



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Paulo Willian Carvalho Sarvezuk

Estudo da Moagem de Alta-Energia do Sistema
Fe-TiO₂

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá
2007



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Paulo Willian Carvalho Sarvezuk

Estudo da Moagem de Alta-Energia do Sistema
Fe-TiO₂

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá
2007

Resumo

Compósitos metal-cerâmicos foram preparados por moagem do sistema $\text{Fe}_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$, em moinho de bolas alta energia, no intervalo de composições de $0,02 \leq X \leq 0,50$. As amostras foram moídas por 24h em atmosfera inerte (argônio) e, especificamente nas concentrações nominais de $X = 0,05$ e $X = 0,30$, também foram tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio após a moagem. A amostra $X = 0,30$ foi moída, ainda, por períodos de 1 h, 3 h e 12 h. Os compósitos foram caracterizados por difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer (temperatura ambiente e 80 K) e magnetização. Os resultados obtidos revelaram que houve diminuição dos pós precursores remanescentes da moagem, redução do tamanho de partícula e a mecano síntese do composto $\text{Fe}_2\text{-}_y\text{Ti}_{1+y}\text{O}_{4+\delta}$. O tratamento térmico em atmosfera de H_2 induziu a redução química do espinélio sintetizado mecanicamente.

Abstract

Metal-ceramic composites were prepared by high-energy ball-milling the $\text{Fe}_X(\text{TiO}_2)_{1-X}$ system, in the $0.02 \leq X \leq 0.50$ composition range. The samples were milled during 24 h in inert atmosphere (argon). Further the milling, the $X = 0.05$ and 0.30 samples were thermal annealed in H_2 atmosphere. Particularly, the $X = 0.30$ sample was also milled for 1 h, 3 h and 12 h. The composites were characterized X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy (room temperature and 80 K) and magnetization. The obtained results revealed the comminution of the precursor powders remaining after milling, the reduction of the size particle and the mechanosynthesis of the $\text{Fe}_{2-Y}\text{Ti}_{1+Y}\text{O}_{4+\delta}$. Thermal annealing in H_2 atmosphere chemically reduced the mechanically synthesized spinel.

Dedicatória

Aos meus pais Maria do Carmo e Pedro Sarvezuk.

Agradecimentos

Agradeço a Deus que em toda a graduação e agora no mestrado operou milagres em minha vida para que eu conseguisse alcançar mais esta etapa.

Agradeço ao Professor Andrea, por me orientar e sempre se lembrar de também ter sido um aluno, e assim, com competência conseguiu me passar um pouco do que ele aprendeu.

Agradeço a todos os colegas do laboratório, que me aturaram e muito colaboraram neste trabalho.

Agradeço aos amigos de TODA hora que me ajudaram quando eu mais precisei.

Agradeço à minha família pelo apoio e compreensão.

Agradeço à CAPES, mantenedora dos recursos e auxílios para a realização deste trabalho.

Conteúdo

1	Introdução e Motivação	1
2	Revisão Bibliográfica	4
	2 Óxidos de Fe-Ti	4
	2.1 Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 (Pseudobrookita)	5
	2.2 Fe_2TiO_4 (Ulvospinel)	8
	2.3 FeTiO_3 (Ilmenita)	13
	2.4 O Sistema Fe- TiO_2 processado	17
	2.5 Síntese mecânica em moinhos de bolas	26
3	Métodos e procedimentos	32
	3.1 Preparação das Amostras	32
	3.2 Caracterizações experimentais	36
	3.2.1 Difração de Raios-X	36
	3.2.2 Espectroscopia Mössbauer	36
	3.2.3 Magnetização	38

4 Resultados	40
4.1 Amostras Como-Moídas	41
4.2 Amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio	55
5 Análise e Discussão dos Resultados	59
5.1 Amostras Como-Moídas	59
5.2 Amostras Moídas e Tratadas em Atmosfera Redutora	68
6 Conclusões	69
Referências	70

1 - Introdução e Motivação

A busca por materiais com aplicações tecnológicas novas ou peculiares é a força que impulsiona a ciência dos materiais. Neste tipo de pesquisa, a determinação das propriedades físicas e químicas de um dado composto, torna importante o processo de preparação do material [1].

Este é o caso representado pela investigação de compostos processados mecanicamente em moinho de bolas de alta energia. Tal método de processamento tem como característica mais importante a obtenção de materiais metaestáveis ou, ainda, nanoestruturados. Por este motivo, tem sido extensivamente utilizado nos últimos anos na preparação de materiais com propriedades especiais [2].

A redução do tamanho de partícula do material moído induz à nanoestruturação do material, isso dependendo da energia do moinho e do tempo de moagem. Materiais nanoestruturados apresentam um conjunto próprio de características e propriedades interessantes. Desta forma, a moagem de alta energia é de grande interesse à Física de Materiais e vem sendo aplicada na preparação de amostras já há alguns anos pelo Grupo de Materiais Especiais do DFI.

Utilizando este método de síntese, pós precursores (i.e., reagentes) são manualmente pré-misturados em proporções determinadas e, a seguir, moídos em atmosfera inerte ou reativa, geralmente na busca de compostos ou ligas mono ou polifásicas, factíveis ou não por outro método de síntese.

Neste sentido, verifica-se na literatura que várias combinações de precursores têm sido aplicadas com o objetivo de fabricar compostos novos ou conhecidos, ou então compósitos com microestrutura especial. Em primeiro lugar, estão os sistemas do tipo metal-metal (A-B), muito investigados com a intenção de preparar compostos intermetálicos. Depois, vem os sistemas óxido-óxido (A_2O_3 - B_2O_3 / A_2O_3 - BO_2 / A_2O_3 -

BO), estudados principalmente quanto à possibilidade de formação de soluções sólidas estendidas ou de óxidos complexos [1]. Por fim, aparecem os sistemas metal-óxido ($A-BO_2$, $A-B_2O_3$), freqüentemente avaliados em função da capacidade de redução química do óxido pelo metal (AO_2-B , A_2O_3-B). Neste sentido, o presente trabalho, sobre o sistema $Fe-TiO_2$, está inserido em um amplo programa de pesquisa, onde já foram anteriormente estudados pelo Grupo local os sistemas $Fe_2O_3-Al_2O_3$, $Fe-Al_2O_3$, $Fe-Mn_2O_3$, $Fe-Bi_2O_3$, $Fe_2O_3-Bi_2O_3$ e $Fe-Cr_2O_3$, gerando resultados novos e pioneiros [3, 4, 5, 6, 7].

Neste trabalho optou-se por fazer, pela primeira vez no Grupo, a mistura de um metal com um dióxido, já que os trabalhos previamente realizados tratam de misturas envolvendo sesquióxidos. Assim sendo, procedeu-se à moagem de alta energia de pós precursores de rutilo (TiO_2) e ferro metálico ($\alpha-Fe$), misturados inicialmente com concentrações diferentes. Ao menos para uma concentração, variou-se o tempo de moagem. Algumas amostras moídas foram tratadas termicamente em atmosfera redutora, objetivando verificar a evolução estrutural das mesmas e, com isto, obter informações sobre o estado do sistema como-moído.

Na seqüência, os produtos finais da moagem e do tratamento térmico foram caracterizados estrutural e magneticamente. As amostras preparadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X, espectroscopia Mössbauer e, para as amostras como-moídas, também foram feitas medidas de magnetização.

Trata-se, assim, de um estudo cujo objetivo é identificar o produto resultante da moagem do ferro com um dióxido e caracterizar as propriedades estruturais hiperfinas e magnéticas.

A utilização do ferro metálico como parceiro de outros óxidos nos sistemas sob investigação deve-se ao fato de que pode se obter informações através de

espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe é extremamente útil na identificação e caracterização de fases que contém ferro. Além disto, é uma tecnica disponível localmente.

Por outro lado, o rutilo é um óxido extremamente estável, sendo instigante verificar a possibilidade de mecanosíntese com um metal cujos óxidos (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) tem menor calor de formação. E ainda, os óxidos ternários de Fe-Ti são muito importantes em mineralogia, já que podem ser encontrados em varias formas naturais (i.e. como minerais). Também são importantes com relação à indústria de transformação, já que rutilo e ligas metálicas de Fe-Ti são extraídos a partir dos óxidos ternários naturais.

Para dar subsídios ao leitor deste trabalho, no Capítulo 2 encontra-se uma revisão bibliográfica, onde são apresentadas as propriedades e características pertinentes dos compostos de Fe-Ti-O, comentando trabalhos previamente reportados sobre os principais óxidos ternários de Fe-Ti, e do sistema composto Fe-TiO₂, reunido por diferentes métodos de processamento. Ainda neste Capítulo, o processamento de materiais por moagem de alta energia é descrito em maiores detalhes.

No Capítulo 3 é feita a descrição dos procedimentos experimentais e das técnicas de preparação das amostras, juntamente com as especificações dos equipamentos utilizados nas caracterizações.

Os resultados aqui obtidos nos compostos $(\text{Fe})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ moídos são apresentados no Capítulo 4, organizados por tipo de amostra preparada (como-moída ou tratada termicamente) e por técnica de medida.

A análise e discussão dos resultados são desenvolvidas no Capítulo 5, também divididas em seções particularizadas por tipo de amostra.

As conclusões deste trabalho são apontadas no Capítulo 7.

2 - Óxidos de Fe-Ti

Na figura 2.1 está apresentado o diagrama de fases de equilíbrio do sistema ternário de FeO-Fe₂O₃-TiO₂, onde as regiões de estabilidade dos óxidos de Fe-Ti são especificados.

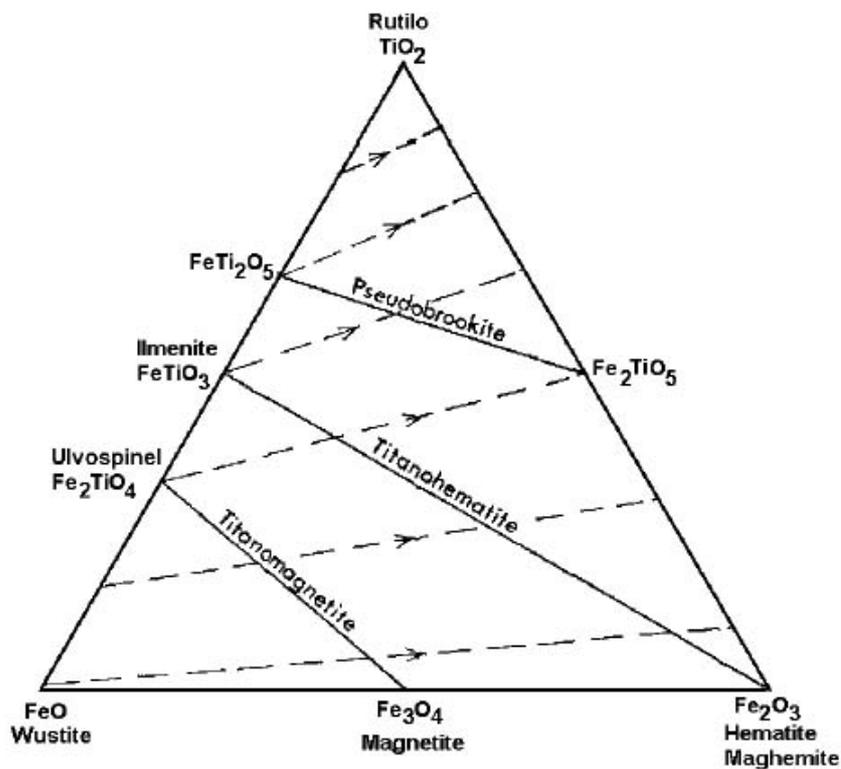


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema ternário FeO-Fe₂O₃-TiO₂.^[8]

Neste diagrama, distinguem-se os óxidos estequiométricos ilmenita e ulvospinel, além das soluções sólidas de magnetita/ulvospinel, denominadas titanomagnetitas, ilmenita/hematita, designadas por titano-hematitas e a pseudobrookita (Fe_{1+x}Ti_{2-x}O₅).

A seguir, descreve-se brevemente as principais propriedades e características estruturais e magnéticas dos compostos Fe-Ti-O.

2.1 - Fe_2TiO_5 - FeTi_2O_5 (Pseudobrookita)

A pseudobrookita é um composto do grupo das armacolitas (fórmula geral A_2BO_5). Ambos os cátions, A e B, estão em sítios octaédricos e os elementos que podem entrar nesses sítios são Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al, e Ti. Os principais membros deste grupo, além da própria armacolita ($\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_5$) e da pseudobrookita (Fe_2TiO_5), são a ferropseudobrookita (FeTi_2O_5), a karooita (MgTi_2O_5) e a tialita (Al_2TiO_5), estes dois últimos, membros sintéticos do grupo[9].

O Fe_2TiO_5 é um mineral cuja forma encontrada na natureza está mostrada na figura 2.2. É descrita como de cor marrom bem escura, muito próxima ao preto [10]. Não é muito comum, mas é de alto interesse científico e industrial por ser produzida como resíduo em substancial quantidade, tanto quanto no processamento da ilmenita como na extração de ferro e do titânio. Também é interessante estudá-la devido às propriedades de *anisotropic spin glass phase*[11].



Figura 2.2: Cristais pretos de pseudobrookita [10].

O grupo das armacolitas apresenta estrutura ortorrômbica-bipiramidal, com grupo espacial Bbmm, como apresentado na figura 2.3.

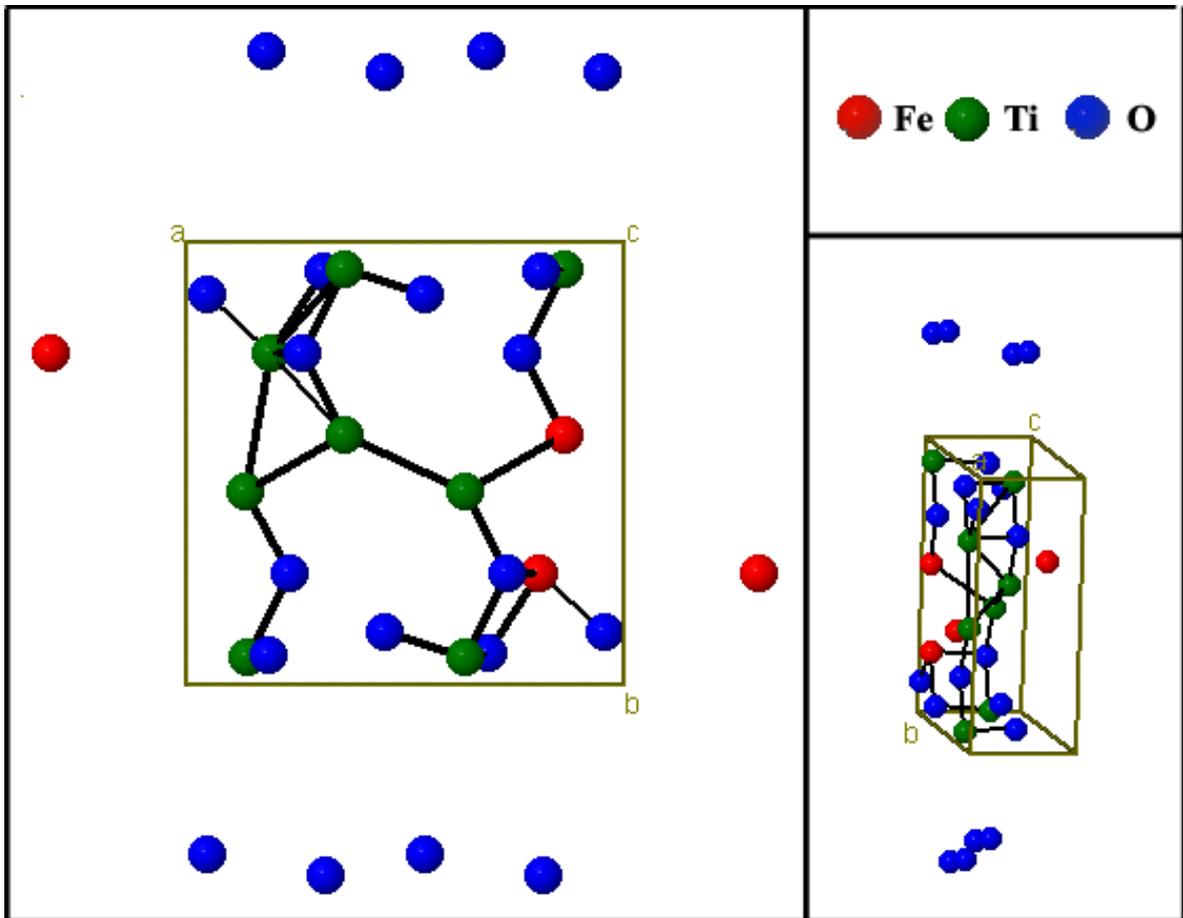
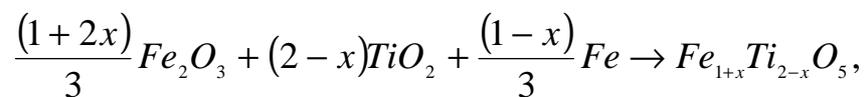


Figura 2.3: Estrutura cristalina da pseudobrookita [12].

Um dos mais importantes estudos reportados na literatura sobre a pseudobrookita é o de W. Q. Guo *et. al.*[11]. Misturando proporcionalmente pós de ferro, Fe_2O_3 (hematita) e TiO_2 (rutilo), desidratados por 24 horas à temperatura de 200 °C obtiveram da titanomagnetitas através da reação:



onde $0,0 \leq x \leq 1,0$.

A preparação das amostras consistiu em misturar os pós em almofariz de ágata para então, prensar a amostra e submetê-la a tratamento térmico de 1170-1300 °C, em atmosfera de He.

As medidas de espectroscopia Mössbauer obtidas são mostradas na figura 2.4. Para a amostra FeTi_2O_5 , os espectros foram ajustados com um dubleto típico Fe^{2+} e para a amostra Fe_2TiO_5 , igualmente, mas com o dubleto característico de Fe^{3+} . Nas amostras intermediárias estão presentes ambos as contribuições paramagnéticas (i.e. de Fe^{2+} e Fe^{3+}). Os parâmetros hiperfinos obtidos constam na tabela 2.1.

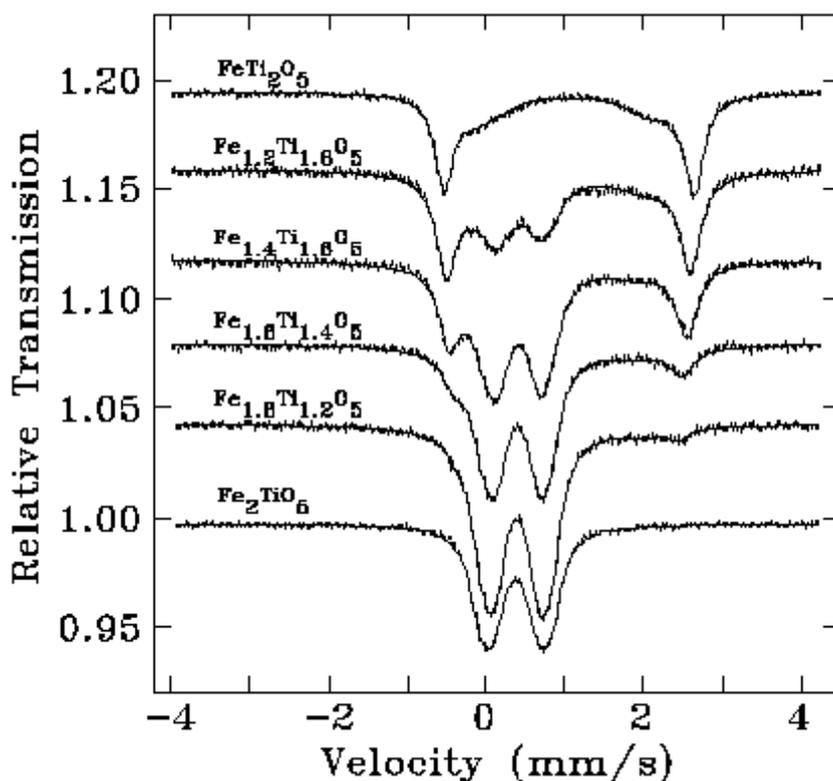


Figura 2.4: Espectros Mössbauer para a série $\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_5$, obtidos a temperatura ambiente[11].

Com estes resultados do Mössbauer, associados aos de difratometria de raios-X, concluiu-se que o ferro tem uma tendência maior a ocupar o sítio 4c.

FeTi ₂ O ₅ (Fe ²⁺)					
x	8f		4c		Fe ²⁺ area
	δ	Δ	δ	Δ	
0.0	1.10 ± 0.01	2.16 ± 0.03	1.064 ± 0.001	3.148 ± 0.003	100.0
0.2	1.10 ± 0.03	1.91 ± 0.09	1.047 ± 0.002	3.094 ± 0.004	64.52
0.4	1.12 ± 0.04	1.97 ± 0.12	1.043 ± 0.003	3.023 ± 0.006	40.53
0.6	1.05 ± 0.04	1.69 ± 0.14	1.051 ± 0.005	2.877 ± 0.012	22.68
0.8	1.20 ± 0.03	1.56 ± 0.10	1.042 ± 0.012	2.807 ± 0.031	19.94
Fe ₂ TiO ₅ (Fe ³⁺)					
x	8f		4c		Fe ³⁺ area
	δ	Δ	δ	Δ	
0.2	0.409 ± 0.007	0.58 ± 0.02	0.337 ± 0.019	1.05 ± 0.04	35.48
0.4	0.411 ± 0.005	0.54 ± 0.02	0.376 ± 0.010	0.87 ± 0.06	59.47
0.6	0.401 ± 0.002	0.54 ± 0.02	0.391 ± 0.002	0.85 ± 0.02	77.32
0.8	0.395 ± 0.001	0.55 ± 0.01	0.389 ± 0.002	0.88 ± 0.01	89.06
1.0	0.382 ± 0.001	0.57 ± 0.01	0.379 ± 0.002	0.92 ± 0.01	100.0

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais respectivos aos espectros da figura anterior [11].

2.2 - Fe₂TiO₄ (Ulvospinel)

Este espinélio apresenta estrutura cristalina do tipo cúbica, com grupo espacial Fd3m, como apresentada na figura 2.5. É um espinélio invertido, pois um cátion Fe²⁺ está no sítio tetraedral (i.e., Fe²⁺[Fe²⁺Ti]O₄) [13].

