura de 1073K, em vácuo.*

	$I.S.(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área %	ângulo
Sítio 1	-0.09	33.00	53.814	79
Sítio 2	-0.06	30.5	40.716	90
Sítio 3	-0.01	28.01	5.470	-

Tabela 8.2: *Parâmetro Mössbauer Hiperfino de uma amostra FeSi tratada durante 8 horas, 1073K.*

O espectro *azul* (ferro) foi ajustado com hamiltoniamo completo, área de 54% e o ângulo encontrado foi de 79°. O espectro *verde* (ferro-silício) foi ajustado com hamiltoniamo completo, área de 41% e o ângulo encontrado foi de 90°. O espectro *lilás* foi ajustado sem o hamiltoniano, esta relacionado com sítios de ferro com concentrações de silício maiores.

Comparando o espectro da amostra *in natura* 8.1 com o espectro da amostra tratada 8.3, nota-se o aparecimento de um sítio de ferro com o campo hiperfino menor (subespectro lilás). A figura 5.4 do capítulo 5, mostra também o apararecimento de um sítio com o campo hiperfino menor, ocasionado por defeitos na superficie, [22]. Estes defeitos devem desaparecer com o tratamento térmico.

No estudo sobre oxidação das chapas FeSi (sessão 8.3) não foi encontrado nenhum óxido com os mesmos parâmetros hiperfinos aqui encontrados (amostra tratada em vácuo). Um estudo detalhado de ligas de ferro silício 5.3 do capítulo 5, mostra que sítios de ferro com alta concentração de silício tem um campo hiperfino menor do que o encontrado em concentrações menores, [25].

Comparando as tabelas 8.1 e 8.2, observa-se também que o ângulo entre o campo hiperfino e o raio-γ do espectro verde se aproxima de 90° no sítio ferro-silício para a amostra tratada. Isto indica, conforme já citado na literatura que o tratamento térmico melhora a direção preferencial da magnetização paralelo a superfície da chapa.

8.2.2 Microscópia Óptica

O objetivo da observação via microscópia ótica é perceber as mudanças superfícias decorrente do tratamento térmico sofrido pela amostra de FeSi. A figura 8.4(a), mostra a micrografia da superfície de uma amostra antes do tratamento térmico com a técnica de color metalográfica. Observa-se que amostra apresenta um colorido uniforme, as áreas azul e preto são defeitos da superficie que não foram possível eliminar com o polimento.

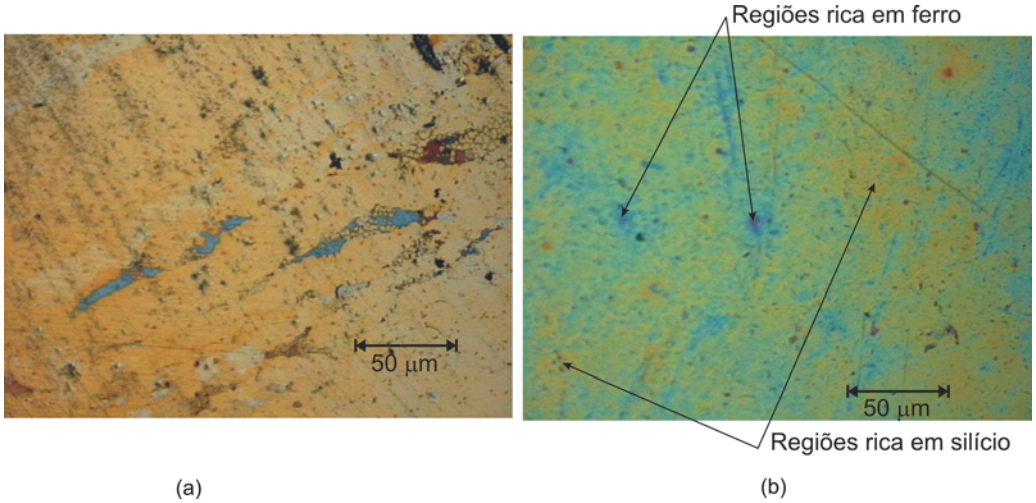

Figura 8.4: *(a) Superfície de uma amostra de FeSi in nature. (b) Superfície de uma amostra de FeSi, tratada por 8 horas à temperatura de 1073K. A cor azul corresponde a região com alta concentração de ferro. A cor amarela corresponde a região com alta concentração de silício. As duas amostras (a) e (b) permaneceram durante 6 minutos mergulhada no composto químico.*

A figura 8.4(b) mostra a superficie de amostra tratada termicamente durante 8 horas a 1023K, também revelado pela técnica color metalográfica. Observa-se aqui o aparecimento de regiões azul e amarela, mostrado um colorido maior que na amotra não tratada termicamente 8.4(a). Conforme discutido no capitulo 6, com a técnica de color metalográfica é possivel distinguir regiões ricas em ferro e sílicio. A cor azul corresponde a alta

concentração de ferro e a cor amarela corresponde a região rica em sílicio. Comparando as metalográfia da amostra tratada e a não tratada termicamente, é possivel perceber que o tratamento térmico produz regiões ricas em ferro e ricas em sílicio. O aparecimento de regiôes ricas em silicio também foi discutido quando da observação dos dados de espectroscopia Mossbauer, na secão anterior.

Com o tratamento térmico parte do silício da fase FeSi, difunde para a fase $\alpha - Fe$ e também para uma fase rica em silício (Si-Fe), conforme pode ser observado na figura 8.5.

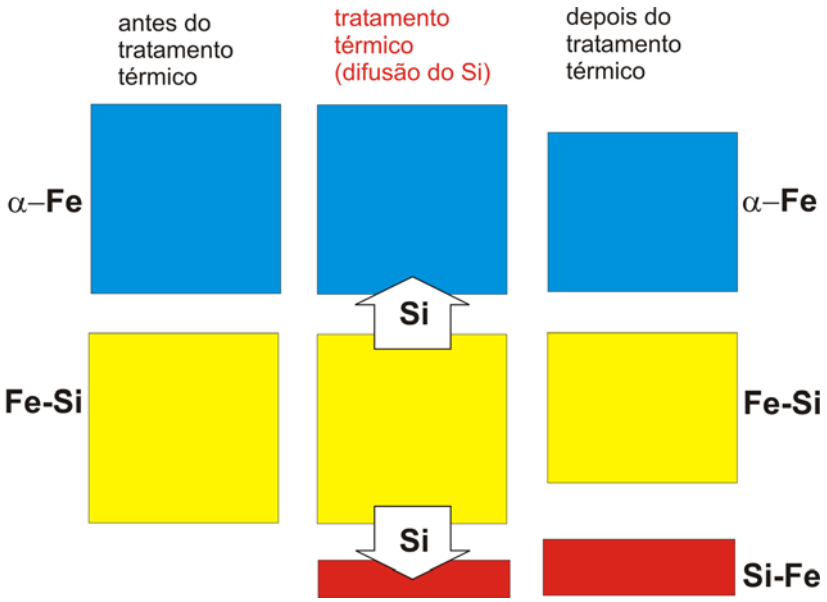

Figura 8.5: *Efeito do tratamento térmico em chapa de FeSi.*

Diminuição da fase $\alpha - Fe$ e da fase FeSi e o aparecimento da fase rica em silício também é observada por Espectroscopia Mössbauer, conforme foi visto na figura 8.3, o aparecimento da fase rica em silício também foi observada pela Técnica Color Metalográfica, conforme foi visto na figura 8.4(b). A fase rica em silício provavelmente seja devido a defeitos, conforme

vista na figura 5.4 no capítulo 5, [22].