O ulvopinel, ou titanomagnetita como também é conhecido, é um composto alvo de muitos estudos por ser o constituinte de rochas ígneas, como o basalto, por exemplo. Seu estudo é de grande importância em áreas como da geofísica, pois tem provido ricas informações, principalmente sobre a historia magnética da Terra [14]. É encontrado na natureza na cor preta metálica, como apresentado na figura 2.6.

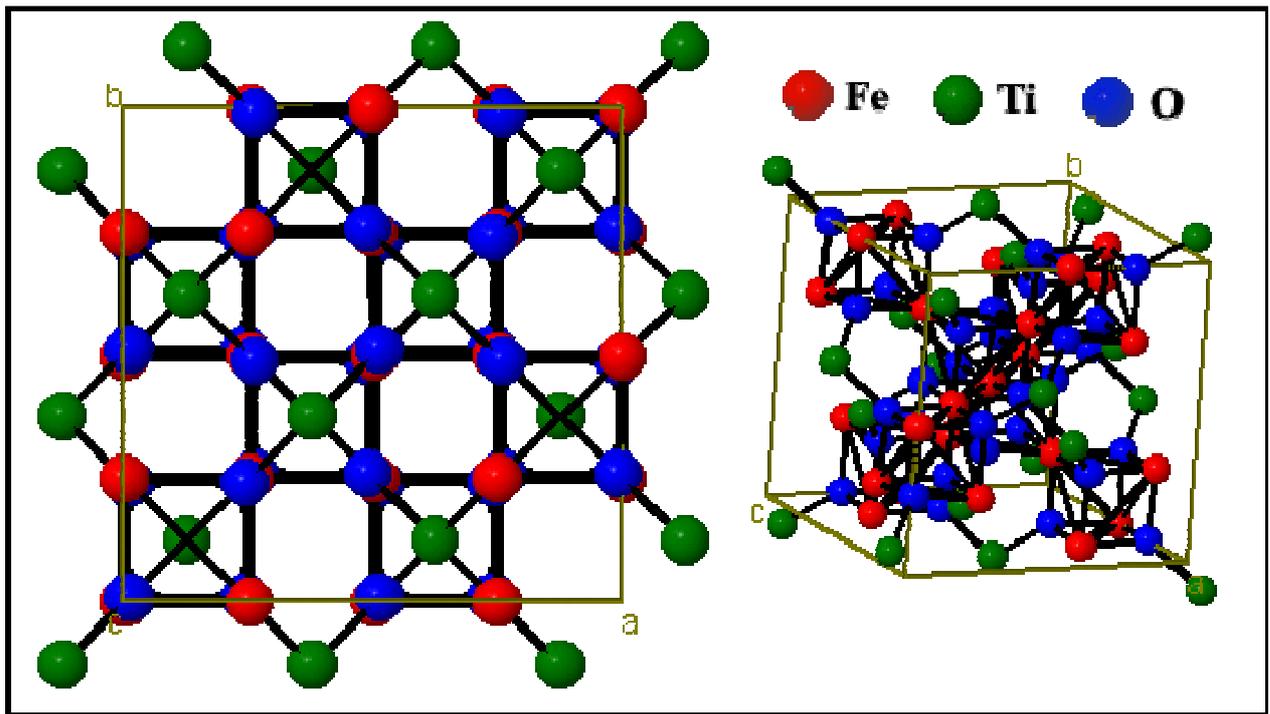


Figura 2.5: Estrutura cristalina do espinélio Ulvospinel [12].



Figura 2.6: Rocha de ulvospinel [10].

Este óxido apresenta um comportamento antiferromagnético, com $T_c=120$ K [13].

Ôno *et. al.* [15], em um fundamental trabalho sobre este composto, caracterizaram uma amostra mineral por análise química determinando a composição $0,95(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)-0,05(\text{Fe}_3\text{O}_4)$. Foram realizadas, também, medidas de espectroscopia Mössbauer entre 4,2 e 800 K.

As figuras 2.7 e 2.8 mostram os espectros Mössbauer obtidos para as temperaturas ambiente e 200 K e o comportamento do desdobramento quadrupolar em função da temperatura, respectivamente.

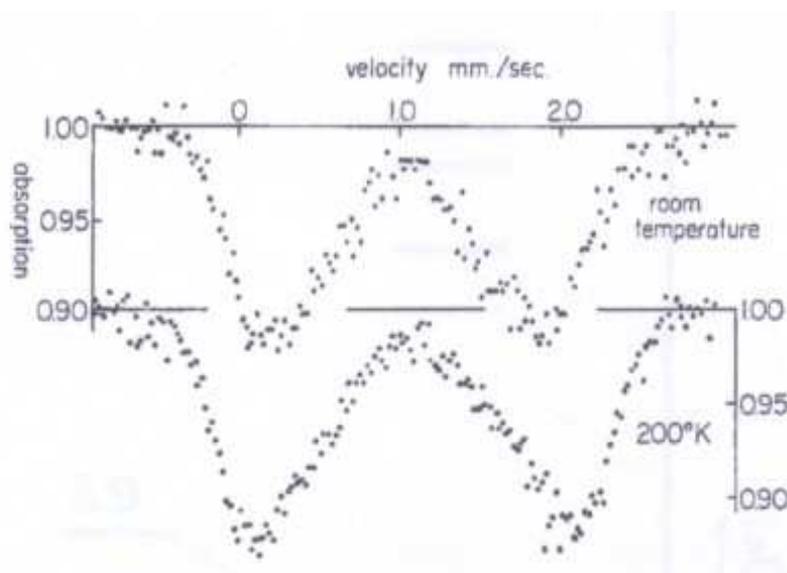


Figura 2.7: O espectro Mössbauer da amostra $0,95\text{Fe}_2\text{TiO}_4-0,05\text{Fe}_3\text{O}_4$ em temperatura ambiente e a 200 K [15].

Como o Fe_2TiO_4 apresenta ferro nos dois sítios (i.e., o tetraedral A e o octaedral B), resulta que são necessários 2 dubletos para ajustar o espectro da figura 2.7.

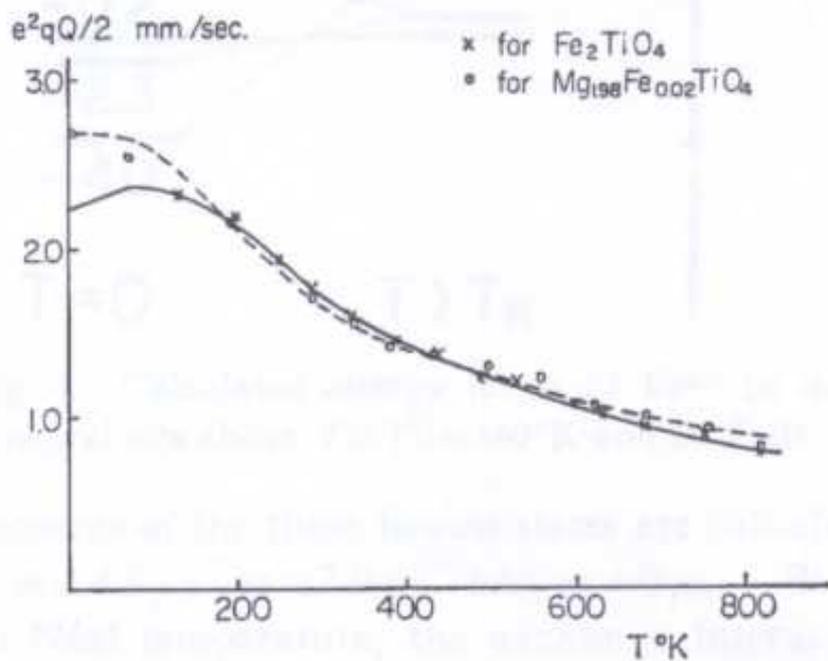


Figura 2.8: Interação quadrupolar em função da temperatura, para o Fe_2TiO_4 e para o $Mg_{1,98}Fe_{0,002}TiO_4$ [15].

Neste trabalho, Ôno *et. al.* determinaram que em temperatura próxima a 140 K começa a aparecer um ordenamento magnético. Assim, abaixo desta temperatura (temperatura de Néel do espinélio), dois sextetos com campo magnético hiperfino de 400 kOe são considerados no ajuste.

Observou-se que a metodologia empregada para obtenção das amostras influencia as características da estrutura, como a população dos íons de ferro em cada um dos sítios cristalográficos [15].

Milot *et. al.*[16] também estudaram a titanomagnetita, aqui de fórmula nominal $Fe_{2,5}Ti_{0,5}O_4$, obtida por duas técnicas diferentes de preparação: (i) moagem de alta energia e (ii) processo químico. As amostras preparadas por ambos os métodos revelaram tamanho de grão de aproximadamente 15 nm, mas a amostra como-moída apresentou aglomerados em sua formação, enquanto a amostra obtida quimicamente

apresentou nanopartículas isoladas. A análise térmica (DTG) mostrou que o material quimicamente obtido apresentava o Fe^{2+} presente apenas no sítio octaedral enquanto que, na como-moída, o Fe^{2+} está presente no sítio octaedral e, também, no sítio tetraedral. Com este estudo, obteve-se a relação $(\text{Fe}_{2,5}\text{Ti}_{0,5})_{1-\delta}\text{O}_4$ onde δ encontra-se no intervalo de 0.040 e 0.022, para ambas as técnicas utilizadas.

O espectro Mössbauer referente à amostra quimicamente preparada está mostrado na figura 2.9a. Segundo os autores, é o esperado para um material ferrimagnético policristalino, com uma superposição de dois ou mais componentes magnéticos devido à presença de duas fases. Constantemente, foram utilizados dois sextetos para o ajuste, sendo um com campo magnético de aproximadamente 486 kG é referente ao espinélio do tipo $(\text{Fe}_{2,5}\text{Ti}_{0,5})\text{O}_4$ e o outro sexteto necessário, com campo 447 kG, que é consistente com uma titanomagnetita $(\text{Fe}_{2,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_4$. Para figura 2.9b apresenta o espectro da amostra como-moída. Este ajuste foi feito com um sexteto, com campo magnético hiperfino aproximado de 420kG, e um dubleto, com deslocamento isomérico de Fe^{2+} , segundo os autores é atribuída a uma relaxação superparamagnética, devido ao tamanho de grão, de aproximadamente, 15 nm [16].

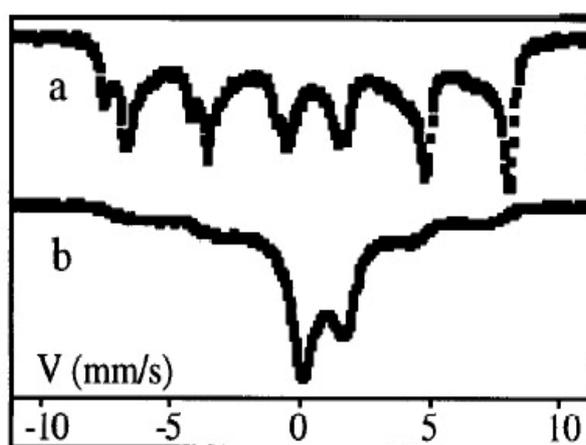


Figura 2.9: Espectro Mössbauer (T. A.) de amostras $\text{Fe}_{2,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_4$, obtidas por: através processo químico (a) e moagem de alta energia (b) [16].

2.3 - FeTiO₃ (Ilmenita)

A estrutura cristalina da ilmenita é derivada da estrutura do corundum (α -Al₂O₃), ou seja, trigonal-romboedral e pertence ao grupo espacial R 3, conforme mostra a figura 2.10 [10].

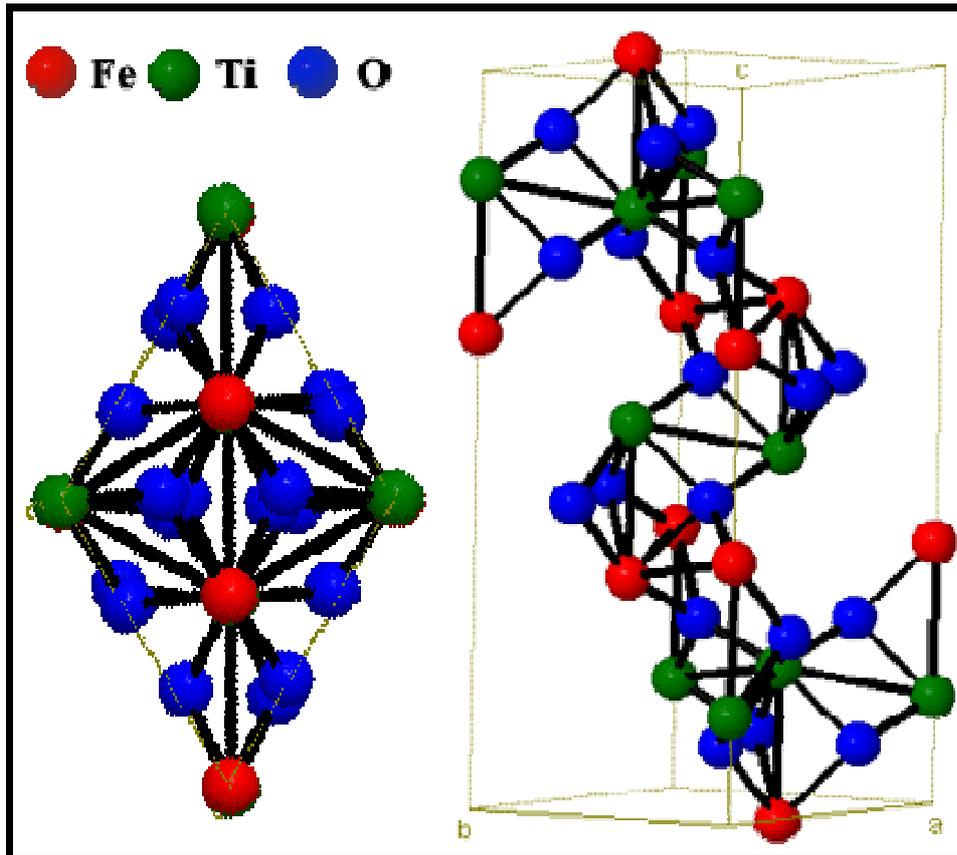


Figura 2.10: Estrutura cristalina da ilmenita [12].

A ilmenita é um isolante, antiferromagnético com temperatura de Néel $T_n = 55$ K. Normalmente, é considerado que a valência do titânio é 4+, porém alguns estudos (com amostras sob pressão) indicam que pode haver transferência de cargas entre o ferro e o titânio, de modo que Fe^{2+} e Ti^{4+} podem ficar como Fe^{3+} e Ti^{3+} , respectivamente [17].

O FeTiO_3 é a principal fonte de obtenção de ligas de ferro e titânio, e do TiO_2 utilizado na fabricação de pigmentos brancos [18]. O mineral apresenta cor negra e é encontrada em rochas ígneas e metamórficas. (figura 2.11)



Figura 2.11: Ilmenita mineral [10].

Um exemplo de aplicação da espectroscopia Mössbauer na caracterização através de ilmenita processada é o estudo de Chen *et. al.*[18]. Ilmenita natural foi moída em vácuo durante 10, 20, 50, 100 e 200 horas, e em ar durante 10, 100 e 200 horas, com o objetivo de verificar a influencia da moagem na dissolução do óxido em ácido sulfúrico.

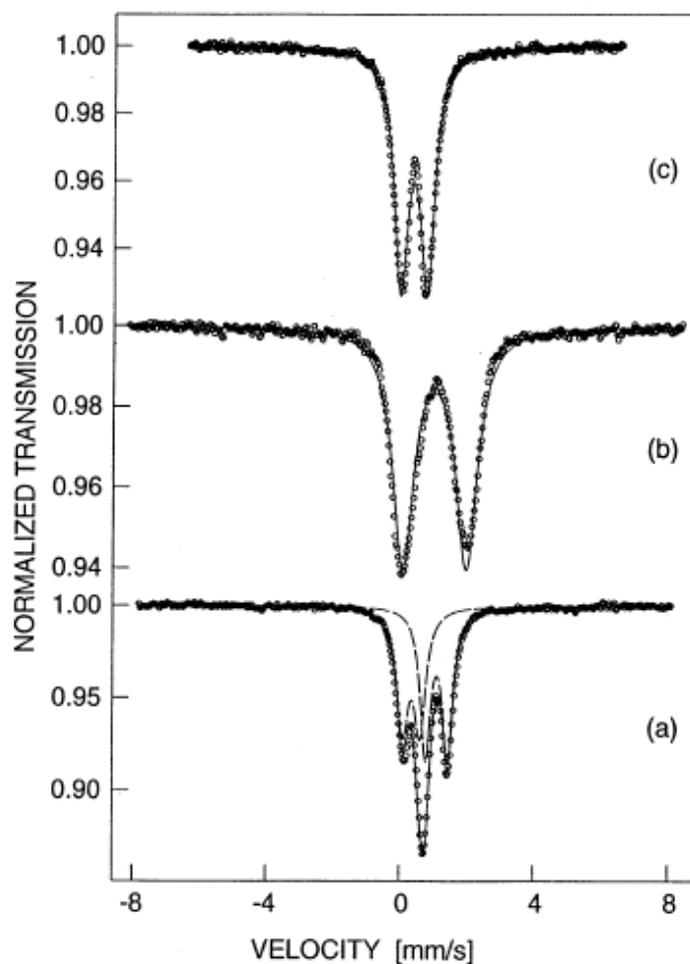


Figura 2.12: Espectros Mössbauer (T. A.) Ilmenita natural (a); de ilmenita moída por 200 horas em vácuo (b); e de ilmenita moída por 100 horas no ar (c) [18]

O espectro da ilmenita natural (figura 2.12a), que pôde ser ajustado utilizando-se 2 doubletos. O primeiro, correspondendo ao Fe^{2+} , com desvio isomérico de 1,01 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,66 mm/s. O segundo doubleto, correspondendo ao Fe^{3+} , apresentou desvio isomérico de 0,32 mm/s e desdobramento quadrupolar de 0,52 mm/s. Na figura 2.12b apresenta grande mudança, existindo agora apenas um grande doubleto referente ao Fe^{2+} indicando que após 200 horas de moagem em vácuo, os cátions Fe^{3+} se transformam em Fe^{2+} . Os autores justificam essa redução devido à contaminação das amostras pelos resíduos da bola e do vaso de moagem. Também perceberam que, após

200 horas de moagem tanto, em ar livre como em argônio, há uma melhor dissolução da ilmenita no ácido sulfúrico, devido à redução do tamanho de grãos.

Takele *et. al.* [19], em outro trabalho de referência, apresentam medidas de espectroscopia Mössbauer em ilmenita sob pressão de 14 GPa e variando a temperatura entre 300-20 K. Os espectros obtidos estão mostrados na figura 2.13.

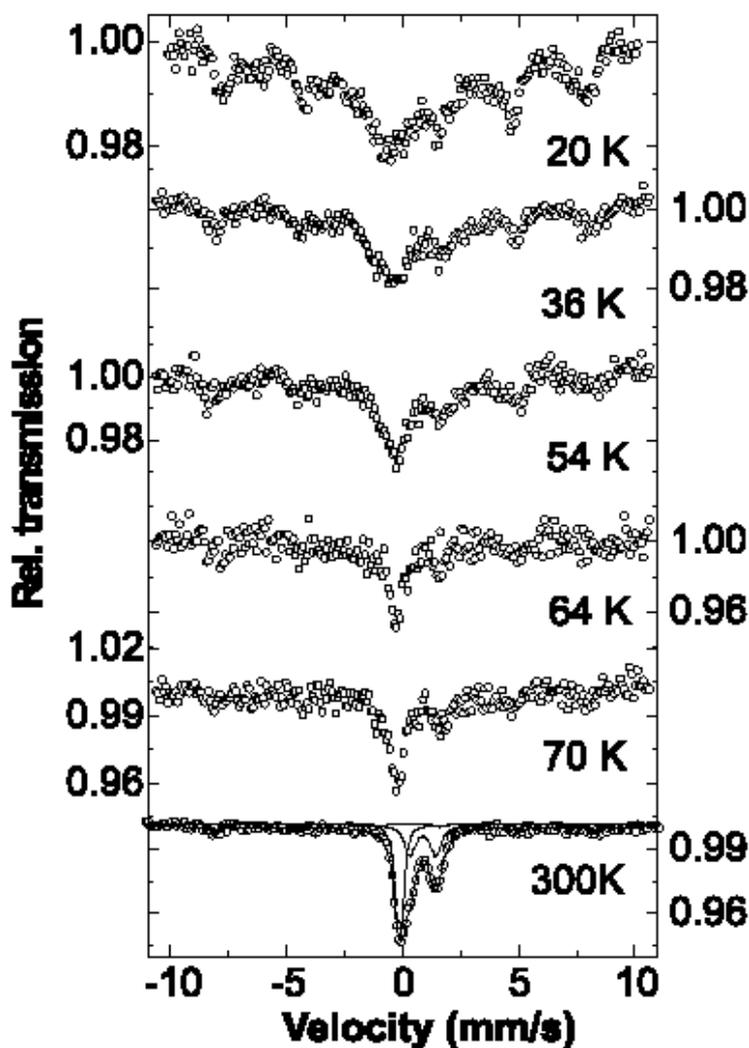


Figura 2.13: Espectros Mössbauer de ilmenita natural medida sob pressão de 14 GPa, variando-se a temperatura de 300 à 20 K [19].

Partindo destes resultados, os autores verificaram que, para a medida em temperatura ambiente são necessários três diferentes espectros para o ajuste: uma componente magnética, com 11% de área, e dois dubletos paramagnéticos relacionados

as componentes férrica (Fe^{3+}) e ferrosa (Fe^{2+}), com 34% e 55% de área, respectivamente. As medidas em baixas temperaturas (i.e. logo abaixo de 64 K) apresentam um ordenamento magnético [19].

2.4 - O Sistema Fe-TiO₂ processado

Kim *et. al.*[20] sintetizaram a amostra de $\text{Ti}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_2$, preparada misturando-se Fe_2O_3 (hematita) com TiO_2 (rutilo) e selando a mistura em uma cápsula de quartzo, em vácuo, para então aquecê-la até 900 °C, durante 24 h. Após o tratamento, a amostra foi resfriada lentamente até temperatura ambiente.

A difratometria de raios-X revelou que não houve formação de novas fases, ou seja, foi detectada apenas a presença de TiO_2 , com estrutura tetragonal do rutilo, sem presença alguma de segregação da hematita precursora inicialmente incorporada, como mostrado na figura 2.14.

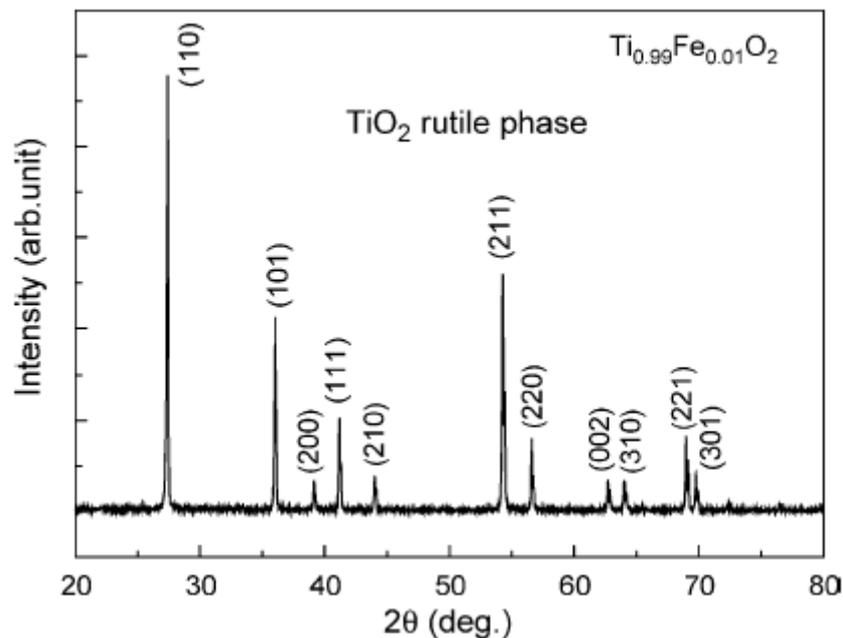


Figura 2.14: Difratoograma de raios-X da amostra $\text{Ti}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_2$, tratada a 900 °C por 24 horas [20].

Medidas de espectroscopia Mössbauer foram feitas em 80, 150, 200 e 300 K, conforme mostrado na figura 2.15.

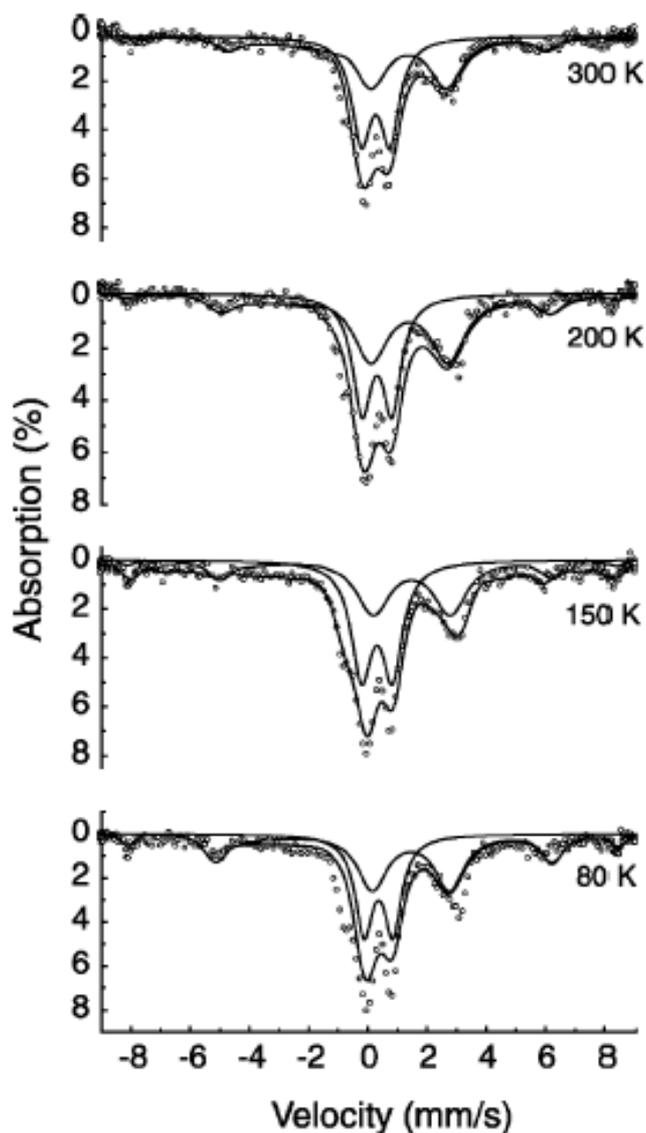


Figura 2.15: Espectros Mössbauer do óxido pseudobinário $\text{Ti}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_2$ [20].

Com a medida em temperatura ambiente foi possível verificar que o campo magnético hiperfino é 1,5 vezes maior que o do $\alpha\text{-Fe}$ e que o desvio isomérico é de 0,93

mm/s, significando uma valência 2+ para o ferro. A componente paramagnética representada pelo dubleto, por outro lado, tem desvio isomérico típico do Fe^{3+} [20].

Cite-se, ainda, o trabalho de Cabrera *et. al.*[21], que misturam hematita e rutilo através de moagem de alta energia (atmosfera livre), em um moinho de simetria horizontal, de forma a ter-se 10% de ferro na amostra, variando o tempo de moagem de 2,5 a 12 horas.

Pela difratometria de raios-X (figura 2.16) pode-se ver que, na amostra moída por 2,5 horas, coexistem as fases hematita e rutilo. Com o aumento do tempo de moagem, as linhas referentes à hematita desaparecem, segundo os autores devido à diminuição do tamanho dos grãos.

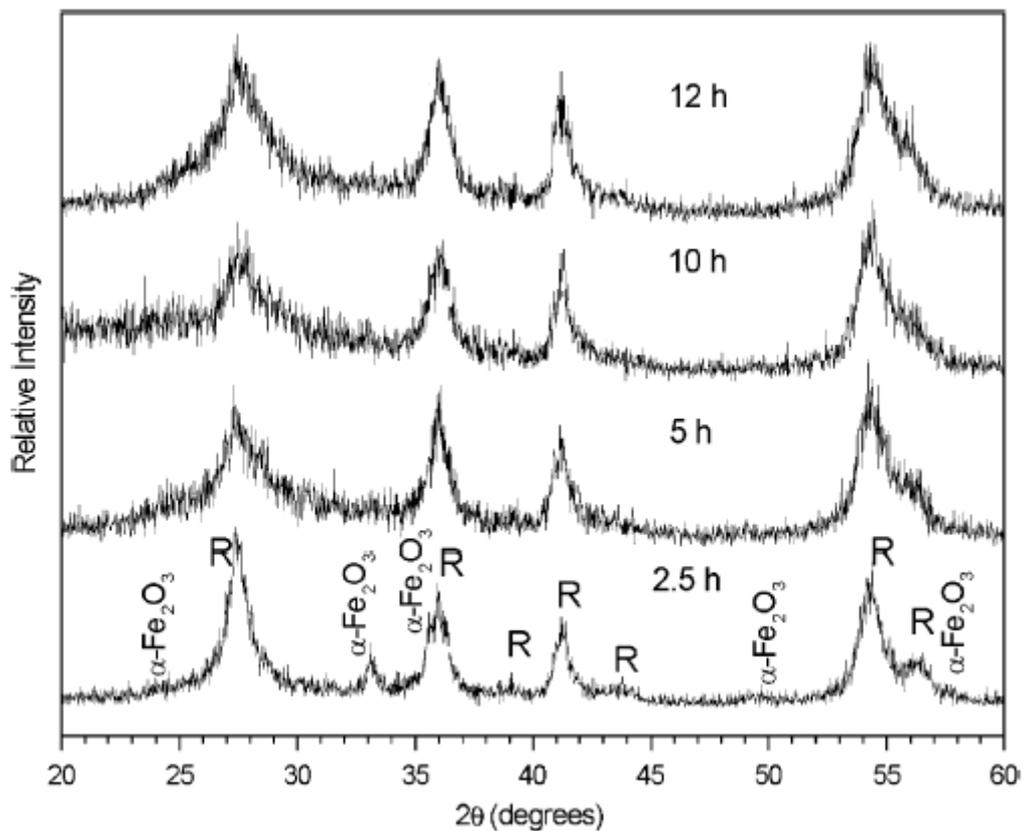


Figura 2.16: Difratoograma do sistema Fe_2O_3 - TiO_2 , processado por diferentes tempos de moagens [21].

Nos espectros Mössbauer da figura 2.17, o da amostra moída por 2,5 horas foi ajustado com um dubleto, de desvio isomérico respectivo a Fe^{3+} , e um sexteto devido à contribuição magnética proveniente da hematita. Para as amostras moídas durante 5 e 10 horas, o ajuste foi feito com 3 subspectros, um deles sendo o da hematita e os outros dois subspectros são componentes paramagnéticos de ferro com valências $3+$ e $2+$. Para a contribuição paramagnética do Fe^{3+} os autores atribuem à possibilidade da formação do pseudorutilo ($\text{Ti}(\text{Fe})\text{O}_2$). Quanto ao Fe^{2+} , concluem que pode ser ilmenita (FeTiO_3) resultante da moagem, devido à similaridade dos valores dos parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste.

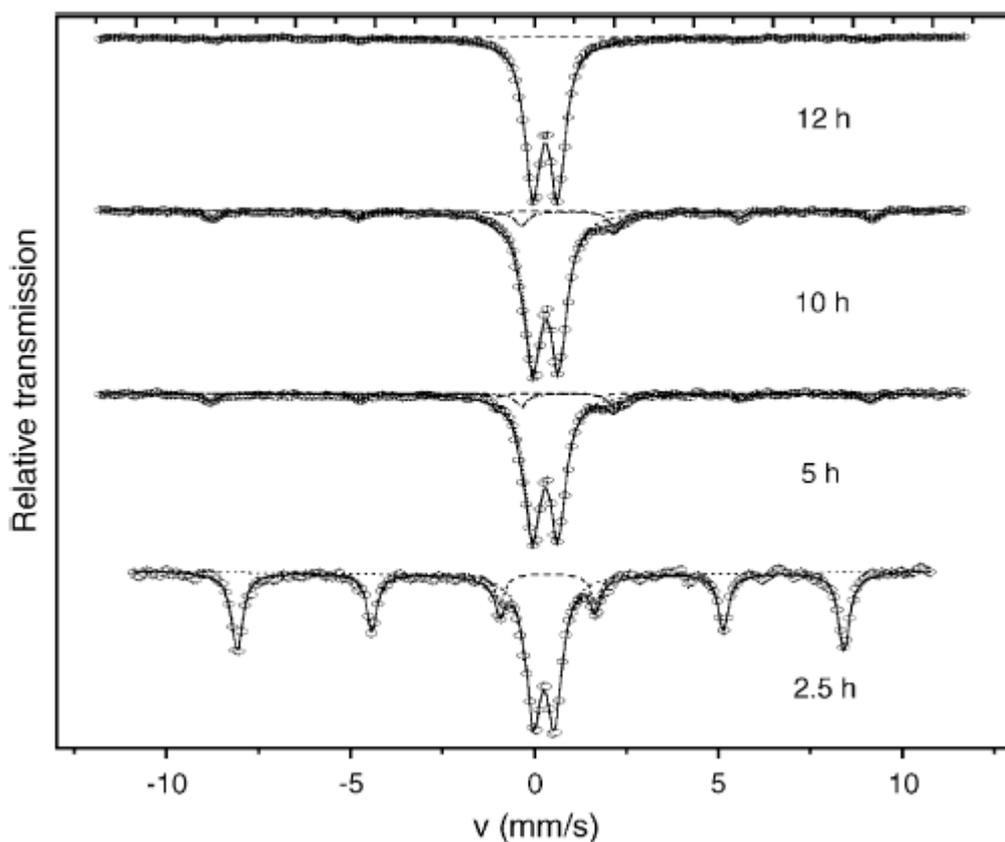


Figura 2.17: Espectro Mössbauer de amostras $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, preparadas com diferentes tempos de moagens [21].

P. Xiaoyan *et. al.*[22] contribuíram para o estudo da moagem de Fe-TiO_2 , apresentando resultados obtidos com TiO_2 dopado com 4% de ferro. A amostra foi

preparada em moinho do tipo planetário, em vácuo. O vaso e bolinhas utilizados eram de aço inoxidável. Depois de moído por 30 horas, o pó foi dissolvido em uma solução diluída de HCl para remover possíveis contaminações provenientes do vaso e bolas. Após a lavagem determinou-se, através de espectroscopia de emissão atômica de plasma, a presença de 2.7% de ferro na amostra.

Para efeitos de comparação, parte da amostra foi caracterizada sem ser moída e também depois de moída, por difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

A figura 2.18, mostra os difratogramas para a amostra sem moagem onde se identifica anatásio, rutilo e ferro, referentes aos pós precursores. Na amostra moída detecta-se apenas a fase rutilo no produto final. Os autores afirmam que o ferro acelera a transformação de anatásio em rutilo.

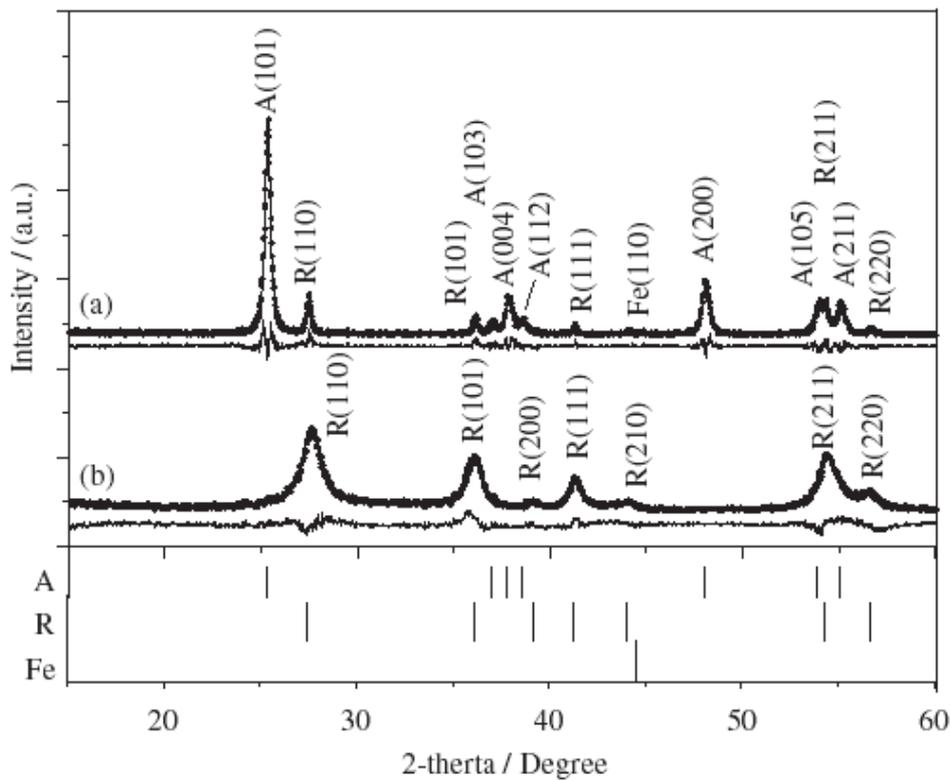


Figura 2.18: Padrões de raios-X para as amostras, sem moagem (a) e moída por 30 horas(b). A e R representam anatásio e rutilo respectivamente [22].

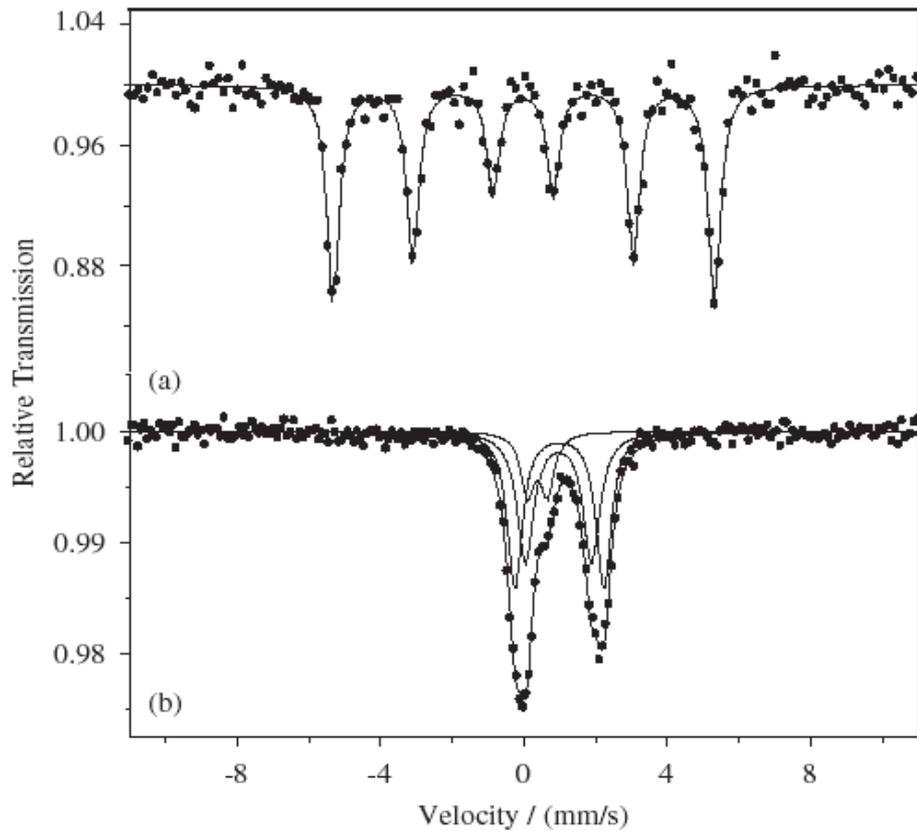


Figura 2.19: Espectros Mössbauer das amostras sem moagem (a) e moída por 30 horas (b). A e R representam respectivamente anatase e rutilo [22].

O espectro Mössbauer para o pó sem moagem exibe apenas um sexteto com campo magnético hiperfino de 330 kOe, atribuído ao α -Fe do precursor. Porém, o espectro Mössbauer para o pó moído é composto de 3 dubletos. O parâmetro hiperfino do dubleto A confere com o de um íon férrico em uma vizinhança octaedral. Os dubletos B e C têm o mesmo desvio isomérico, ambos referente a um íon ferroso, mas com os quadrupolos diferentes, significando que estão em diferentes sítios cristalinos.

Os espectros Mössbauer destas amostras são mostrados na figura 2.19 e os parâmetros hiperfinos arrolados na tabela 2.2.

Sample	Subspectra	IS (mm s^{-1})	QS (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	H_f (kOe)	Area (%)
Unmilled Fe-doped TiO_2	Sextet	-0.01(1)	-0.02(1)	0.20(1)	329.6(4)	100 (3)
Milled Fe-doped TiO_2	Doublet A	0.37(7)	0.55(5)	0.25(3)	—	16 (2)
	Doublet B	0.99(2)	2.49(3)	0.25(2)	—	44 (5)
	Doublet C	0.96(4)	1.84(5)	0.25(2)	—	40 (6)

I.S.: isomer shift, Q.S.: quadrupole splitting, Γ : line width, H_f : hyperfine magnetic field.

Tabela 2.2: Parâmetros hiperfinos Mössbauer para os pós de Fe- TiO_2 com e sem moagem [22].

A figura 2.20a mostra a curva da magnetização pelo campo magnético aplicado da amostra moída. A curva é composta de duas componentes, uma paramagnética e uma histerética, como mostrado na figura 2.20b.

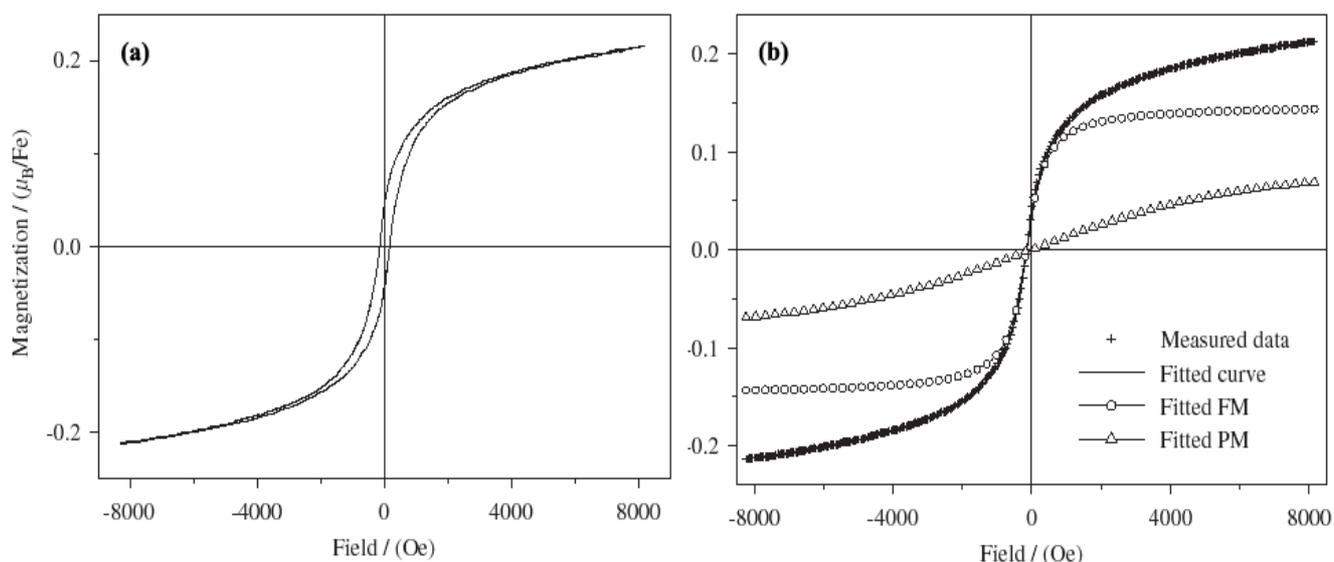


Figura 2.20: (a) Magnetização *versus* campo magnético aplicado em temperatura ambiente; (b) decomposição da medida de magnetização em uma componente ferromagnética (FM) e uma paramagnética (PM) [22].

Com esses resultados os autores concluem que a moagem dissolve o ferro na rede da cristalina (em íons Fe^{2+} e Fe^{3+}) e, também, induz a transformação da fase do anatásio em rutilo. Afirmam, ainda, que o comportamento ferromagnético da amostra

moída não é proveniente das partículas de ferro ou seus óxidos, mas devido à dopagem de ferro na matriz do TiO_2 [22].