8.2.3 Difração de raios-x

O objetivo é de comparar os resultados das analises anteriores com os obtidos pela técnica de difração de raios-x. Aqui também mudou-se o tratamento térmico, utilizando uma atmosfera controlada de N_2 puro, na mesma temperatura utilizada anteriormente.

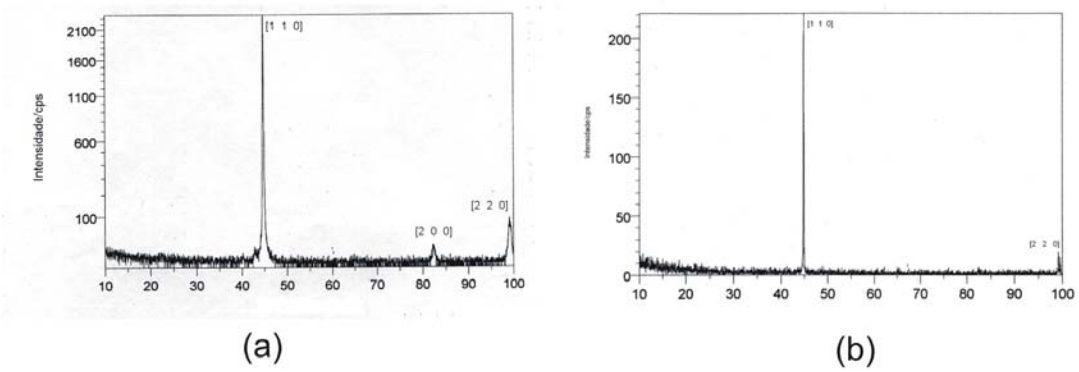

Figura 8.6: *(a) amostra não tratada, (b) amostra tratada durante 8 horas à temperatura de 1073K com nitrogênio puro. Os picos estão relacionados com os planos cristalográficos. Quando aparece todos os picos, amostra é policristalina (a), quando há falta de picos, amostra é mono cristalina ou texturizadas (b).*

Comparando as figuras 8.6 (a) e (b) oberva-se o aparecimento de número maior de picos na amostra não tratada. Os picos de difração de raios-x correspondem aos diferentes planos cristalográficos, conforme a tabela 8.3. O desaparecimento desses picos de difração

2 θ	Intensidade	h	k	l
44.7	100	1	1	1
65.0	20	2	0	0
82.3	30	2	1	1
98.9	10	2	0	0

Tabela 8.3: *Planos cristalográficos, ver apêndice B.*

em 80° e a redução da largura do pico em 100° indicam maior cristalinidade ou textura da amostra. Com o tratamento térmico, a amostra apresentou uma cristalinidade maior que a encontrada na amostra não tratada, como já citado na literatura, [29].

Com o tratamento térmico em N_2 puro a 1023K não há formação de novas fases, o difratograma é característico do $\alpha - Fe$, conforme Apêndice B, portanto, o tratamento com nitrogênio puro é similar ao tratamento em vácuo.

8.2.4 Contorno de grão

A amostra foi inicialmente tratada com nital 3%, para observação do formato e as dimensões dos grãos, formado na superfície da amostra, conforme a figura 8.7. A amostra foi deixada no ambiente e observou-se o início da formação de óxidos só na superfície da amostra, não nos contornos dos grãos.

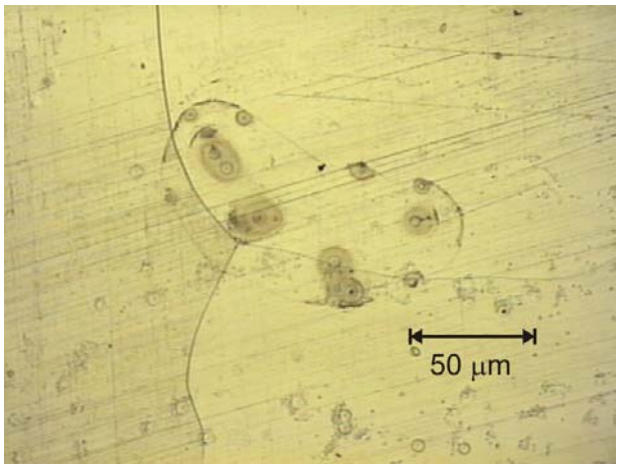

Figura 8.7: *Amostra tratada com Nital 3%, para observação do contorno dos grãos.*

8.3 Análise do Óxido Formados

As amostras do material (óxido) para análise foi retirada das chapas de aço silício, grão orientado 3,2% Si (E004GO), de um núcleo produzido pelo processo industrial ($800°C$ atmosfera não controlada),[18]. Também foram analisados os óxidos formados a temperatura ambiente.

8.3.1 Espectroscopia Mössbauer

O óxido para análise foi retirado de uma chapa de FeSi não tratada e que estava exposta ao meio ambiente. A figura 8.8 mostra o espectro Mössbauer obtido.

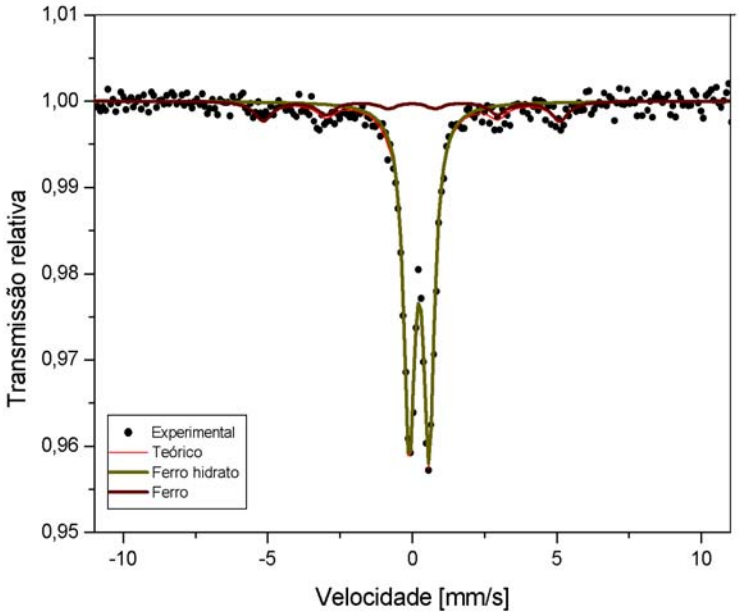

Figura 8.8: *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície de uma chapa de FeSi não tratada e exposta ao meio ambiente.*

A tabela 8.4 contém os valores dos parâmetros das interações hiperfinas e a área do dubleto e sexteto que compõem o espectro. Observa-se a presença de um dubleto e possivelmente

	$I.S.(mm/s)$	$\Delta E(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área %
Ferro hidrato $Fe_5HO_8 4H_2O$	0.35	0.68	-	84.299
Ferro	-0.14	-0.0093	31.8	15.701

Tabela 8.4: *Parâmetro Mössbauer hiperfino do produto de corrosão retirado de uma chapa de FeSi não tratada e exposta ao meio ambiente.*

um sexteto. Comparando os parâmetros (I.S. e ΔE) do espectro verde com os dados da literatura [7, 12] e do apêndice A, foi possível indicar a presença de ferro hidrato (Fe_5HO_8 $4H_2O$) com 84%, e o espectro marron corresponde ao $\alpha - Fe$, com 16%.