Outro importante estudo foi feito por Torres *et. al.*[23], através da moagem de TiO_2 , na fase anatásio, com α -Fe, na proporção $(\text{Fe})_{0,05}(\text{TiO}_2)_{0,95}$ em atmosfera ambiente e de argônio, com tempos de moagem de 11 e 15 horas. A caracterização através da espectroscopia Mössbauer é apresentada na figura 2.21:

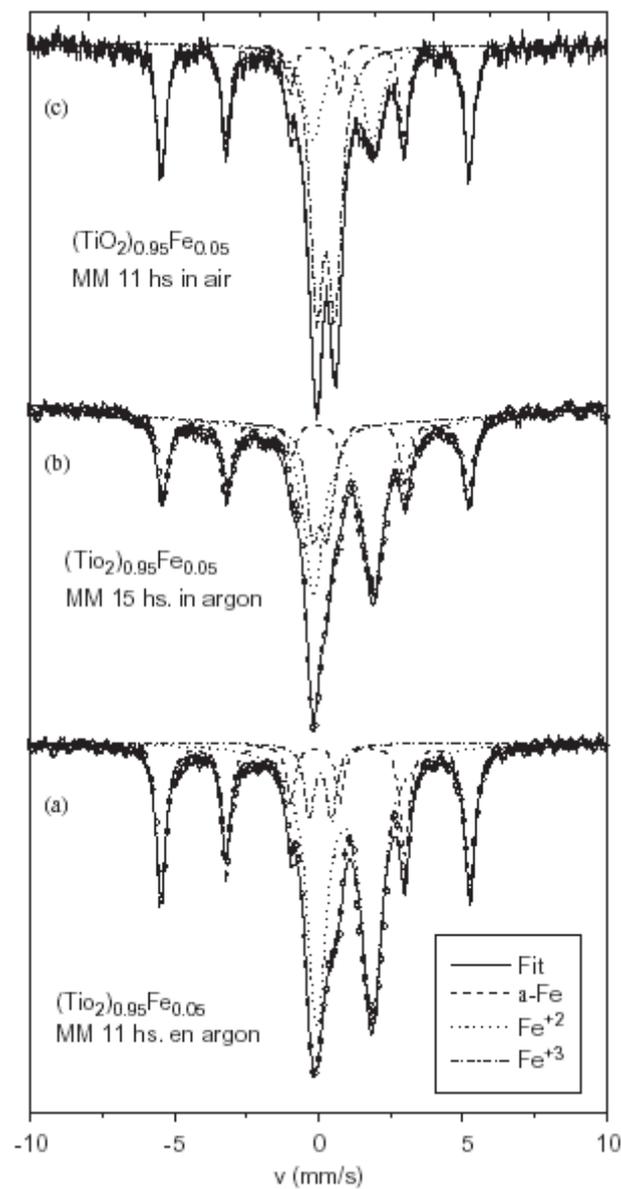


Figura 2.21: Espectros Mössbauer de amostras de Fe- TiO_2 , moídas 11 horas em argônio (a), 15 horas em argônio (b) e 11 horas em ar (c) [23].

	Fe en α -Fe				Fe^{2+}			Fe^{3+}		
	B (T)	δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	%	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	%	ΔQ (mm/s)	δ (mm/s)	%
5% Fe, MM 11 h in argon	33.3	0.01	0.00	33	1.91	1.01	59	0.78	0.18	8
5% Fe, MM 15 h in argon	33.0	0.02	0.01	28	2.07	0.97	51	0.50	0.16	20
5% Fe MM 11 h in air	33.2	0.00	0.00	34	2.04	0.93	23	0.64	0.38	43

Tabela 2.3: Parâmetros hiperfinos das amostras preparadas por Torres *et al.*[23].

Os espectros Mössbauer e os parâmetros hiperfinos mostram que a componente magnética é referente ao Fe^0 (ferro metálico) e as componentes paramagnéticas típicas de Fe^{2+} e Fe^{3+} . O Fe^0 tem o desvio isomérico do α -Fe precursor, em concordância com a difratometria de raios-X. Os parâmetros hiperfinos do Fe^{2+} coincidem com os reportados na literatura para a ilmenita submetida à moagem de alta energia. O ajuste referente ao quadrupolo do Fe^{3+} para a amostra moída por 11 horas em argônio é o de uma mistura de ferro e rutilo ($\text{Ti}(\text{Fe})\text{O}_2$), como mostrado na tabela 2.3. Para a amostra moída em ar, o grande aumento da área do dubleto Fe^{3+} é atribuído ao crescimento de ferro na possível formação da pseudobrookita (parâmetros hiperfinos na tabela 2.4), indicado pelo aumento da segregação de ferro nas medidas de raios-X (ver figura 2.22).

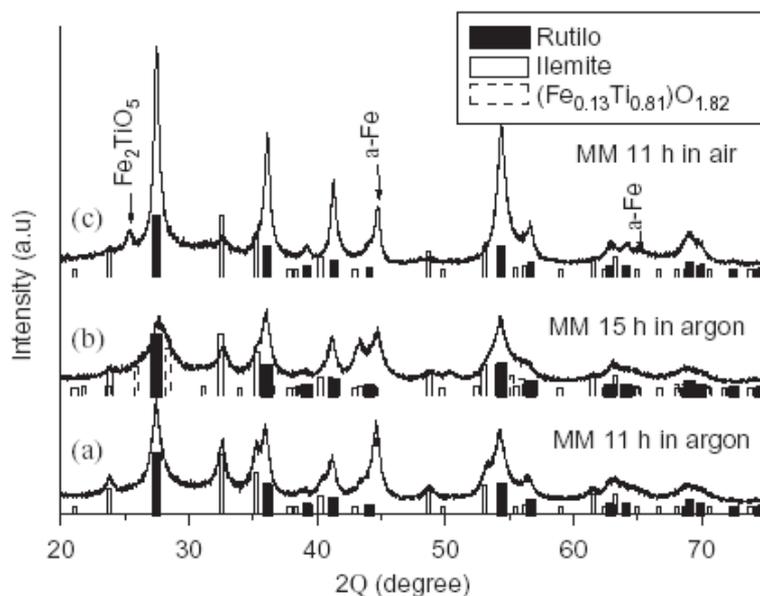


Figura 2.22: Difratogramas de raios-X das amostras moídas por 11 horas em argônio (a), 15 horas em argônio (b) e 11 horas em ar (c) [23].

A tabela 2.4 parâmetros hiperfinos dos óxidos de Fe-Ti como reportados na literatura.

Óxido	δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	Ref.
Ti(Fe)O₂	0,36	0,54	23
Fe₂TiO₅	0,38	0,60	11
(psedobrookita)	0,37	0,92	
FeTi₂O₅	1,10	2,16	11
(psedobrookita)	1,06	3,15	
FeTiO₃ (ilmenita)	1,01	0,66	18
	0,32	0,52	
Fe₂TiO₄ (ulvospinel)	1,07	1,85	24

Tabela 2.4: Parâmetros hiperfinos reportados para alguns óxidos de Fe-Ti.

2.5 - Síntese mecânica em moinhos de bolas

A síntese mecânica é um processo de produção de ligas ou compostos em pó com microestruturas reduzidas, onde a ligação é induzida por colisões de alta energia entre os materiais utilizados e esferas duras.

Sabe-se que além da redução do tamanho de partícula, consequência normal de qualquer processo de moagem, o processo é capaz de amalgamar substâncias diferentes, colocadas juntas no interior do moinho, misturando-as em nível atômico. Esta síntese mecânica é capaz de produzir compostos em equilíbrio ou, mesmo, metaestáveis. Isto, por que o processo de choque entre as duras esferas ou nas paredes do recipiente que

compõem o moinho, pode adicionar ou remover energia livre do material sob impacto. O mecanismo de quebra e solda de partículas está representado na figura 2.23, e a figura 2.24 ilustra as várias etapas deste processo, sendo este comportamento o responsável pela transformação da amostra. Como se verifica, o impacto gera deformação plástica e trituração e, se duas ou mais partículas são deformadas sobrepostas, podem se agregar por um mecanismo de solda a frio.

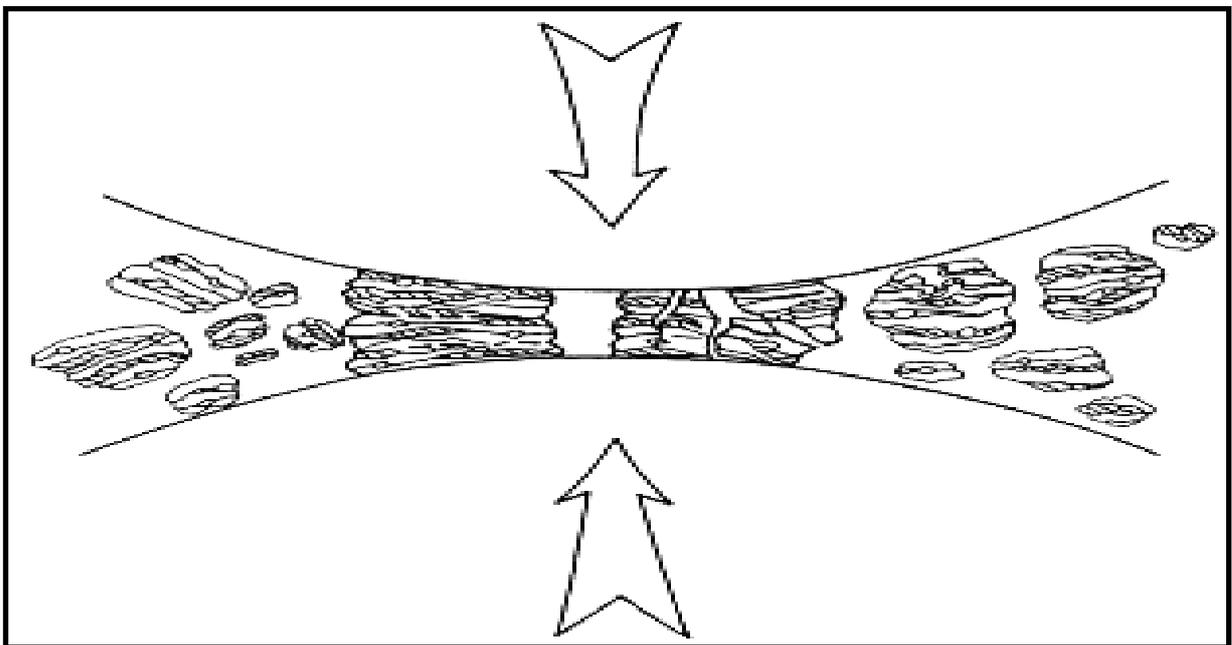


Figura 2.23: Momento de uma colisão entre esferas durante um processo de síntese mecânica [1].

Em outras palavras, o sistema sob moagem pode ou não, dependendo de inúmeras variáveis, ser conduzido ao equilíbrio. O estudo de sistemas fora do equilíbrio é, assim, uma grande possibilidade gerada pelo processo de síntese mecânica. A isto, soma-se a eventual produção de nanoestruturas, cuja obtenção é determinada pela capacidade do moinho transferir energia ao composto sob moagem. Aqui reside uma grande vantagem dos sistemas ditos de “alta-energia” quando comparados com os moinhos tradicionais ou de “baixa-energia”.

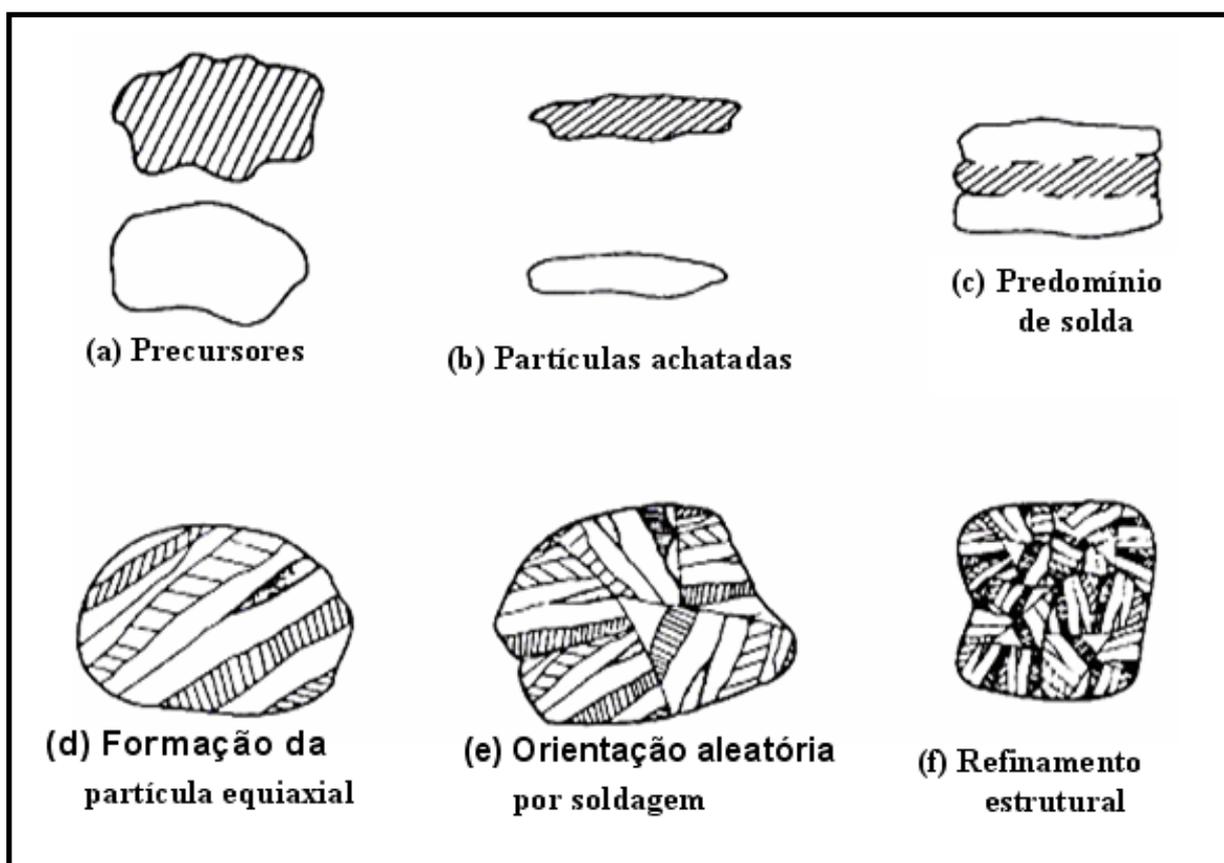


Figura 2.24: Evolução da microestrutura dos pós no processamento pormoagem [1].

Existem outros fatores importantes para a síntese mecânica, além de energia alta, média ou baixa dos moinhos, dentre eles está à razão entre a massa do pó e a massa das bolas. A massa das bolas sendo muito baixa implica relativamente em baixa transferência de energia, que poderia ser compensado por um tempo de moagem maior. Se for muito alta a massa das bolas, a transferência de energia será grande, conseqüentemente ocasionando um aquecimento que pode alterar a constituição do pó. Outro fator igualmente importante é a contaminação do pó, que pode ocorrer devido ao desgaste do vaso e das bolas na moagem. A contaminação pode ocorrer também por reações químicas do pó com a atmosfera de trabalho, por isso, em geral este processo se realiza em atmosfera inerte.

Vários tipos de moinhos são utilizados para a síntese mecânica de compostos e ligas e a diferença entre eles está na eficiência da moagem e seus recursos, como os controles de temperatura, da atmosfera e do tempo do processo.

Em um moinho tipo vibratório, (figura 2.25) as bolas impactam-se entre si e com as paredes do cadinho com o movimento oscilatório lateral gerado pelo moinho, transferindo energia ao pó. A frequência de vibração é da ordem de vários milhares de impactos por minutos e devido à alta velocidade das bolas, grandes impactos provocam aquecimento, o que é controlado por um sistema de resfriamento permitindo estender o tempo de moagem.

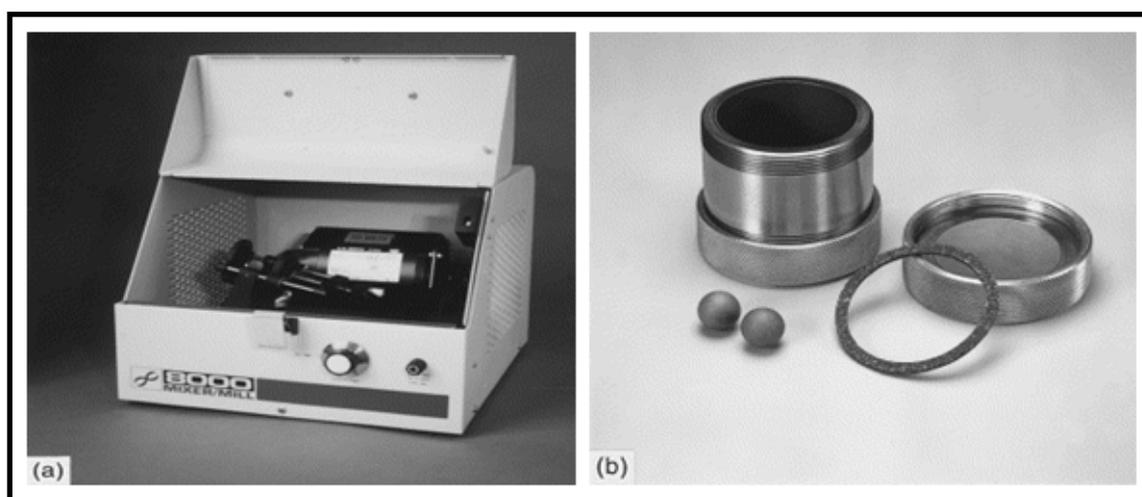


Figura 2.25: (a) Moinho vibratório SPEX; (b) Frasco e acessórios de moagem [1].

O moinho do tipo **Planetário**, mostrado na figura 2.26, por seu lado, tem um movimento oscilatório horizontal, com a velocidade de rotação atingindo até 600rpm. O pó também é colocado junto das esferas, em geral de aço, transferindo energia ao pó durante o processo de moagem. É possível a programação da moagem intercalada com intervalos de repouso do sistema, sendo isto necessário para o controle do aquecimento, já que este moinho não oferece um sistema de refrigeração.

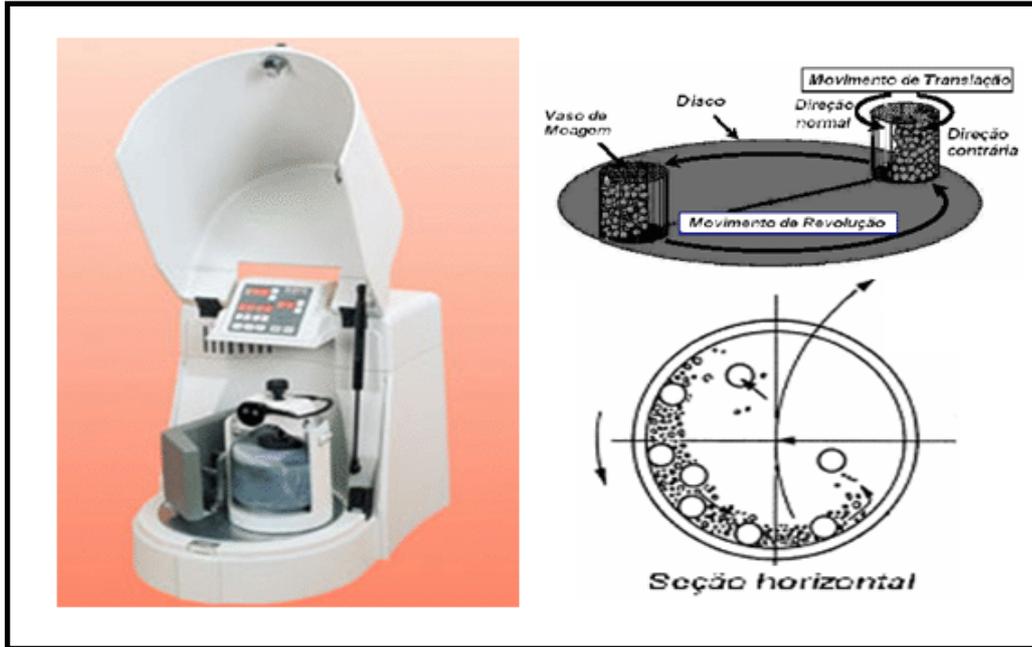


Figura 2.26: Moinho planetário e dinâmica da moagem [1].

O moinho tipo *Attritor*, (ver figura 2.27), considerado de baixa energia, possui dentro do cadinho várias hastes impulsoras que rotacionam a 250 rpm, impulsionando as esferas levando-as ao impacto entre si e às paredes do cadinho, transferindo desta maneira energia ao pó.

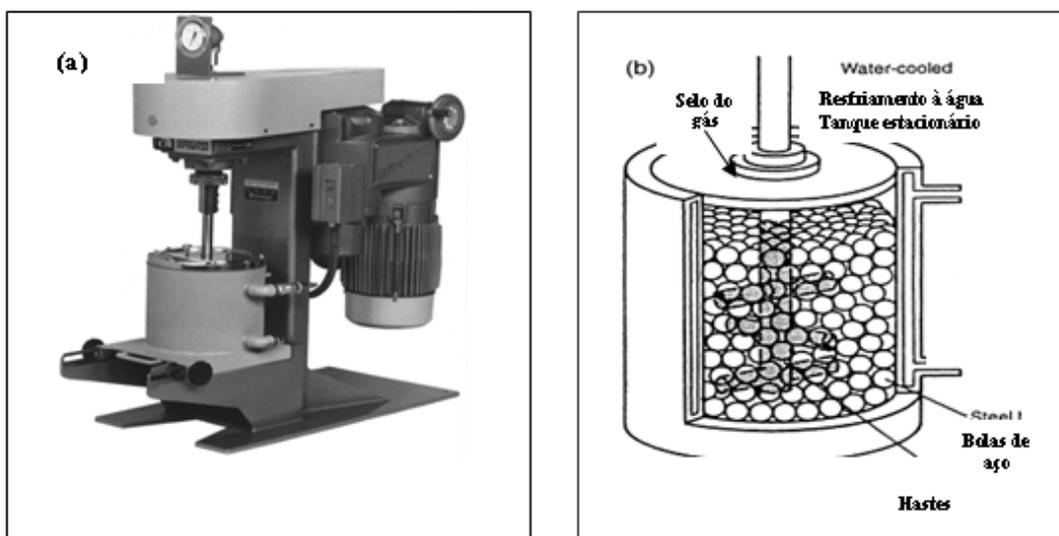


Figura 2.27: (a) Aparelho de moagem *attritor*, Modelo 1-S; (b) Montagem do frasco de moagem, preenchido por bolas de aço [1]

Uma descrição mais detalhada, destes de outros moinhos de alta energia (por exemplo, *Drummil* e *Simolover*) pode ser encontrada na referência 1.

Historicamente, este procedimento iniciou-se com J. Benjamin e colaboradores, que desenvolveram esta técnica para a Companhia Internacional de Níquel (INCO) em 1960, com o objetivo de produzir óxidos complexos. As suas aplicações comerciais centraram-se no desenvolvimento de super-ligas à base de níquel, ligas à base de ferro, ligas de alumínio e superfícies para ligas a alta temperatura.[1] Benjamin referiu-se a este processo como mistura/moagem, mas a denominação foi patentada por Ewan C. MacQueen como “fusão mecânica” (*mechanical alloying*).

3 Métodos e procedimentos

Neste capítulo descreve-se os procedimentos utilizados na preparação das amostras e detalhes sobre as técnicas de caracterização.

3.1 Preparação de amostras

Primeiramente, o rutilo (99,99%) foi misturado ordinariamente ao ferro metálico (99,5%), ambos em pó de acordo com a equação estequiométrica $(\text{Fe})_x + (\text{TiO}_2)_{1-x}$, onde x é a fração molar do metal na mistura.

Cada amostra, contendo aproximadamente 1,4 g, foi a seguir homogeneizada num almofariz de ágata para, então, ser submetida à moagem de alta-energia, por 24 horas, em atmosfera inerte (argônio). Algumas amostras foram, após a moagem, submetidas a tratamento térmico. Todos os materiais preparados foram caracterizados em um intervalo de tempo máximo de uma semana, a partir da data de preparação.

A figura 3.1 mostra um diagrama esquemático da seqüência de procedimentos de preparação de amostras, seguida neste trabalho.

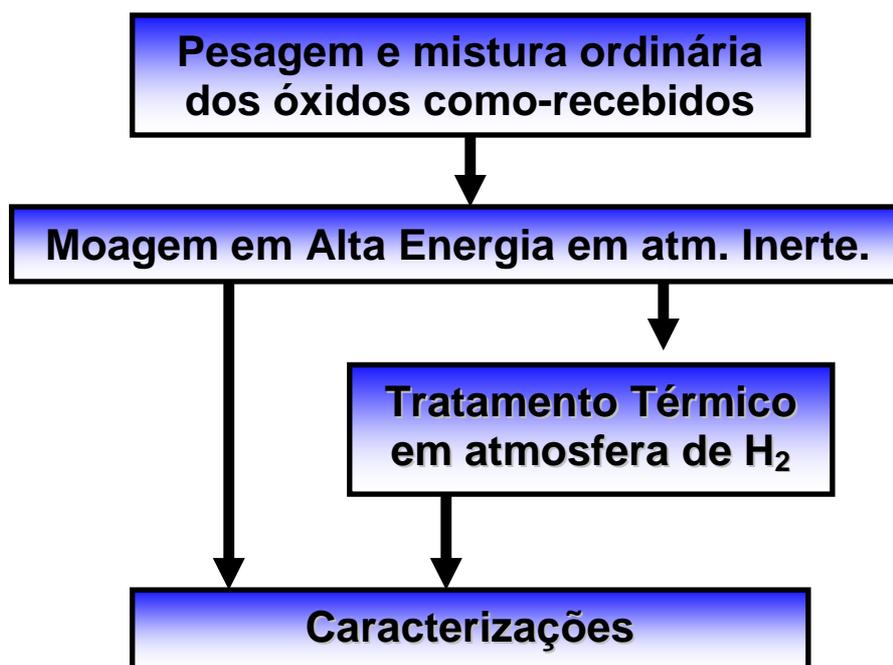


Figura 3.1: Esquema do procedimento de preparação das amostras.

O moinho utilizado é do tipo planetário (marca Fritsch - modelo Puverisette 6 / Figura 3.2) e operou numa rotação única de 300 rpm. O mesmo dispõe de um controlador eletrônico de tempo de moagem permitindo, também, a programação de paradas periódicas.



Figura 3.2: Moinho planetário

Foram utilizadas 10 esferas de aço endurecido (mesmo material do vaso), de massa igual a 4,4 g e diâmetro de 10 mm, acarretando uma razão ‘massa das esferas’ / ‘massa de amostra’ de, aproximadamente, 30:1.

O sistema investigado, $(\text{Fe})_x+(\text{TiO}_2)_{1-x}$, foi moído para $X = 0.02, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30$ e 0.50 , durante 24 horas com intervalos de parada de 10 min, após cada hora ininterrupta de moagem. Isto possibilitou manter a temperatura interna do vaso de $\approx 300\text{K}$, independentemente do tempo empregado na moagem. Para $X = 0,30$, foram feitas, também, moagens por períodos de tempo de 1, 3 e 12 horas.

Amostra contendo apenas TiO_2 foi moída por 24h, objetivando verificar a possibilidade de contaminação do pó devido à abrasão com as esferas e a parede interna do vaso de moagem. Sendo o vaso de aço foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer, de ^{57}Fe , para averiguar o nível desta abrasão.

Posteriormente à moagem, as amostras com $X = 0.05$ e 0.30 foram submetidas a tratamento térmico, a $1100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$, em atmosfera de hidrogênio a $1100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$. Para tal, utilizou-se um forno resistivo tubular (marca Sanchis), conforme mostra a figura 3.3. As amostras foram depositadas em recipientes de alumina, suportados no interior de um tubo de quartzo. O controle da temperatura foi realizado por meio de um controlador do tipo PID, componente original do forno. (Obs. O forno não induz um campo magnético induzido significativo na região onde as amostras estão expostas.)

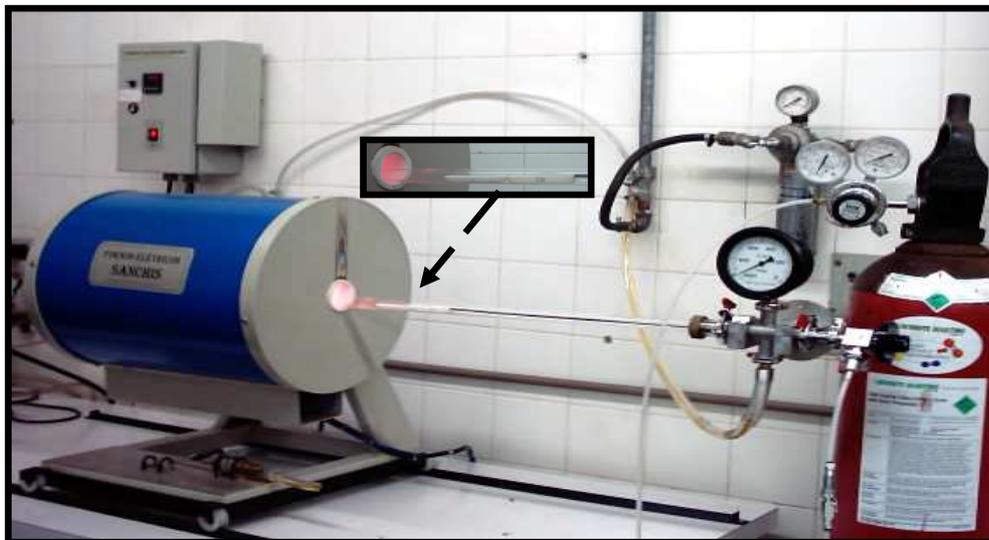


Figura 3.3: Forno tubular utilizado para o tratamento térmico.

A tabela 3.1 resume as amostras preparadas e caracterizadas neste trabalho.

Amostra	Tempo de Moagem (Atmosfera de Argônio)				Tratamento Térmico em H ₂ (1100 °C / 3 h)
	1 h	3 h	12 h	24 h	
(Fe) _{0,02} (TiO ₂) _{0,98}				X	
(Fe) _{0,05} (TiO ₂) _{0,95}				X	X
				X	
(Fe) _{0,10} (TiO ₂) _{0,90}				X	
(Fe) _{0,20} (TiO ₂) _{0,80}				X	
(Fe) _{0,30} (TiO ₂) _{0,70}	X	X	X	X	X
				X	
(Fe) _{0,50} (TiO ₂) _{0,50}				X	

Tabela 3.1: Especificações das amostras preparadas.

3.2 Caracterizações experimentais

Nesta seção são apresentados somente informações relevantes sobre os métodos e equipamentos de medidas.

A técnica de raios-X é amplamente discutida na literatura e a técnica Mössbauer, em particular, já foi várias vezes descrita em outras dissertações do grupo sendo, por isto, dispensável fazê-lo também no presente documento.

3.2.1 Difração de raios X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram conduzidas em temperatura ambiente, com o método do pó em um difratômetro Shimadzu – XRD – 6000, da Central Analítica da UEM, operado na geometria convencional $\theta - 2\theta$.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado, instalado no Departamento de Física da UEM, operou na geometria de transmissão, utilizando uma onda triangular para o transdutor de velocidade.

O espectrômetro utilizado para as medidas Mössbauer está esquematicamente representado na figura a seguir.

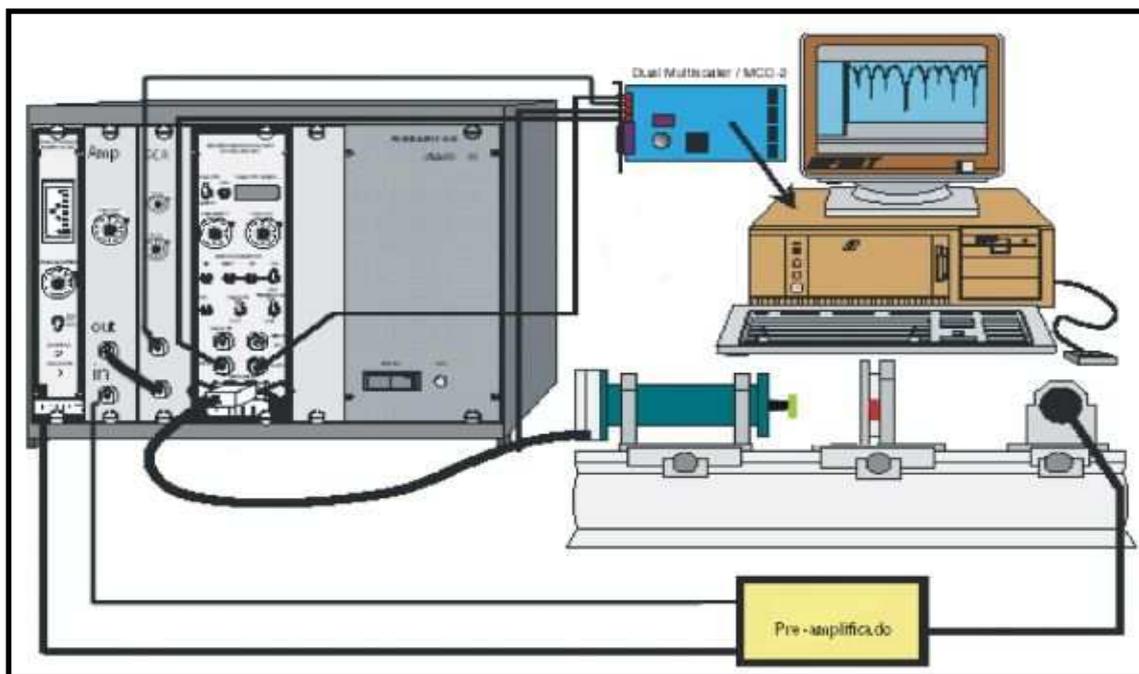


Figura 3.4: Ilustração esquemática do espectrômetro Mössbauer

A fonte de radiação utilizada foi a de ^{57}Co (Rh), com intensidade nominal inicial de 25mCi, foi fornecida pela RITVERC.

A massa da amostra para todos os sistemas $(\text{Fe})_x+(\text{TiO}_2)_{1-x}$ foi de, aproximadamente, 0,15 g, de forma a maximizar o efeito Mössbauer.

Além das medidas em temperatura ambiente, feitas para todas as amostras, foi realizadas medidas em 80 K nas amostras de concentrações $X = 0,05$ e $0,30$. Para este procedimento, utilizou-se um criostato com controle de temperatura PID (marca *Janis*, modelo SVT – 400T). A Figura 3.5 mostra uma fotografia da montagem experimental utilizada.



Figura 3.5: Montagem experimental utilizada para medidas Mössbauer em baixas temperaturas.

3.2.3 Magnetização

Para esta análise foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante o qual, através do método Foner, permite a obtenção de curvas de magnetização em função de campo magnético aplicado. O campo aplicado variou de -15 a 15 kOe, com as amostras em temperatura ambiente.

O equipamento utilizado está esquematicamente apresentado na figura 3.6. A amostra a ser medida é colocada em movimento relativo às bobinas leitoras. Deste movimento, resulta a variação do fluxo magnético o qual, por sua vez, induz uma voltagem nas bobinas leitoras. Esta voltagem será proporcional ao momento magnético instantâneo da amostra. Desta forma, o magnetômetro é usado para determinar a

magnetização dos materiais em função de um campo aplicado. Este campo de magnetização é gerado por um eletroímã capaz, em nosso caso, de atingir campos magnéticos com intensidade de 15 kOe.

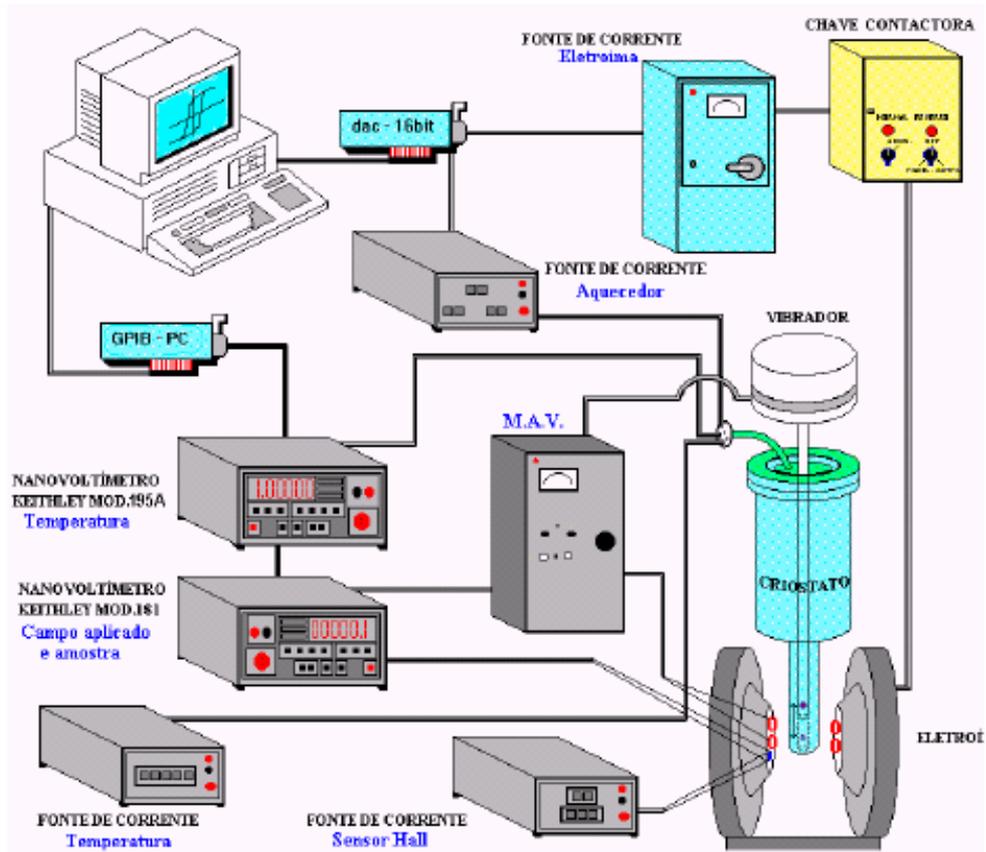


Figura 3.6: Diagrama esquemático do sistema de magnetometria empregado.

4 Resultados

Neste capítulo, os resultados para as diferentes classes de amostras produzidas são apresentados na seguinte ordem:

- i) Como-moídas;
- ii) Moídas e tratadas termicamente em hidrogênio.

Dentro da disposição acima, os resultados das caracterizações seguem a ordem:

- i) Difractometria de raios-X;
- ii) Espectroscopia Mössbauer;
- iii) Magnetização.

Na tabela 4.1, estão indicadas as fichas JCPDS [25] que foram utilizadas na indexação dos picos apresentados pelos difratogramas de raios-X.

Nome	Metal/Composto	Ficha JCPDS
Ferro metálico	α -Fe	87-0721
Rutilo	TiO ₂	78-1508

Tabela 4.1: Fichas do JCPDS utilizados na identificação das fases nos difratogramas de raios-X.

Os picos correspondentes às fases que foram identificadas de acordo com as fichas acima estão indexados nos difratogramas, com os respectivos índices de Miller (h,k,l). Observe-se que os precursores foram, também, individualmente caracterizados por difração de raios-X, revelando difratogramas (não mostrados) de monofases compatíveis com a tabela acima.

Os espectros Mössbauer ajustados são apresentados, contendo os pontos experimentais e os subspectros que compõem o espectro teórico total. Os parâmetros obtidos foram dispostos em tabelas, agrupados para os diferentes tipos de amostras preparadas.

4.1 Amostras Como-Moídas

Os difratogramas de raios-X, das amostras como-moídas são mostrados na figura 4.1.