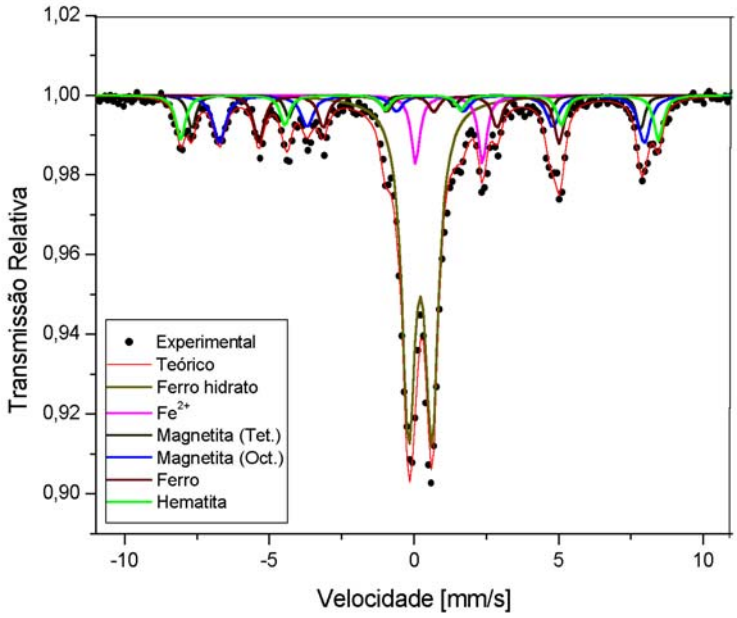

Figura 8.9: *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície de uma chapa de FeSi tratada durante 8 horas à temperatura de 1073K (processo industrial).*

Na sequência foi retirado amostra de óxido da superfície de um núcleo de transformador tratado a 1023K em atmosfera não controlada (Processo Industrial). Foi realizado a análise do produto de corrosão por espectroscopia Mössbauer de transmissão. Na figura 8.9, é mostrado o espectro Mössbauer do óxido formado na superfície do núcleo. A tabela

8.5 estão descritos os valores dos parâmetros das interações hiperfinas e a área de cada composto que compõem espectro. Observa-se a presença do dubleto (espectro verde claro)

	$I.S.(mm/s)$	$\Delta E(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área %
Ferro hidrato $[Fe_5HO_84H_2O]$	0.35	0.79	-	50.812
Fe^{2+}	1.39	2.4	-	7.078
Magnetita(Tet)$[Fe_3O_4]$	0.29	0.01	49.42	6.663
Magnetita(Oct)	0.70	0.04	46.18	13.932
Ferro	-0.11	0.00	33.05	11.432
Hematita $[\gamma - Fe_2O_3]$	0.39	-0.13	51.90	10.083

Tabela 8.5: *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi tratada térmicamente.*

que é o ferro hidrato e do sexteto (espectro marron) $\alpha - Fe$, já observado no espectro da figura 8.8, só que em quantidade menor. Observa-se ainda o aparecimento de um dubleto (espectro lilás) possivelmente Fe^{2+}, de dois sexteto (espectro cinza e azul), comparando os parâmetros (I.S., ΔE e H_{eff}) com o da literatura [4, 12] e com os valores da tabela do apêndice A.1, é a magnetita. Também comparando os parâmetros com a literatura [1, 4, 7, 12] e com os valores da tabela do apêndice A.1, o espectro (verde) é a hematita. Diferentemente do óxido formado à temperatura ambiente, o tratamento térmico a altas temperaturas, previligia a formação de magnetita e hematita.

Após 10 dias o óxido ficou exposto ao meio ambiente e foi novamente analizado. Comparando-se as tabelas 8.5 e 8.6 verifica-se que a mudança nos parâmetros foi mínima. A figura 8.10, mostra o espectro e na tabela 8.6 estão descritos os valores dos parâmetros das interações hiperfinas e a área de cada composto que compõem espectro do óxido. Observa-se na literatura [12] que alguns óxidos são instáveis à determinadas temperaturas.

Para caracterizar os óxidos formados na superfície da amostra tratada a altas temperaturas, o óxido formado foi novamente tratado termicamente durante 80 minutos,

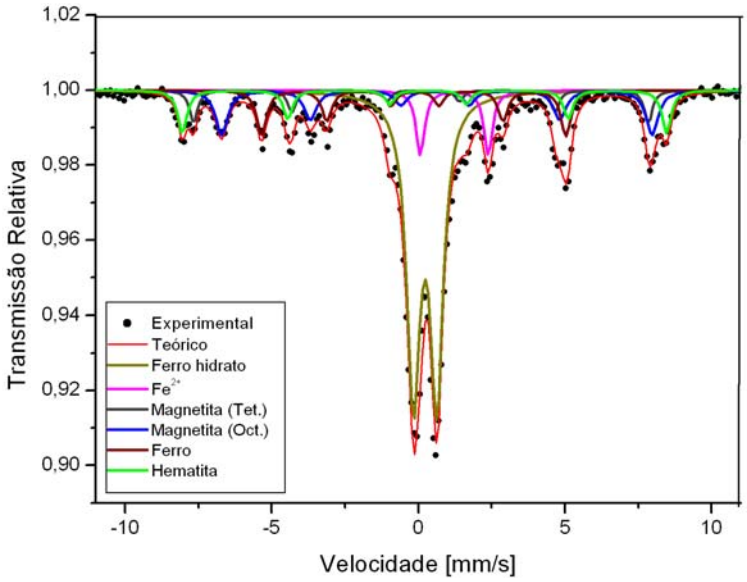

Figura 8.10: *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após 10 dias exposto ao meio ambiente à temperatura de 298K.*

	$I.S.(mm/s)$	$\Delta E(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área %
Ferro hidrato	0.35	0.79	-	54.517
Fe^{2+}	1.39	2.4	-	7.106
Magnetita(Tet)	0.29	0.01	49.42	7.665
Magnetita(Oct)	0.70	0.04	46.18	10.100
Ferro	-0.11	0.00	33.05	11.760
Hematita	0.39	-0.13	51.90	8.851

Tabela 8.6: *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, exposto ao ambiente por 10 dias à temperatura 298K.*

à temperatura de 650K, em forno aberto e novamente analisado.A figura 8.11 mostra o espectro Mössbauer. A tabela 8.7 estão os valores dos parâmetros das interações hiperfinas e a área de cada composto que compõem o espectro Mössbauer. Analisando os espectros das figuras 8.11 e da figura 8.10, podemos verificar os mesmos componentes, com pequenas variações nos parâmetros hiperfinos. Houve uma diminuição acentuada na área do dubleto do ferro hidrato e um aumento mais acentuado na magnetita, proviniente da transformação

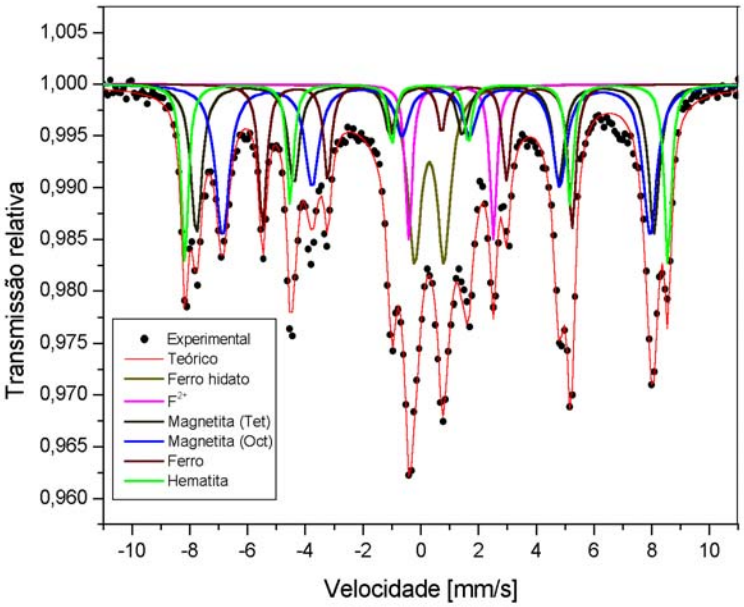

Figura 8.11: *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K.*

do ferro hidrato a 650K. De acordo com a literatura pode ocorrer a seguinte transformação: $Fe_5HO_84H_2O \longrightarrow \alpha - Fe_2O_3$, [12].

A fim de caracterizar com uma precisão melhor a natureza do dubleto pequeno (ferro hidrato), o óxido foi novamente aquecido durante 80 minutos à temperatura de 923K e novamente analisado. A figura 8.12 é mostrado o espectro Mössbuaer, a tabela 8.8 os valores dos parâmetros das interações hiperfinas, juntamente com as respectivas áreas. Observa-se que no espectro Mössbauer obtido à temperatura de 923K, a área do dubleto referente ao ferro hidrato, diminuiu novamente, e que os outros compostos não variaram significativamente as suas áreas.

Para uma análise mais precisa dos parâmetros dos óxidos nas quatro fases de tratamento, a tabela 8.9 estão os valores dos parâmetros hiperfinos das quatro amostras

	$I.S.(mm/s)$	$\Delta E(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área %
Ferro hidrato	0.33	1.21	-	19.694
Fe^{2+}	1.29	2.6	-	10.156
Magnetita(Tet)	0.28	-0.03	49.10	17.507
Magnetita(Oct)	0.64	0.024	45.90	26.662
Ferro	-0.12	0.05	33.16	10.906
Hematita	0.37	-0.12	51.90	15.074

Tabela 8.7: *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K.*

	$I.S.(mm/s)$	$\Delta E(mm/s)$	$H_{eff}(T)$	Área %
Ferro hidrato	0.28	1.11	-	16.342
Fe^{2+}	1.33	2.6	-	9.532
Magnetita(Tet)	0.28	-0.06	49.5	21.423
Magnetita(Oct)	0.65	0.05	45.9	21.511
Ferro	-0.13	0.06	32.9	11.993
Hematita	0.37	-0.17	51.9	19.199

Tabela 8.8: *Parâmetro Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 923K.*

estudadas e a figura 8.13 mostra as respectivas áreas. Diferentemente de outros óxidos o ferro hidrato é instável acima de 600K. Acima de 800K o ferro hidrato deveria ser totalmente tranformado em hematita. Esta dinâmica não foi totalmente observada. O que pode ter ocorrido foi uma falta de fluxo de oxigênio e a presença de vapor de água durante o aquecimento. Esta falta de fluxo e a presença de água pode ter ocasionado esta situação. Vale a pena frisar que o óxido referente ao dubleto pequeno é instavel à temperaturas acima de 600K e os parâmetros Mössbauer são similares ao do ferro hidrato. Isto vem confirmar que o dubleto pequeno observado é referente ao ferro hidrato.

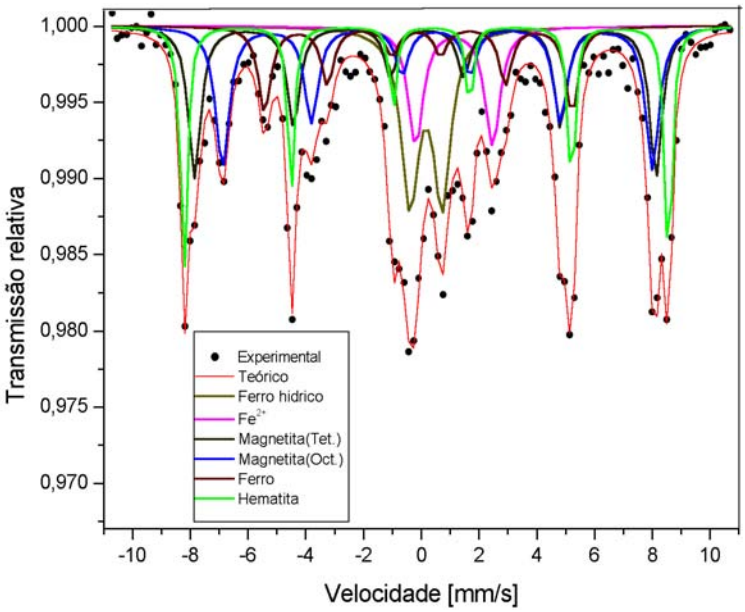

Figura 8.12: *Espectro Mössbauer do óxido formado na superfície da chapa de FeSi, após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 923K.*

	T(K)	Tempo de Trat.	Fase (sítio)	$I.S.$ (mm/s)	ΔE (mm/s)	H_{eff} (T)	Área %
Amostra in nature	300	-	Ferro hidrato	0.35	0.79	-	50.812
			Fe^{2+}	1.39	2.4	-	7.078
			Magnetita(Tet)	0.29	0.01	49.42	6.663
			Magnetita(Oct)	0.70	0.04	46.18	13.932
			Ferro	-0.11	0.00	33.05	11.432
			Hematita	0.39	0.13	51.90	10.083
Amostra exposta ambiente	300	-	Ferro hidrato	0.35	0.79	-	54.517
			Fe^{2+}	1.39	2.4	-	7.106
			Magnetita(Tet)	0.29	0.01	49.42	7.666
			Magnetita(Oct)	0.70	0.04	46.18	10.100
			Ferro	-0.11	0.00	33.05	11.760
			Hematita	0.39	0.13	51.90	8.851
Amostra Tratada	650	80min	Ferro hidrato	0.33	1.21	-	19.694
			Fe^{2+}	1.29	2.6	-	10.156
			Magnetita(Tet)	0.28	-0.03	49.10	17.507
			Magnetita(Oct)	0.64	0.02	45.90	26.662
			Ferro	-0.12	0.05	33.16	10.906
			Hematita	0.37	0.12	51.90	15.074
Amostra Tratada	923	80min	Ferro hidrato	0.28	1.11	-	16.342
			Fe^{2+}	1.33	2.6	-	9.532
			Magnetita(Tet)	0.28	-0.06	49.5	21.423
			Magnetita(Oct)	0.65	0.05	46.1	21.511
			Ferro	-0.13	0.06	33.0	11.993
			Hematita	0.37	0.17	52.0	19.199