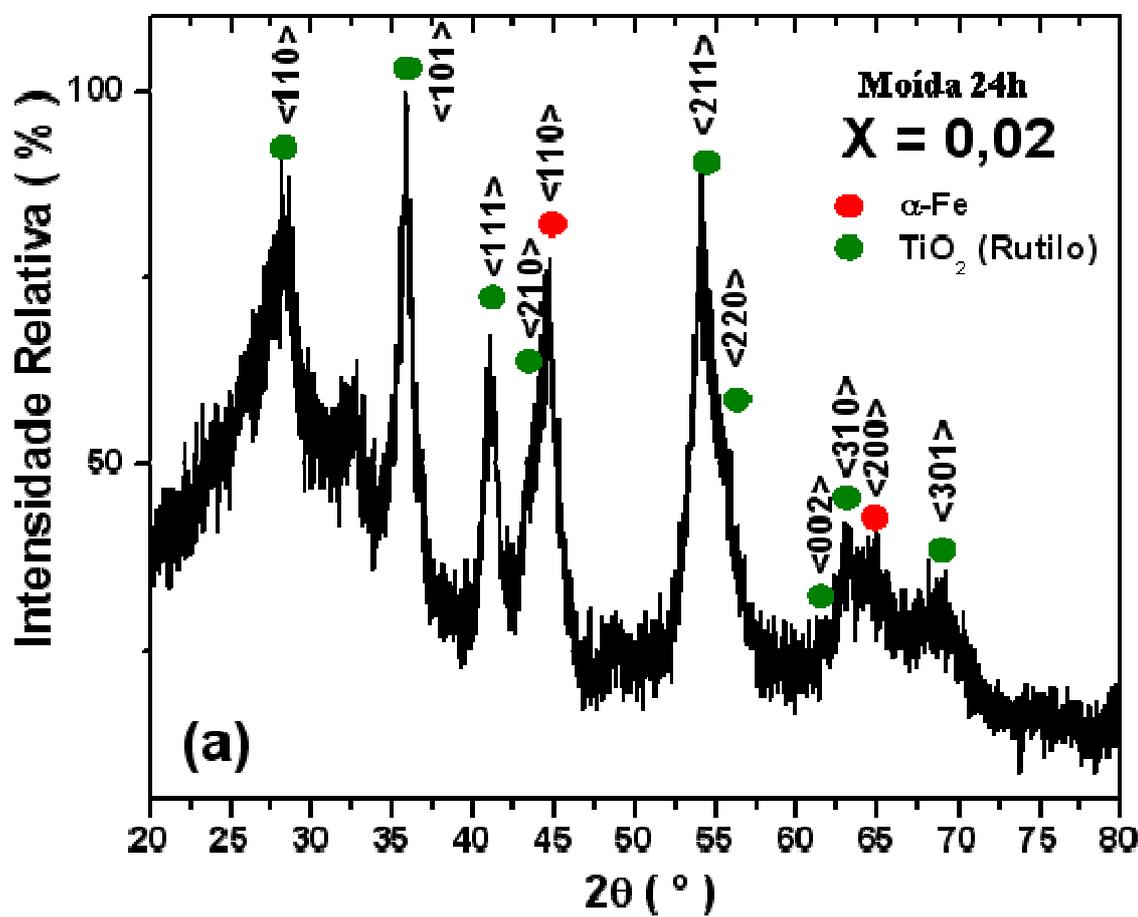
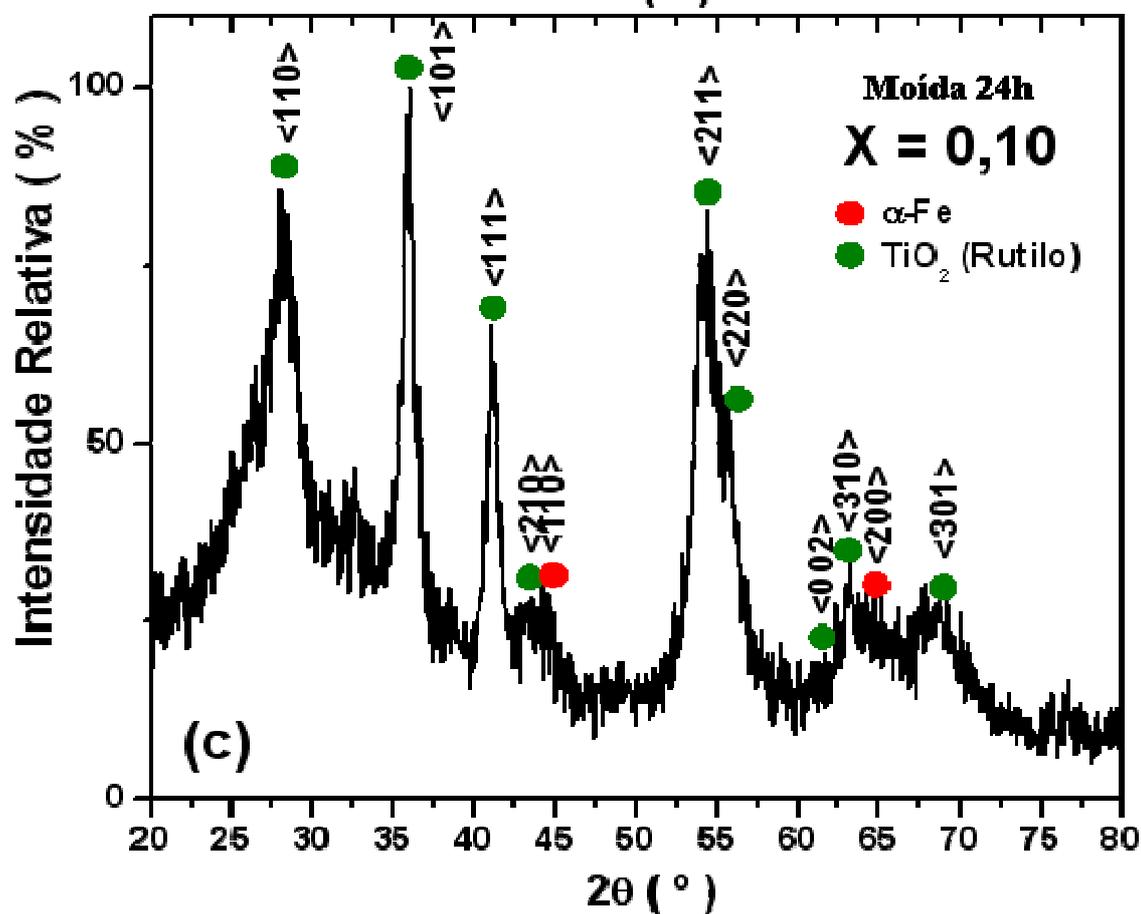
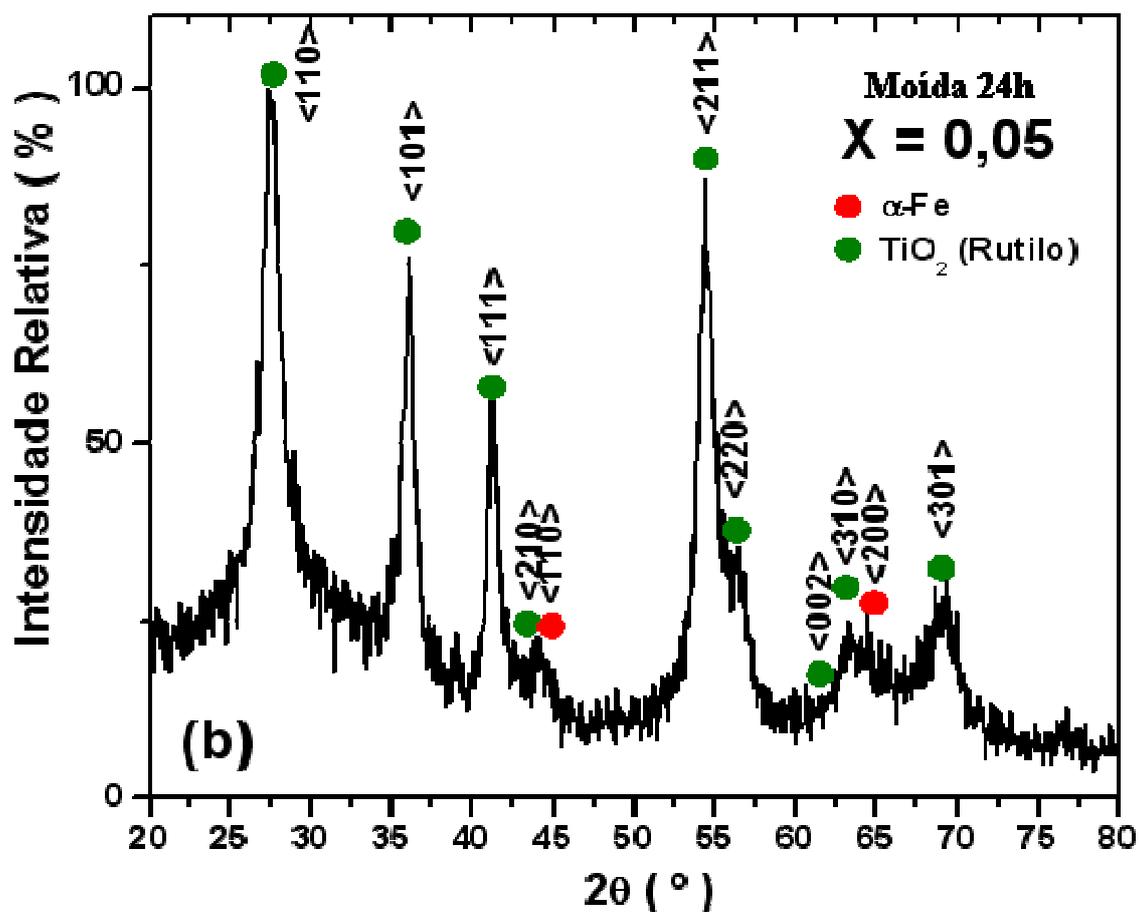
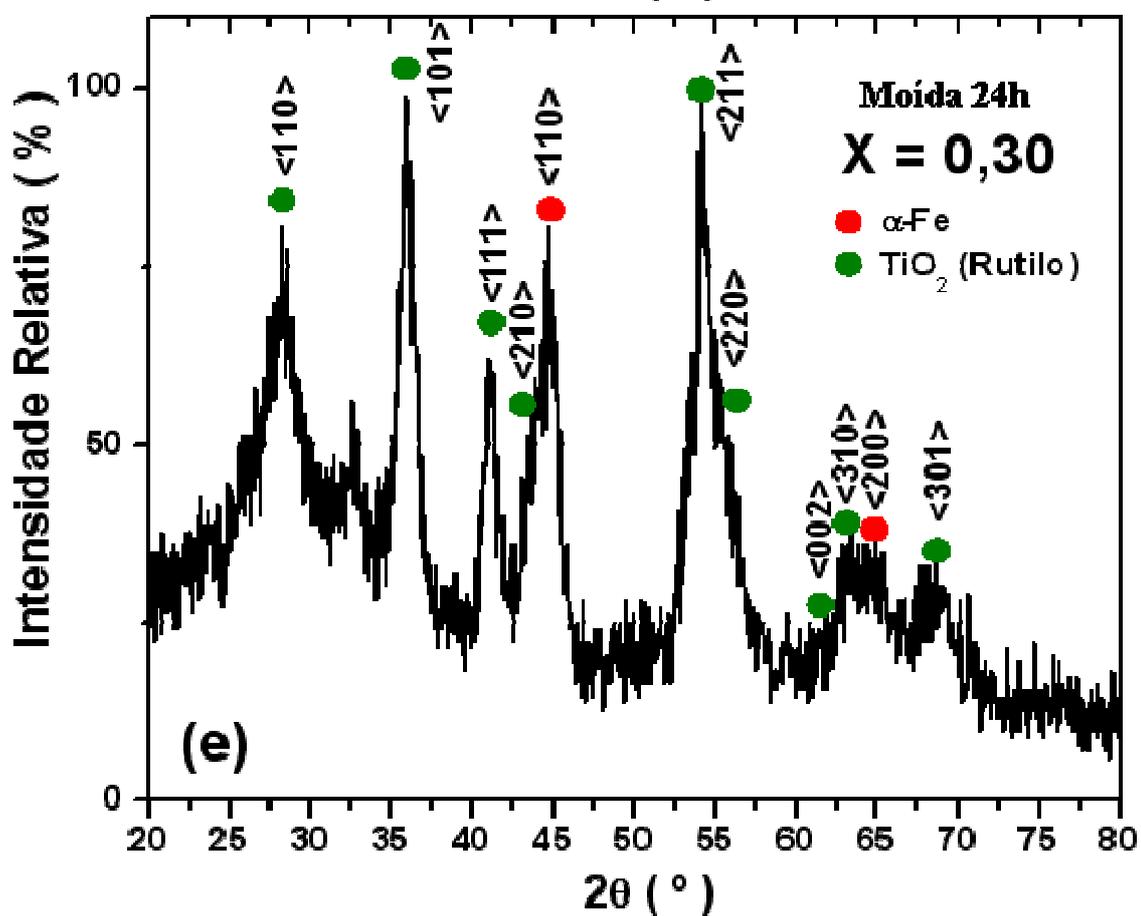
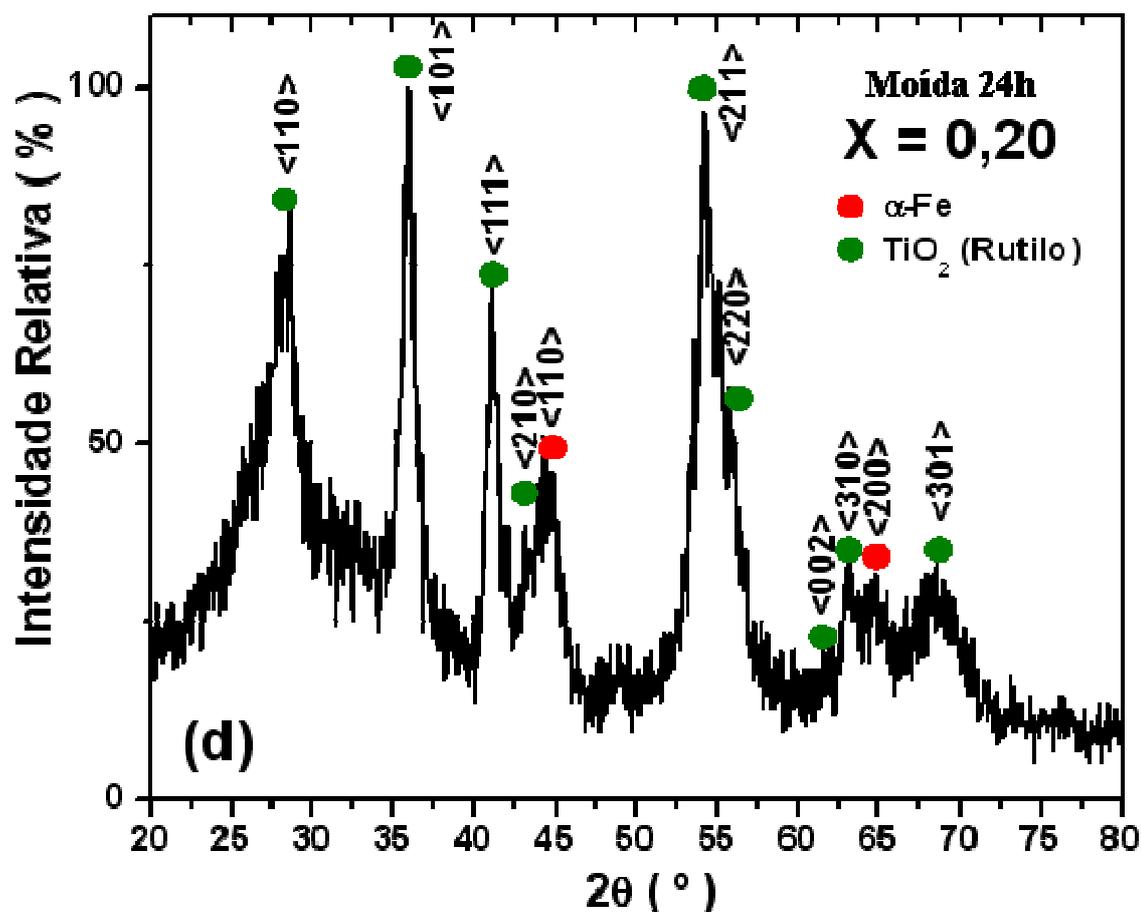


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X das amostras como-moídas

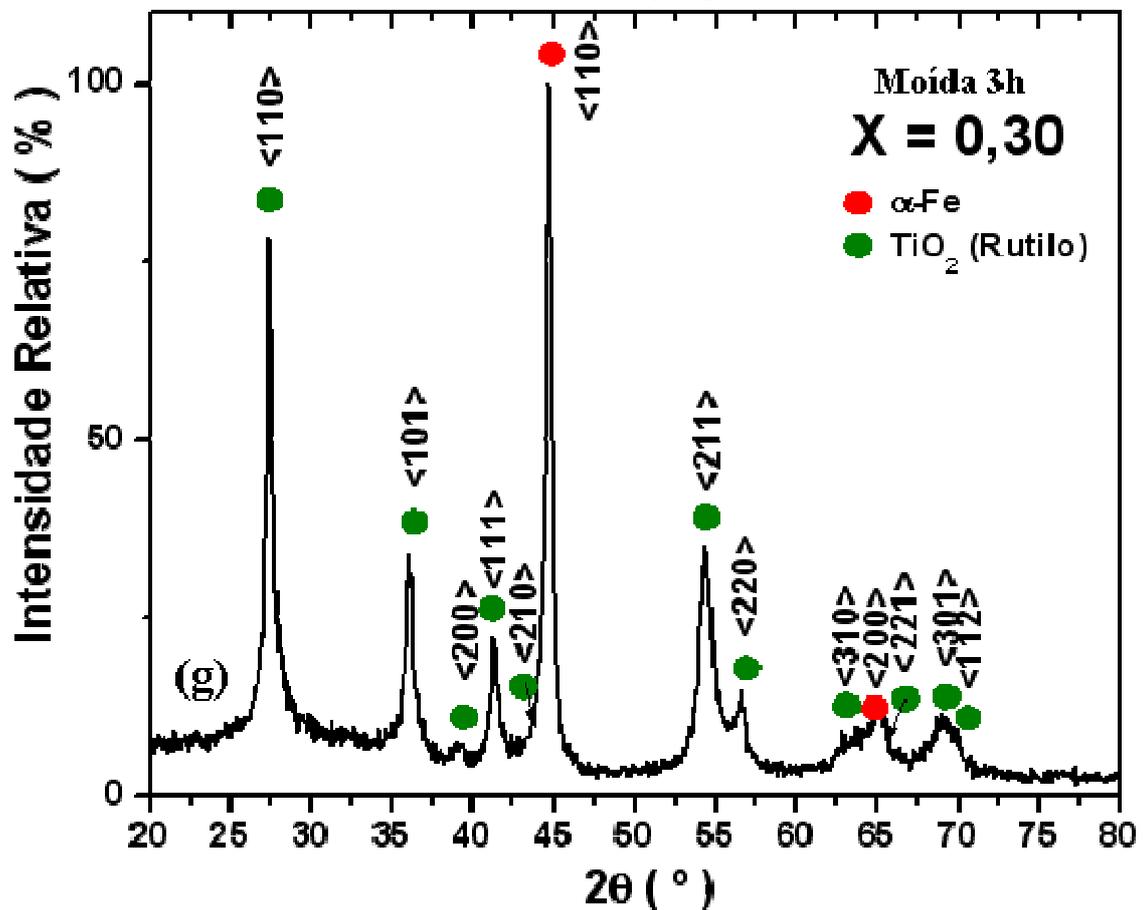
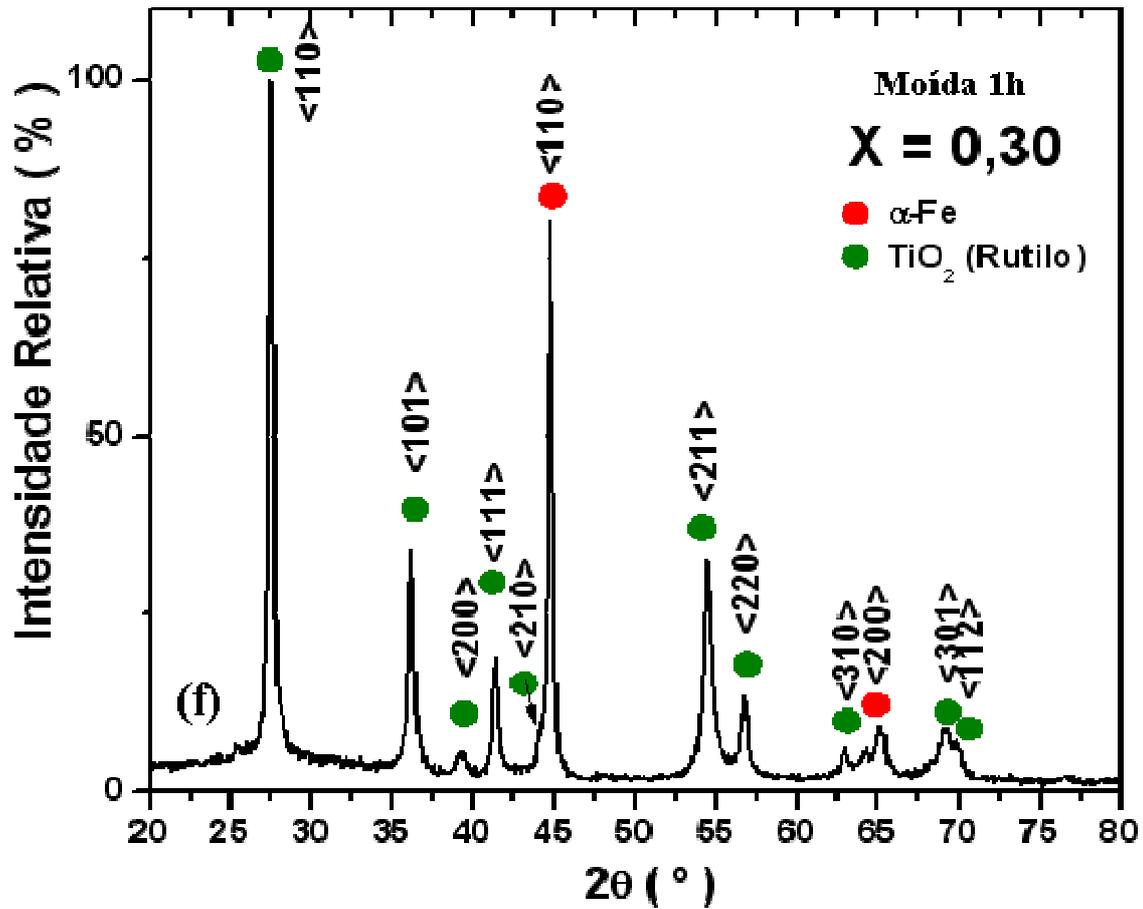
Continuação da figura 4.1



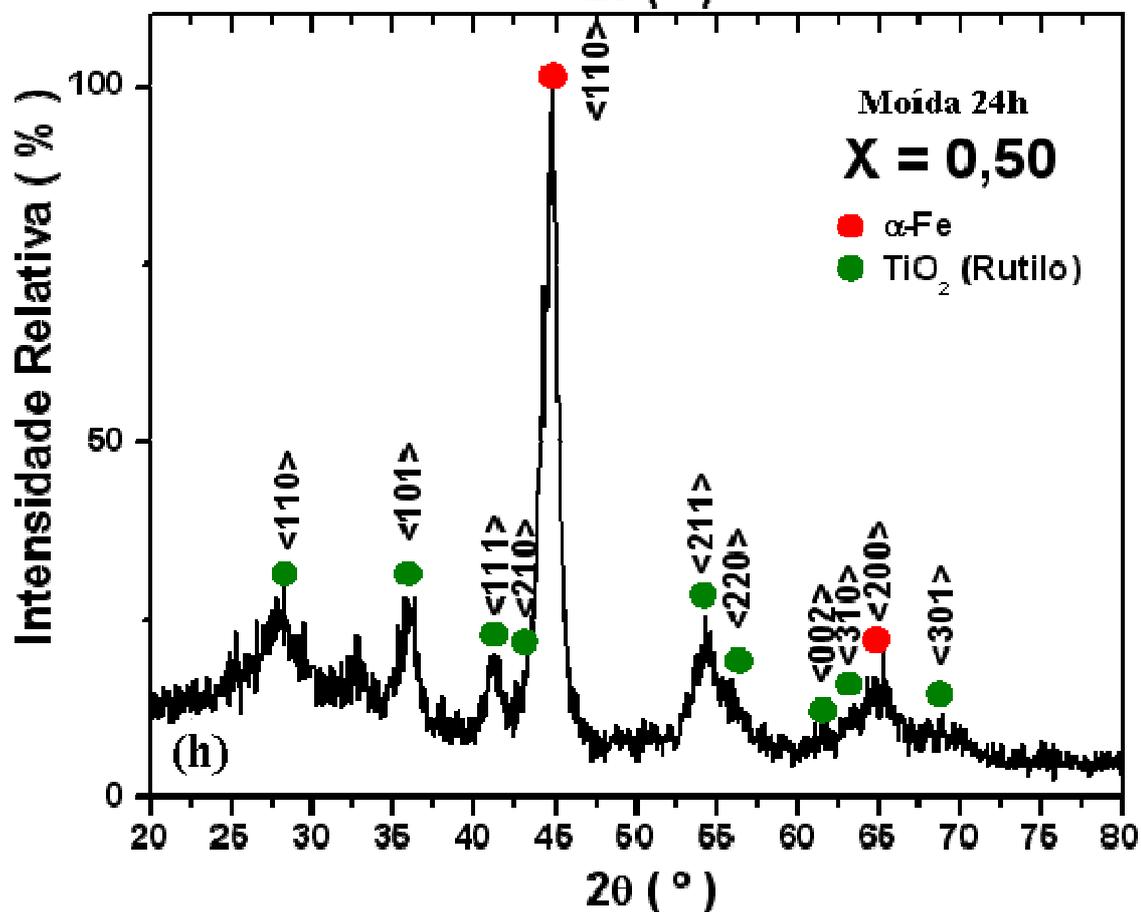
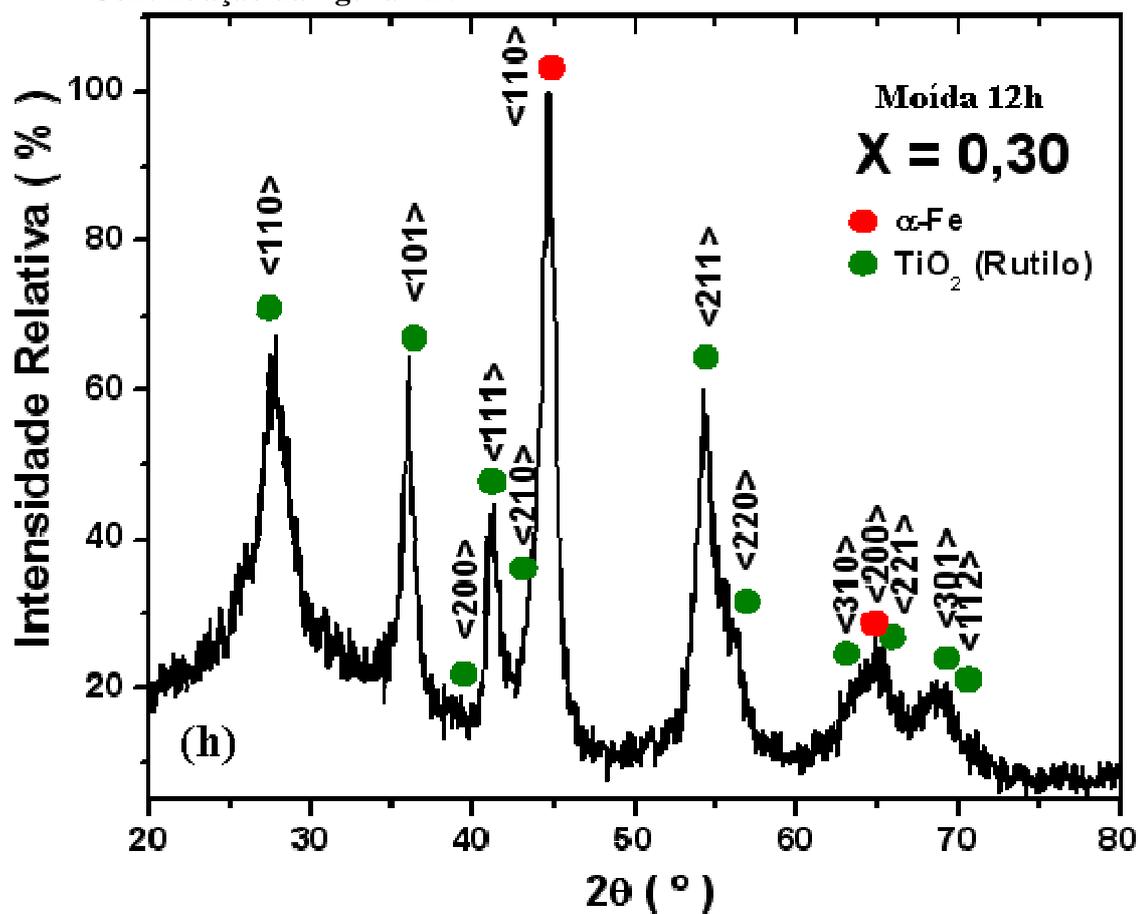
Continuação da figura 4.1



Continuação da figura 4.1.