Tabela 8.9: *Parâmetros Mössbauer hiperfino do óxido formado na superfície das amostras: in nature, exposta ao meio ambiente durante 10 dias à temperatura de 298K; após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K e 923K.*

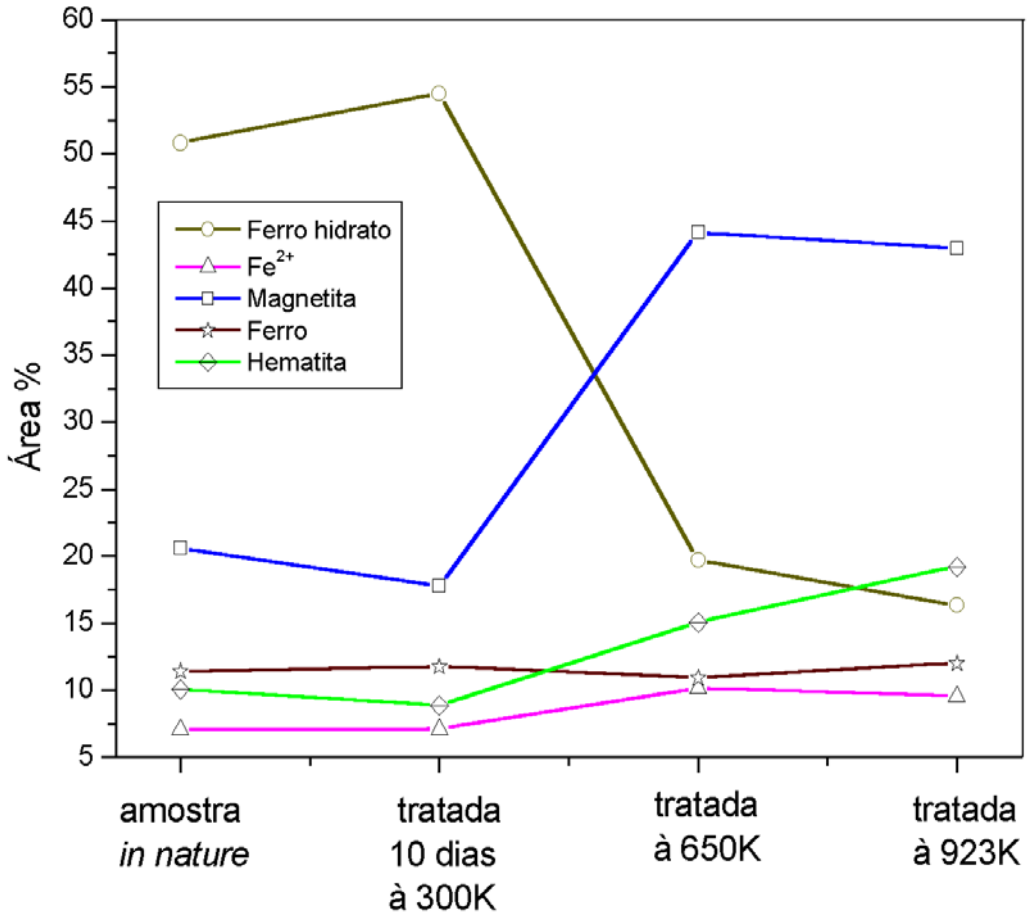

Figura 8.13: *Variação da área das amostras do óxido formado na superfície das amostras: in nature; exposta ao meio ambiente durante 10 dias à temperatura de 298K; após o tratamento térmico de 80 minutos à temperatura de 650K e 923K.*

Capítulo 9

Conclusão

Foi possível por Espectroscopia Mössbauer e Color Metalográfica observar a formação de regiões ricas em ferro e regiões ricas em silício, com o tratamento térmico a 1023K. Cinética da difusão do silício no ferro. Acompanhamento da mudança do ângulo de magnetização da amostra.

Através da técnica de Espectroscopia Mössbauer de Transmissão foi possível identificar os tipos de óxidos formado na superfície das chapas de FeSi. Fazendo-se tratamento térmico nos óxidos foi possível confirmar a identificação dos mesmos.

Efeitos dos diferentes gases na amostra, tais como: ar, nitrogênio, vácuo, argônio.

Observação dos contornos de grão (tratamento com nital).

Foi mostrado que os óxidos formados dependem da temperatura. Durante o tratamento térmico industrial observa-se que há o aparecimento da magnetita e hematita, e na temperatura ambiente o produto de corrosão foi praticamente o ferro hidrato. A magnetita e hematita são óxidos magnéticos que podem prejudicar a performace dos transformadores.

Com este trabalho foi implantado no grupo de Materiais do DFI, o estudo de chapas de FeSi, Técnicas de Color Metalográfica, tratamento químico para observação de contornos de grãos, ajustes com o hamiltoniano completo de Espectroscopia Mössbauer e outras técnicas foram implementadas no decorrer do nosso trabalho.

Apêndice A

Parâmetros Mössbauer

Comp.	Posição	T (K)	δ (mm/s)	ΔE (mm/s)	H (T)	Ref.
α-FeOOH	-	295	0,37	0,26	38.2	[7]
α-FeOOH	-	300	0,40	-	36.7	[4]
β-FeOOH	-	300	0,38	0,53	-	[4]
β-FeOOH	-	295	0,38	0,55	-	[7]
δ-FeOOH		300	0,35	0,60	-	[4]
γ-FeOOH	-	295	0,37	0,53	-	[7]
$Fe(OH)_3.nH_2O$	-	300	0,37	0,64	-	[4]
$Fe_5OH_84H_2O$	-	295	0,35	0,66-0,83		[7]
$Fe_5OH_84H_2O$	-	723	0,35	0,72		[12]
Fe_3O_4	Fe^{3+}(Tet)	298	0,27	0,01	49.3	[4]
	$Fe^{2+/3+}$(Oct)	298	0,67	0,04	46.0	[4]
$Fe_{3\text{-}x}O_4$	Fe^{3+}(Tet)	300	0,39	0,11	50.3	[4]
	$Fe^{2+/3+}$(Oct)	300	0,78	0,28	46.5	[4]
$\alpha-Fe_2O_3$	-	296	0,39	0,24	51.8	[4]
$\alpha-Fe_2O_3$	-	748	0,34	-0,101	49.3	[12]
$\alpha-Fe_2O_3$	-	823	0,35	-0,094	51.6	[12]
$\gamma-Fe_2O_3$	-	295	0,32	0,02	49.9	[7]
$\gamma-Fe_2O_3$	-	300	0,43	0,06	50.6	[4]

Tabela A.1: *Na tabela estão resumidos os parâmetros Mössbauer dos constituinte mais importante dos produtos da corrosão do ferro encontrados na literatura. Também mostra a precipitação destes materiais em diferente condições de temperatura.*

Apêndice B

Difração de Raios-X

6- 696 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1995 PDF-2 Sets 1-45 database Rad.= 1.54056 Quality: *

Fe

Iron

Iron, syn

Rad: CuKal Lambda: 1.5405 Filter: Ni d-sp:
Cutoff: Int: Diffractometer I/Icor:
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 4 3 (1955)

Sys: Cubic S.G.: Im3m (229)
a: 2.8664 b: c: A: C:
A: B: C: Z: 2 mp:
Ref: Ibid.