Continuação da figura 4.1.



Todos os picos dos difratogramas foram identificados como pertencendo aos precursores utilizados, i.e., α -Fe e TiO_2 . Nenhuma outra fase, além destas duas, foi claramente revelada através desta técnica de caracterização.

Da mesma forma, apresenta-se na figura 4.2 os espectros Mössbauer e na tabela 4.2 os parâmetros hiperfinos correspondentes aos ajustes obtidos, adicionados aqui, os espectros da amostra $X = 0,30$ moída por períodos de 1, 3 e 12 horas.

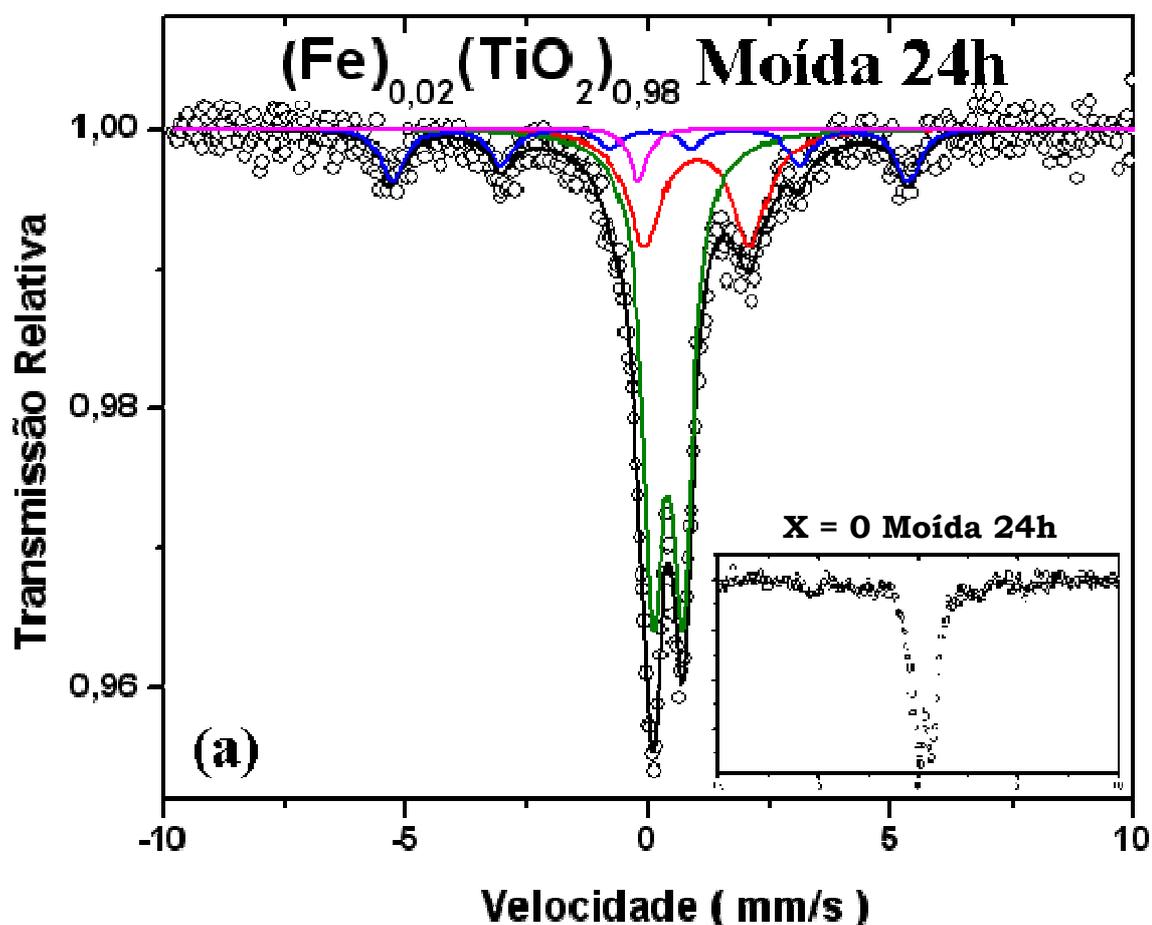
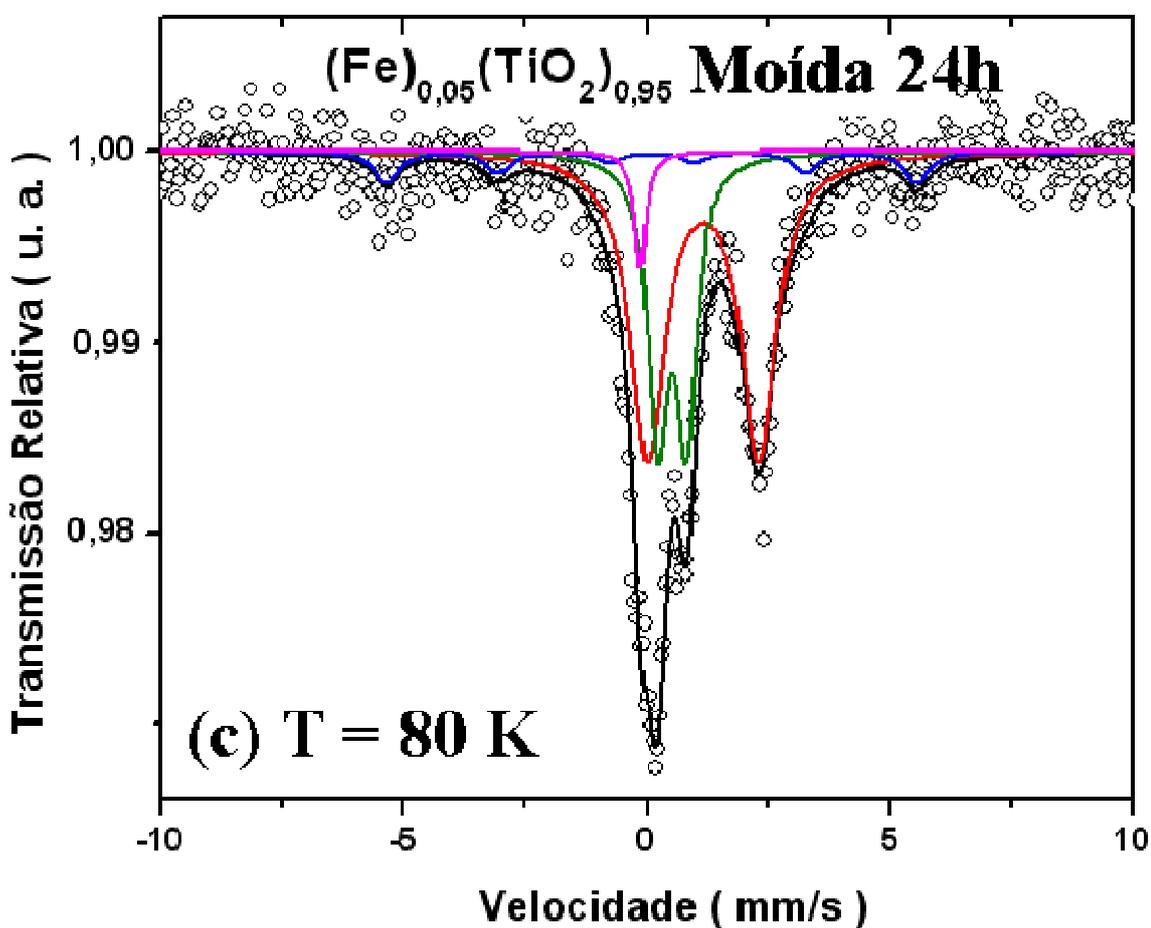
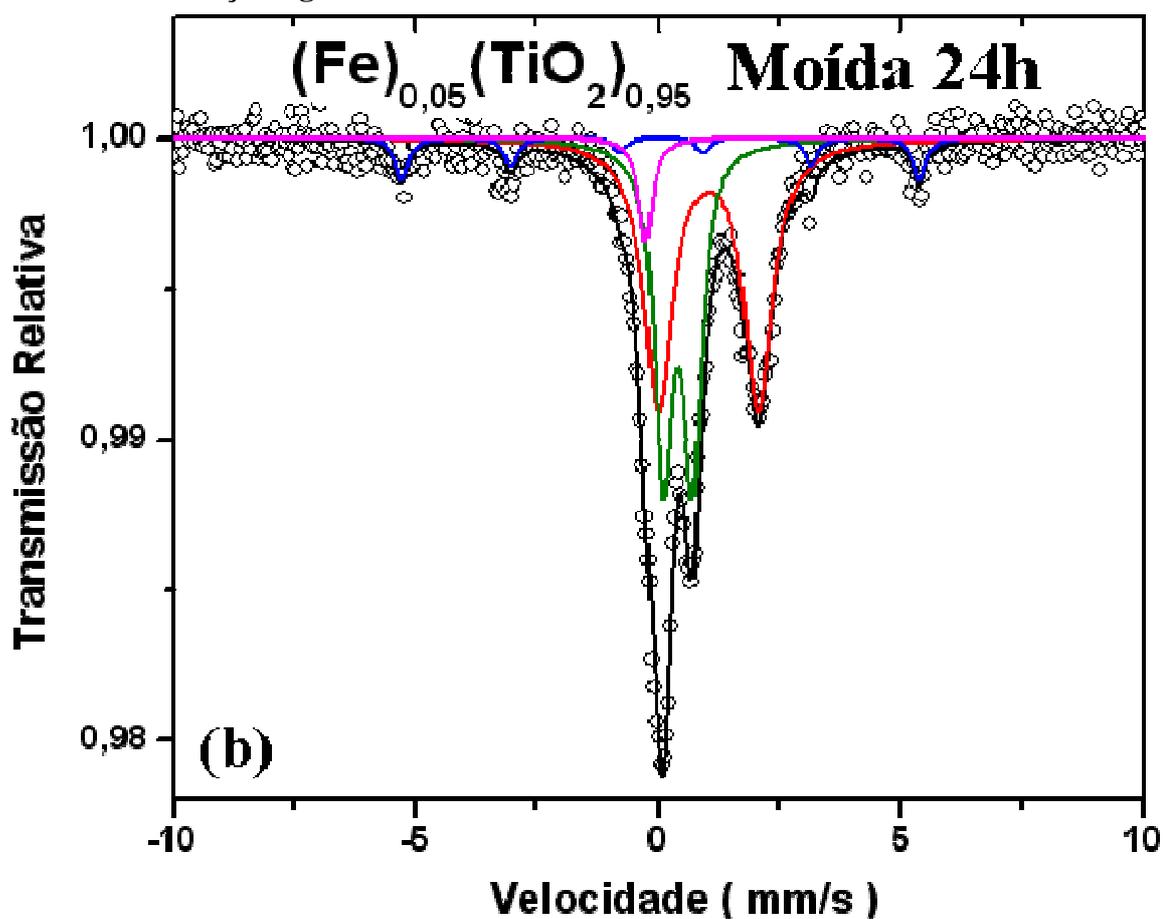
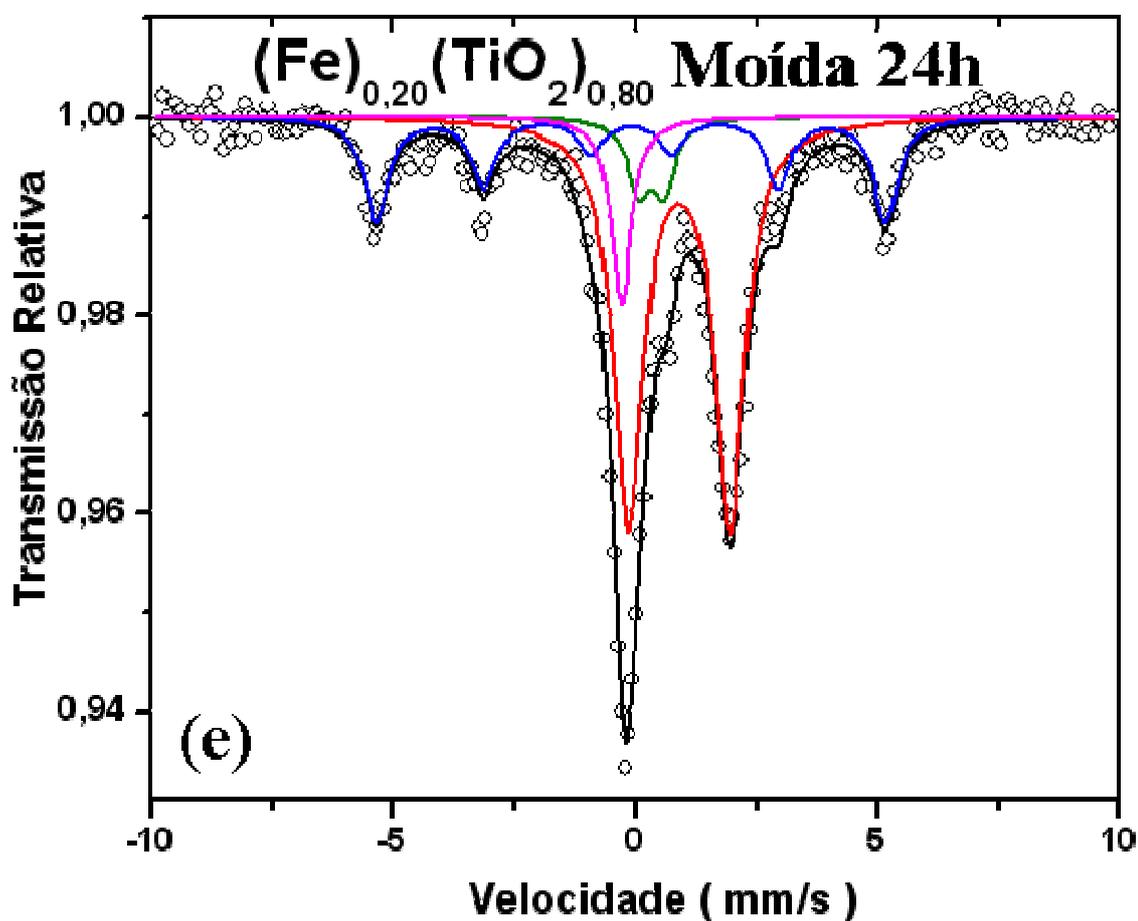
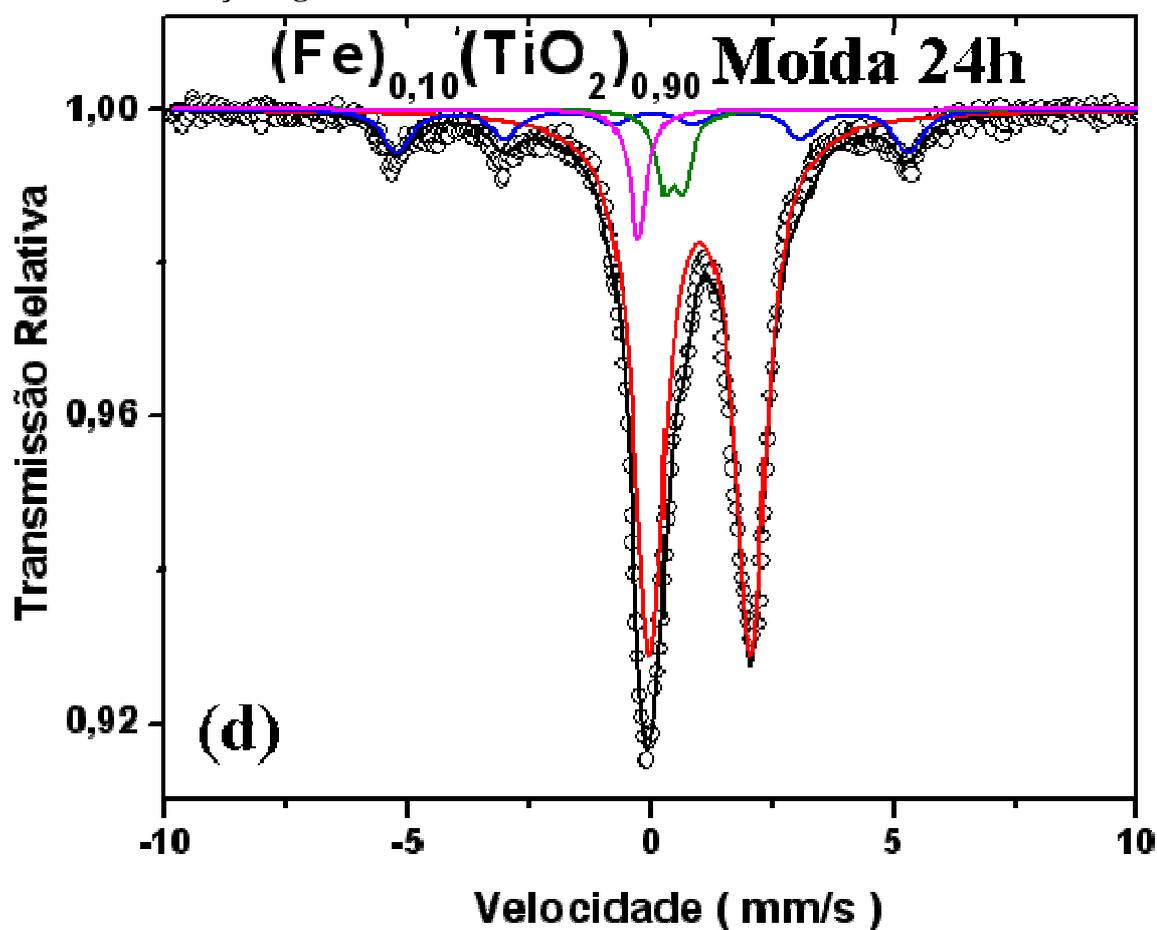


Figura 4.2: Espectros Mössbauer das amostras como-móidas. (O insert da figura 5.2 mostra o espectro Mössbauer de TiO_2 moído 24 horas em vaso de aço endurecido)