Dx: 7.88 Dm: SS/FOM: F6=225(.004,6)

ea: nwB: ey: Sign: 2V:
Ref:

Color: Gray, light gray metallic
Pattern taken at 25 C. CAS no.: 7439-89-6. The iron used was an exceptionally pure rolled sheet prepared at the NBS, Gaithersburg, Maryland, USA., [Moore, G., J. Met., 5 1443 (1953)]. It was annealed in an H2 atmosphere for 3 days at 1100 C and slowly cooled in a He atmosphere. Total impurities of sample <0.0013% each metals and non-metals. gamma-Fe (fcc)=(1390 C) delta-Fe (bcc). Opaque mineral optical data on specimen from Meteorite: RR2Re= 57.7, Disp.=16, VHN=158 (mean at 100, 200, 300), Color values=.311, .316, 57.9, Ref.: IMA Commisssion on Ore Microscopy QDF. W type. Iron group, iron subgroup. Also called: ferrite. PSC: cI2. Mwt: 55.85. Volume[CD]: 23.55.

2-theta	Int.	h k l
44.673	100	1 1 0
65.021	20	2 0 0
82.333	30	2 1 1
98.945	10	2 2 0
116.385	12	3 1 0
137.136	6	2 2 2

Strong lines: 2.03/X 1.17/3 1.43/2 0.91/1 1.01/1 0.83/1 0.00/1 0.00/1

Figura B.1: *Ficha JCPDS característica do* $\alpha - Fe$

Apêndice C

Medidas de Microscopia Óptica

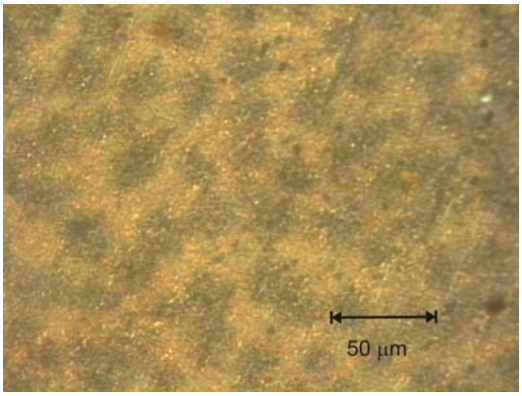

Figura C.1: *Superfície de uma amostra após o tratamento térmico de 8 horas à temperatura de 1073K, em Argônio 5.0 analítico - gás inerte.*

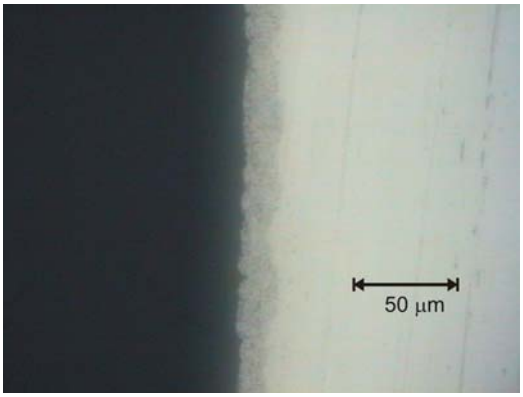

Figura C.2: *Corte longitudinal da superfície da amostra após o tratamento térmico de 8 horas à temperatura 1073K, em Argônio 5.0 analítico - gás inerte.*

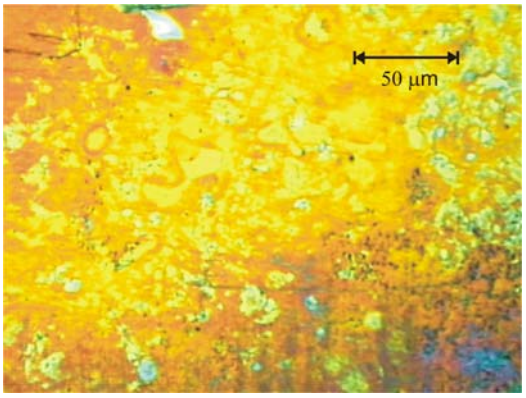

Figura C.3: *Superfície da amostra de uma chapa de FeSi, após longo período na solução química usada na técnica Color Metalográfica.*

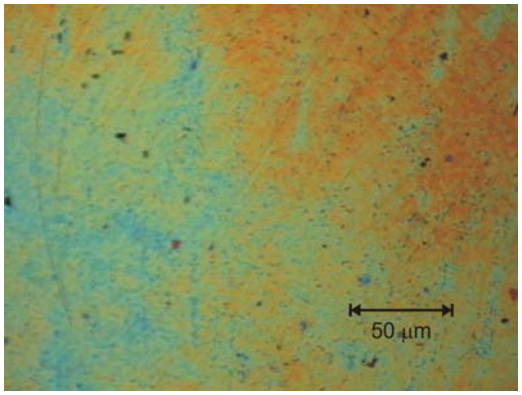

Figura C.4: *Superfície de uma amostra tratada pela técnica Color Metalográfica, 6 minutos aproximadamente em contato com a solução química.*

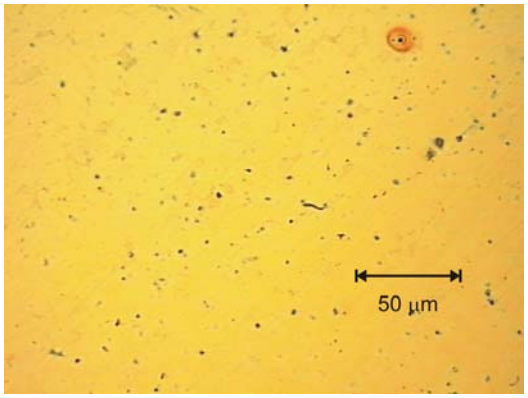

Figura C.5: *Superfíce de uma amostra tratada pela técnica Color Metalográfica, tempo de aproximadamente 6 minutos em contato com a solução química.*

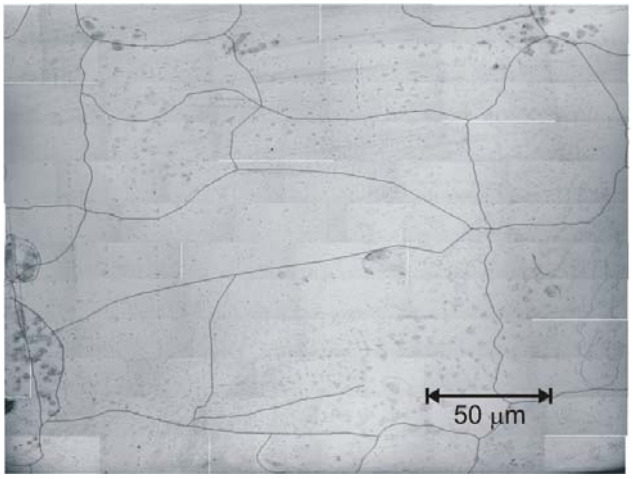

Figura C.6: *Superfície de uma amostra tratada com nital 3%, após o tratamento térmico de 8 horas à temperatura de 1073K, em Argônio 5.0 analítico - gás inerte.*

Apêndice D

Entrada de dados do Normos

```
AFS03-02.MOS
AFS03-02.JOB
AFS03-02.RES
AFS03-02.PLT
&DATA
VORMAT='(7X,6F11.0)'
TRIANG=.TRUE.,
ZROFIT=.F.,
PLTDAT=.TRUE.,
ND=1024,
PFP=512,
VMAX=8.25,
NADD=2,
EMSPEC=.TRUE.,
&END
************************************
**********************************************
&PARAM
NSUB=3,
NLINE(1)=8,
EFGB(1)=.T.,
RTH(1)=79.0,
RTHFIT(1)=.T.,
BHF(1)=33.0,ISO(1)=-0.09,WID(1)=0.33,ARE(1)=0.060,
a13(1)=3,    A13fit(1)=.T.,    a23(1)=3,    A23fit(1)=.T.,
BHFFIT(1)=.T.,          ISOFIT(1)=.T.,          WIDFIT(1)=.T,          AREFIT(1)=.T.,

NLINE(2)=8,
EFGB(2)=.T.,
RTH(2)=90.0,
RTHFIT(2)=.T.,
BHF(2)=28.01,ISO(2)=-0.001,QUA(2)=0.000,WID(2)=0.25,ARE(2)=0.0067,
a13(2)=3,    A13fit(2)=.T.,    a23(2)=3,    A23fit(2)=.T.,
BHFFIT(2)=.T.,          ISOFIT(2)=.T.,          WIDFIT(2)=.T.,          AREFIT(2)=.T.,

NLINE(3)=8,
EFGB(3)=.T.,
RTH(3)=90.0,
RTHFIT(3)=.F.,
BHF(3)=30.5,ISO(3)=-0.06,QUA(3)=0.000,WID(3)=0.25,ARE(3)=0.035,
a13(3)=3,    A13fit(3)=.T.,    a23(3)=3,    A23fit(3)=.T.,
BHFFIT(3)=.T.,          ISOFIT(3)=.T.,          WIDFIT(3)=.T.,          AREFIT(3)=.T.,

&END
```

Figura D.1: *Exemplo de arquivo para ajuste do especto Mössbauer por conversão de elétrons (CEMS).*

```
OX03-02.MOS
OX03-02.JOB
OX03-02.RES
OX03-02.PLT
&DATA
VORMAT='(7X,6F11.0)'
TRIANG=.TRUE.,
ZROFIT=.F.,
PLTDAT=.TRUE.,
ND=1024,
PFP=512,
NADD=2,
VMAX=11.76,
&END
****************************
*****************************************
&PARAM
NSUB=6,
NLINE(1)=2,
ISO(1)=0.24,QUA(1)=0.79,WID(1)=0.6,ARE(1)=0.11,
ISOFIT(1)=.T.,       QUAFIT(1)=.T.,
WIDFIT(1)=.T.,       AREFIT(1)=.T.,

NLINE(2)=2,
ISO(2)=1.28,QUA(2)=2.4,WID(2)=0.3801,ARE(2)=0.021,
ISOFIT(2)=.T.,       QUAFIT(2)=.T.,
WIDFIT(2)=.T.,       AREFIT(2)=.T.,

NLINE(3)=6,
BHF(3)=49.07,ISO(3)=0.18,QUA(3)=0.01,WID(3)=0.58,ARE(3)=0.0514,
BHFFIT(3)=.T.,       ISOFIT(3)=.T.,
QUAFIT(3)=.T.,       WIDFIT(3)=.T.,
AREFIT(3)=.T.,

NLINE(4)=6,
BHF(4)=46.05,ISO(4)=0.59,QUA(4)=0.04,WID(4)=0.55,ARE(4)=0.030,
BHFFIT(4)=.T.,       ISOFIT(4)=.T.,
QUAFIT(4)=.T.,       WIDFIT(4)=.T.,
AREFIT(4)=.T.,

NLINE(5)=6,
BHF(5)=33.18,ISO(5)=-0.09,QUA(5)=0.00,WID(5)=0.45,ARE(5)=0.0296,
BHFFIT(5)=.T.,       ISOFIT(5)=.T.,
QUAFIT(5)=.T.,       WIDFIT(5)=.T.,
AREFIT(5)=.T.,

NLINE(6)=6,
BHF(6)=51.9,ISO(6)=0.28,QUA(6)=-0.10,WID(6)=0.45,ARE(6)=0.0296,
BHFFIT(6)=.T.,       ISOFIT(6)=.T.,
QUAFIT(6)=.T.,       WIDFIT(6)=.T.,
AREFIT(6)=.T.,

&END
```

Figura D.2: *Exemplo de arquivo para ajuste do especto Mössbauer de transmissão.*

Bibliografia

[1] V. I. Goldanskii and R. H. Herber. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy.* Academic Press, New York, 1968.

[2] G. K. Wertheim. *Mössbauer Effect: Principles and Applications.* Academic Press, New York, 1965.

[3] P. Gütlich, Rainer L,.A. Trautwwin. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry.* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1978.

[4] A. Vértes, I. Czakó-Nagy. *Mössbauer Spectroscopy and its Application to Corrosion Studies.* Electrochimica Acta, Vol. 34, N^0 6, pp. 721-758, 1989.

[5] Instruction Manual. *Conversion Electron Detector Rikon-5.* pp. 4-8, May 2000.

[6] J. Bland, M. Phys(Hons). *A Mössbauer Spectroscopy and SQUID Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides.* November 20, 2001.

[7] J. F. Marco, M. Gracia, J. R. Gancedo, M. A. Martín-Luengo, G. Joseph. *Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island.* Corrosion Science 42 (2000) 753-771.

[8] Sei J. Oh, D. C. Cook, H. E. Townsend. *Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments.* Corrosion Science 41 (1999) 1687-1702.

[9] M. A. Ahmed, R. E. Vandenberghe, E. De Grave, N. A. Eissa, J. V. Ibarra. *Characterisation of Spanish coal by means of Mössbauer Spectroscopy.* Fuel 78 (1999) 453-457.

[10] J. Ding, W. F. Miao, E. Pirault, R. Street, P. G. McCormick. *Structural evolution of Fe + Fe_2O_3 during mechanical milling.* J. Magn. Magn. Mater. 177-181 (1998) 933-934.

[11] K. F. E. Williams, C. E. Johnson, M. F. Thomas. *Mössbauer spectroscopy measurement of iron oxidation states in float composition silica glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids 226 (1998) 19-23.

[12] I. Mitov, D. Paneva, B. Kunev. *Comparative study of the thermal decomposition of iron oxyhydroxides.* Thermochimica Acta 386 (2002) 179-188.

[13] G. A. P. Ribeiro. *The magnetic properties of matter: A first contact.* Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, n^0 3, Setembro, 2000.

[14] M. S. Lancarotte. *Conceitos Básicos Sobre o Ferromagnetismo.* EPUSP, 1999.

[15] J. P. Sinnecker. *Materiais Magnéticos Doces e Materiais Ferromagnéticos Amorfos.* Revista Brasileira de Ensino de Física, vol 22, n^0 3, Setembro, 2000.

[16] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials.* Chapman & Hall, New York, 1991.

[17] R. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials.* Addison Wesley, 1972.

[18] Acesita *Aço Silício de Grão Orientado Tipo E004.* São Paulo, SP.

[19] A. P. Gulháev. *Metais e Suas Ligas.* Tomo 1, Editora Mir Moscovo, U.R.S.S., 1981.

[20] L. Smart and E. Moore. *Solid State Chemistry.* Chapman & Hall, New York, 1993.

[21] D. Mandrino, M. Jenko. *A study of oxide layers on electrical steels prepared with different thermal treatments.* Pergamon, Vacuum 61 (2000) 157-161.

[22] Y. Jirásková, O. Schneeweiss, T. Van Hoecke, D. Segers, Ch. Dauwe. *Investigation of defects and stresses in SiFe steel surfaces.* J. Magn. Magn. Mater. 215-216 (2000) 118-120.

[23] S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek and G. -M. Wang. *Mechanochemical Transformation of Haematite to Magnetite.* Pergamon, NanoStructured Materials, Vol. 6, pp. 735-738, 1995.

[24] O. Schneeweiss, N. Pizúrová, Y Jirásková, T. Zák, B. Cornut. *Fe_3Si surface coating on SiFe steel.* J. Magn. Magn. Mater 215-216 (2000) 115-117.

[25] N. Randrianantoandro, E. Gaffet, J. Mira, J. -M. Greneche. *Magnetic hyperfine temperature dependence in Fe-Si crystalline alloys.* Solid State Communications 111 (1999) 323-327.

[26] O. Thoumire, H. Atmani, A. Fnidiki, J. Teillet. *Structural and mechanical study of fluidized-bed nitrided FeSi and FeSiAl sheets.* J. Magn. Magn. Mater. 215-216 (2000) 103-105.

[27] C. F. Yeung, H. Zhao, and W. B. Lee, *The Morphology of Solidification of Thin-Section Ductile Iron Castings.* Materials Characterization 40:201-208 (1998).

[28] B. M. Tissue, *GenChem - Analytical - Instrumentation,* 1996

[29] R. A. McCurrie, *Ferromagnetic Materials Structure and Properties*, Academic Press, New York, 1994.

[30] A. P. Guimarães, *Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares*, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 22, N° 3, Setembro, 2000.

[31] John J. Friel and Eddie B. Prestridge, *Combined LM, SEM and X-Ray Microanalysis of Tint-Etched Cast Iron*, The Americas Microscopy and Analysis, November 2002.

[32] J. G. Stvens and G. K. Sherov (editor), *Applications of Mössbauer Spectroscopy in the Steel Industry*, G. P. Huffman, pp. 266-301.

[33] G. Long(editor), *Mössbauer Spectroscopy Inorganic Chemistry*, *X-Ray and Conversion Electron Mössbauer Scattering for Chemists*, G. Longworth, pp. 227-243.

[34] H.P.J. Wijn (editor), *Magnetic Properties of Metals*, Subvolume i1, *Magnetic Alloys for Technical Applications. Soft Magnetic Alloys, Invar and Elinvar Alloys*, Group III, Vol. 19, Springer-Verlag.

[35] John Buck, *Automatic Hysteresisgraph Speeds Accurate Analysis of Soft Magnetic Materials*, PCIM, February 2000.

[36] J.H. Yu, J.S. Shin, J.S. Bae, Z.-H. Lee, T.D. Lee, H.M. Lee, E.J. Lavernia, *The effect of heat treatments and Si contents on B2 ordering reaction in high-silicon steels*, Materials Science and Engineering A 307 (2001) 29-34.

[37] L.R. Dupré, F. Fiorillo, J. Melkebeek, A.M. Rietto, C. Appino, *Loss versus cutting angle in grain-oriented Fe-Si laminations*, J. Magn. Magn. Mater 215-216 (2000) 112-114.

[38] N. Baumgartinger, H Pfützner, G. Krismanic, *Practical relevance of the "hard directions"of h.g.o. Si-Fe*, J. Magn. Magn. Mater 215-216 (2000) 147-149.

[39] L. Hirsinger, R. Billardon, *Identification of the reversible domain of magnetisation of soft ferromagnetic materials*, J. Magn. Magn. Mater 226-230 (2001) 1257-1259.

[40] J.S. Woo, C.-H. Han, B.-D. Hong and J. Harase, *The onset temperature of secondary recrystallization and the sharpness of goss secondary recrystallization texture in the nitrided Fe-3%Si alloy*, Acta Mater. Vol. 46, N° 14, pp. 4905-4909, 1998.

[41] C. Oldani and S.P. Silvetti, *Microstructure and texture evolution during the annealing of a lamination steel*, Scripta mater. 43 (2000) 129-134.

[42] J. Harase, R. Shimizu, *Influence of cold rolling reduction on the grain boundary character distribution and secondary recrystallization in nitrided Fe 3% Si alloy,* J. Magn. Magn. Mater 215-216 (2000) 89-91.

[43] Dong Nyung Lee and Hyo-Tae Jeong, *The evolution of the goss texture in silicon steel*, Scripta Materialia, Vol. 38, N° 8, pp. 1219-1223, 1998.

[44] Takeshi Kubota, Masahiro Fujikura, Yoshiyuki Ushigami, *Recent progress and future trend on grain-oriented silicon steel*, J. Magn. Magn. Mater 215 - 216 (2000) 69 - 73.

[45] K. Senda, M. Kurosawa, M. Ishida, M. Komatsubara, T. Yamaguchi, *Local magnetic properties in grain-oriented electrical steel measured by the modified needle probe method*, J. Magn. Magn. Mater 215-216 (2000) 136-139.

[46] J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Slezak, I. Flis-Kabulska, J. Habei, *Size effects in epitaxial films of magnetite*, Thin Solid Films, 2002.

[47] H. Moysés Nussenzveig, *Curso de Física Básica 3 - Eletromagnetismo*, Editora Edgard Blücher Ltda, 1ª edição, 1997.