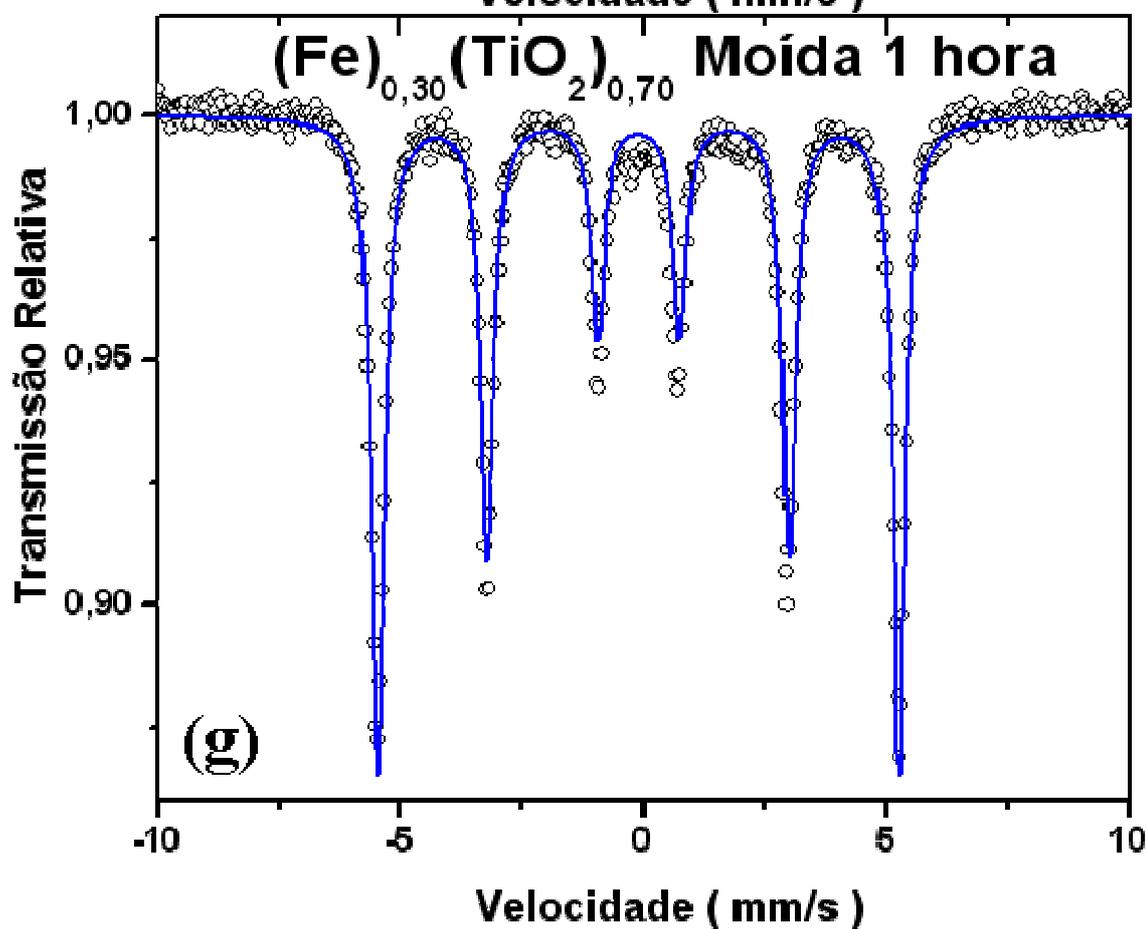
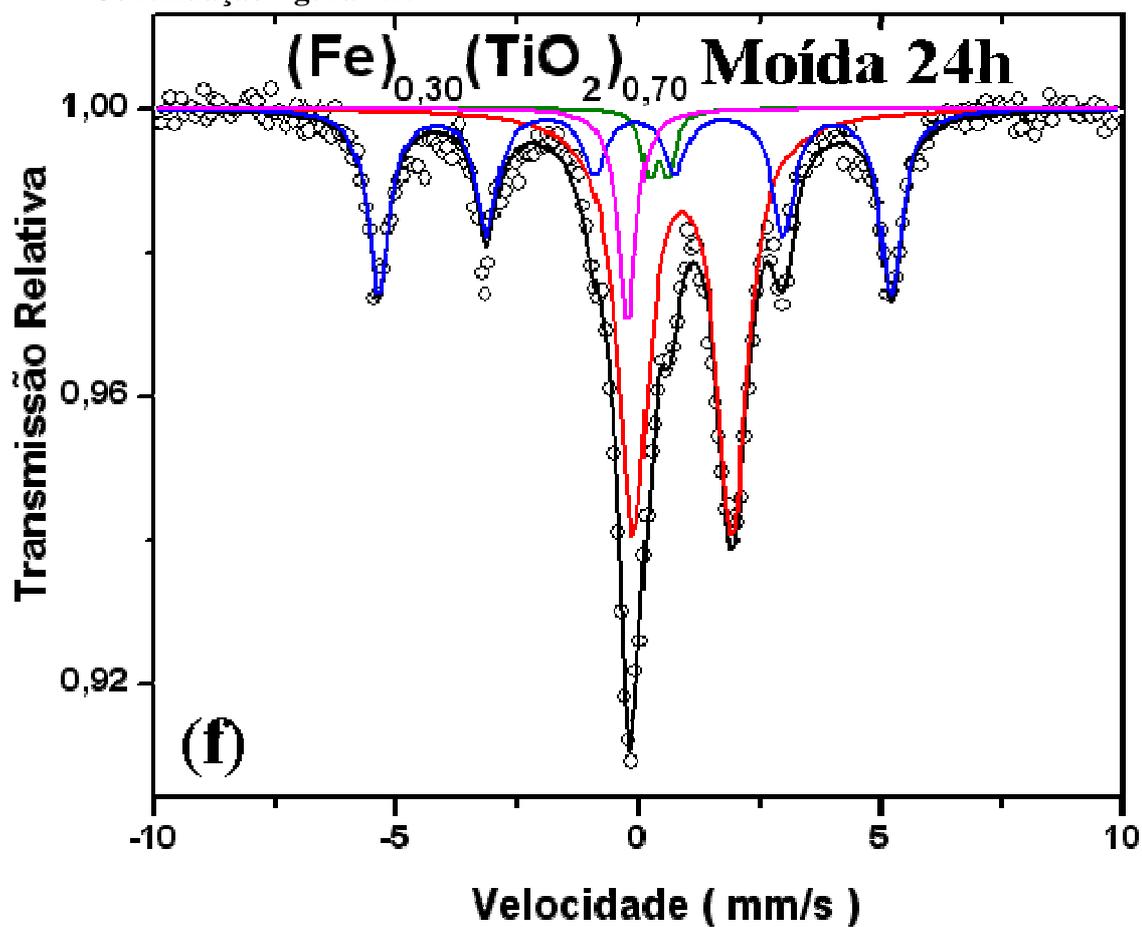
Continuação figura 4.2.



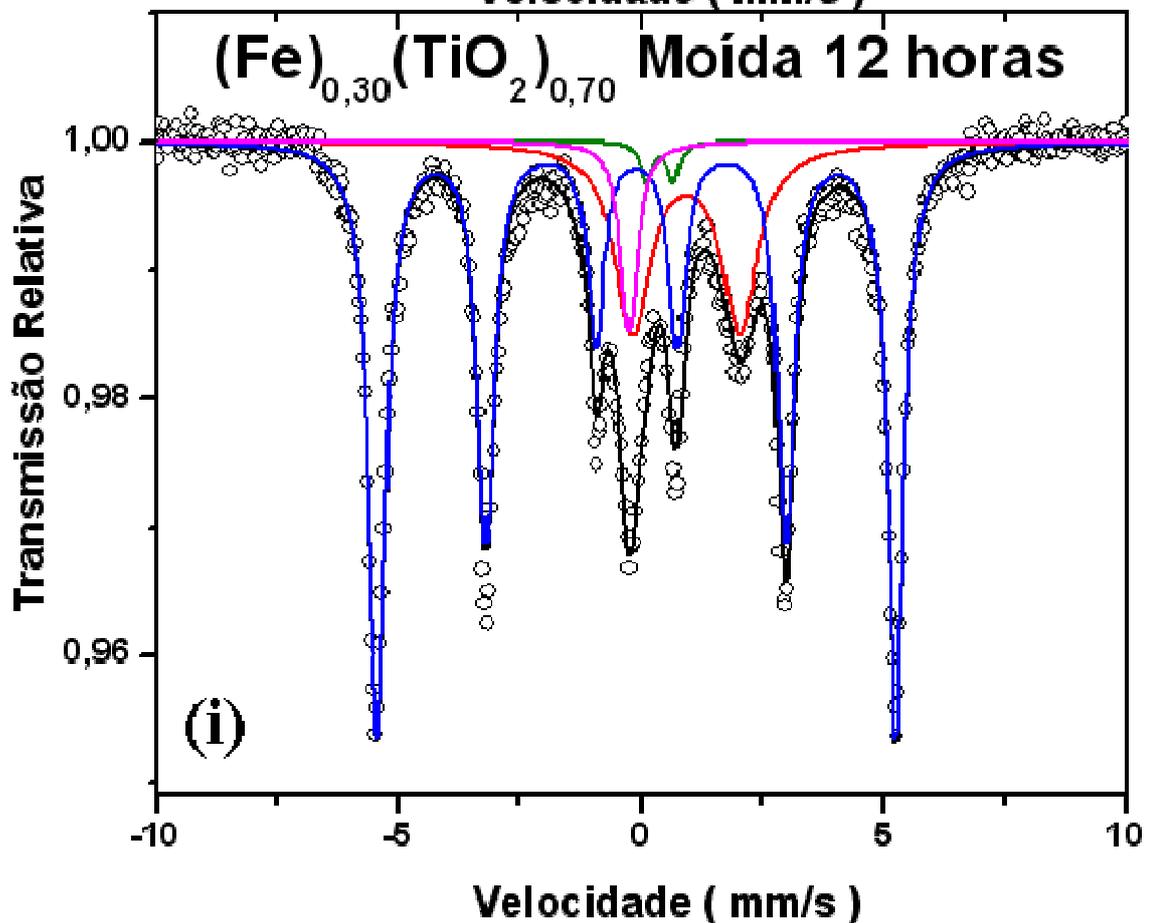
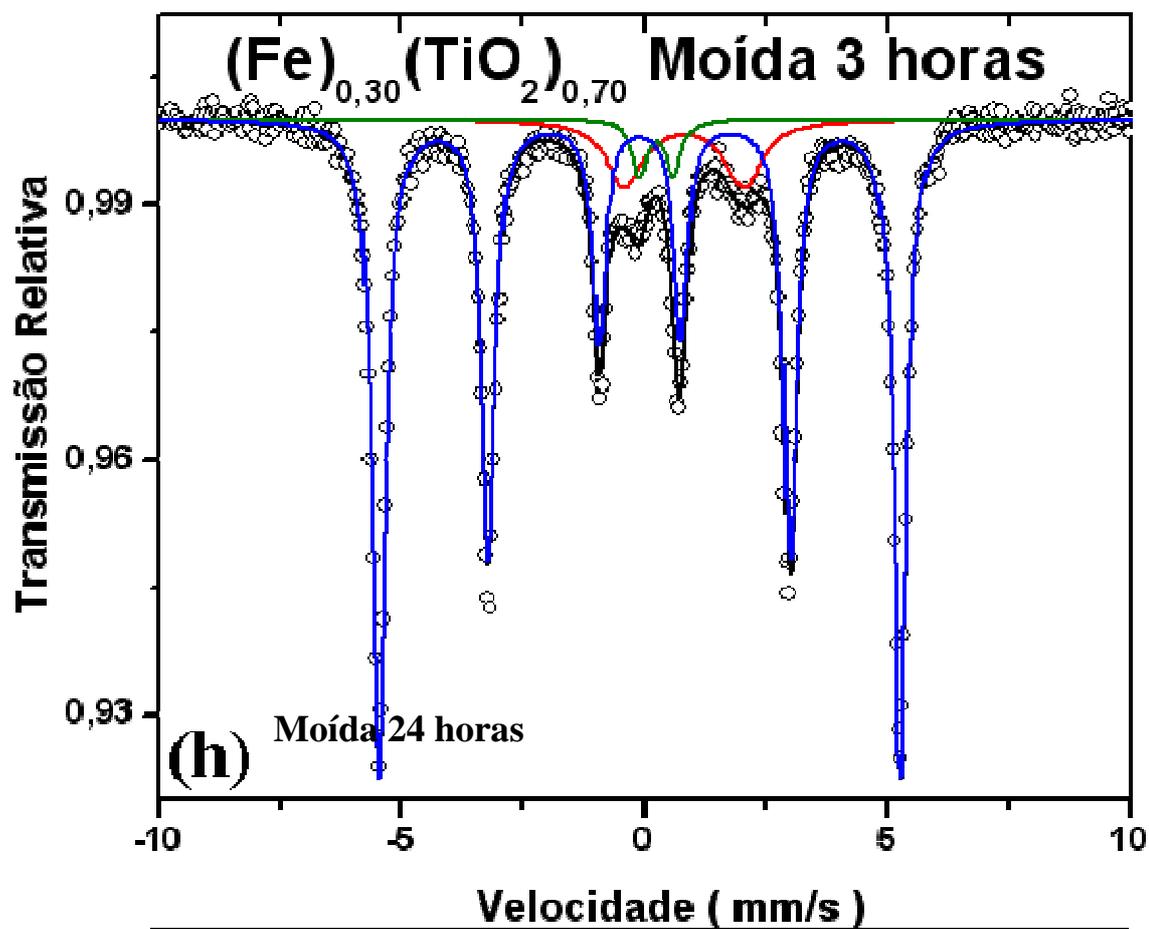
Continuação figura 4.2.



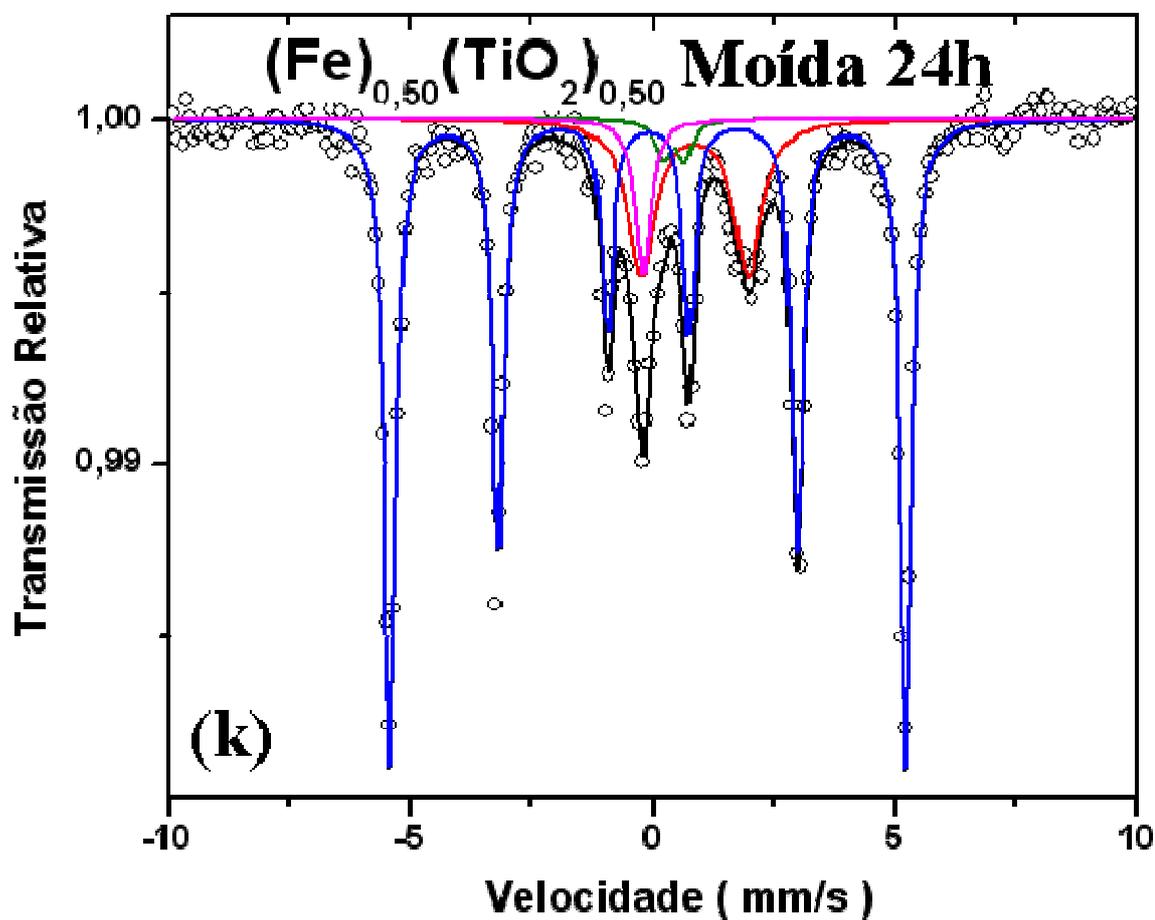
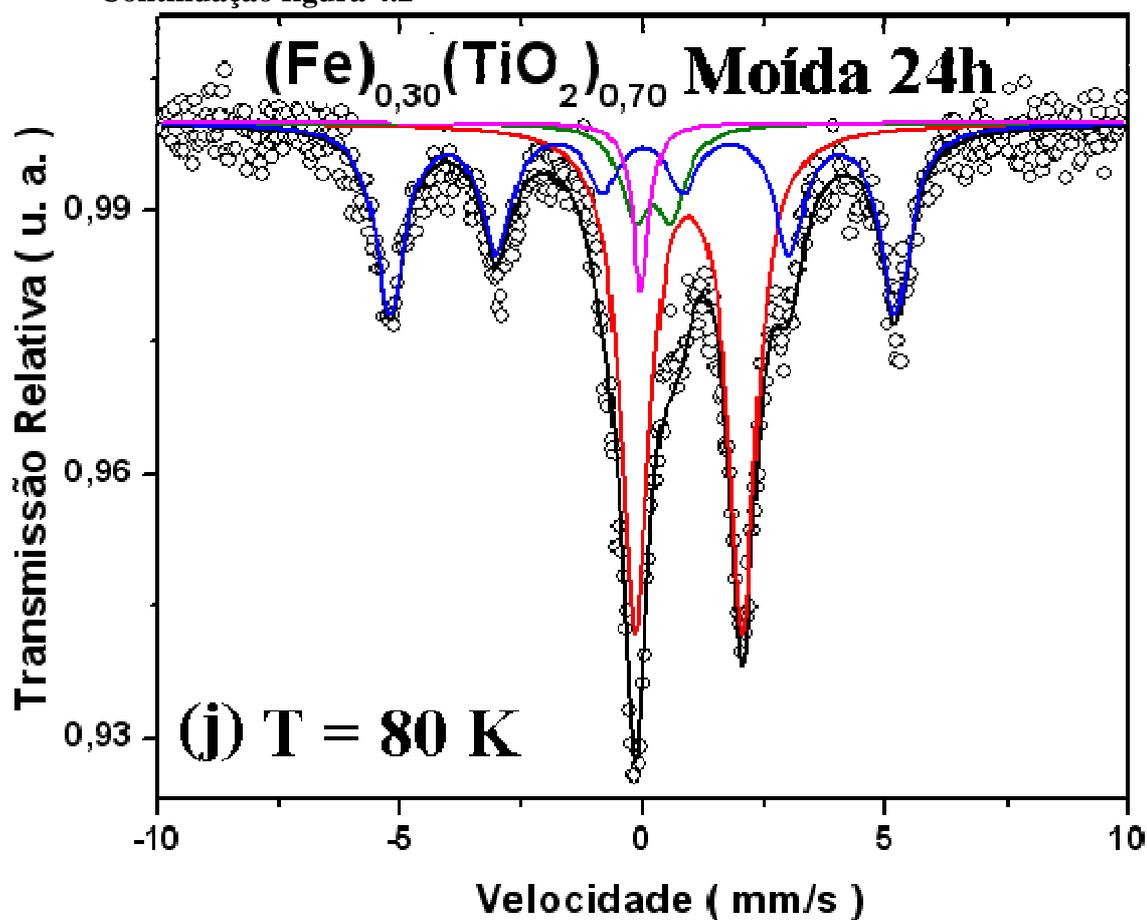
Continuação figura 4.2.



Continuação figura 4.2.



Continuação figura 4.2



Em todas as amostras, foi empregado para o ajuste das curvas, além de um sexteto relacionado ao α -Fe, um singleto e dois dubletos, um característico de Fe^{2+} e, outro, de Fe^{3+} .

Amostra	Subespectro	IS ^a (mm/s)	QS ^b (mm/s)	B _{hf} ^c (T)	Γ^d (mm/s)	Área (%)	
Fe _{0,02} (TiO ₂) _{0,98} 24h	Sexteto (α -Fe)	-	-	33,0	0,55	14,9	
	Singleto (Fe^0)	-0,20	-	-	0,40	2,8	
	Dubleto (Fe^{2+})	1,00	2,16	-	0,86	25,0	
	Dubleto (Fe^{3+})	0,40	0,60	-	0,51	57,3	
Fe _{0,05} (TiO ₂) _{0,95} 24h	(T.A.)	Sexteto (α -Fe)	-	-	33,1	0,28	6,7
		Singleto (Fe^0)	-0,26	-	-	0,3	4,5
		Dubleto (Fe^{2+})	1,03	2,07	-	0,69	50,4
		Dubleto (Fe^{3+})	0,39	0,59	-	0,44	38,4
	(80 K)	Sexteto (α -Fe)	0,09	-	33,8	0,58	8,4
		Singleto (Fe^0)	-0,14	-	-	0,26	3,7
		Dubleto (Fe^{2+})	1,14	2,33	-	0,8	57,8
		Dubleto (Fe^{3+})	0,50	0,58	-	0,49	30,1
Fe _{0,10} (TiO ₂) _{0,90} 24h	Sexteto (α -Fe)	-	-	32,6	0,68	10,8	
	Singleto (Fe^0)	-0,26	-	-	0,4	5,0	
	Dubleto (Fe^{2+})	1,01	2,07	-	0,78	78,8	
	Dubleto (Fe^{3+})	0,47	0,40	-	0,42	5,4	
Fe _{0,20} (TiO ₂) _{0,80} 24h	Sexteto (α -Fe)	-	-	32,5	0,6	24,9	
	Singleto (Fe^0)	-0,18	-	-	0,49	9,1	
	Dubleto (Fe^{2+})	1,00	2,10	-	0,73	58,6	
	Dubleto (Fe^{3+})	0,43	0,52	-	0,53	7,4	

(a) IS: Desvio isomérico (*Isomer Shift*) (b) QS: Desdobramento Quadrupolar (*Quadrupole Splitting*) (c) B_{hf}: Campo Magnético Hiperfino (*Hyperfine Magnetic Field*) (d) Γ : Largura de linha.

Fe_{0,30}(TiO₂)_{0,70}	(T.A.)	Sexteto (α-Fe)	-	-	32,7	0,53	33,7
		Singleto (Fe⁰)	-0,14	-	-	0,44	8,2
		Dubleto (Fe²⁺)	1,00	2,03	-	0,77	54,5
		Dubleto (Fe³⁺)	0,51	0,40	-	0,33	3,6
24h	(80 K)	Sexteto (α-Fe)	0,12	-	32,3	0,72	39,2
		Singleto (Fe⁰)	-0,03	-	-	0,4	4,9
		Dubleto (Fe²⁺)	1,03	2,25	-	0,75	53,1
		Dubleto (Fe³⁺)	0,6	0,45	-	0,32	2,8
Fe_{0,30}(TiO₂)_{0,70}		Sexteto (α-Fe)	-	-	33,2	0,32	100
1 h		Sexteto (α-Fe)	-	-	33,2	0,33	84,3
Fe_{0,30}(TiO₂)_{0,70}	3 h	Dubleto (Fe²⁺)	0,94	2,30	-	0,8	12,3
		Dubleto (Fe³⁺)	0,42	0,53	-	0,35	3,4
		Sexteto (α-Fe)	-	-	32,1	0,42	69,6
Fe_{0,30}(TiO₂)_{0,70}	12 h	Singleto (Fe⁰)	-0,13	-	-	0,36	5,5
		Dubleto (Fe²⁺)	1,04	2,18	-	0,77	23,4
		Dubleto (Fe³⁺)	0,48	0,55	-	0,29	1,5
Fe_{0,50}(TiO₂)_{0,50}	24h	Sexteto (α-Fe)	-	-	32,9	0,28	71,4
		Singleto (Fe⁰)	-0,09	-	-	0,37	5,6
		Dubleto (Fe²⁺)	0,99	2,20	-	0,66	20,3
		Dubleto (Fe³⁺)	0,54	0,45	-	0,35	2,7

Tabela 4.2: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras como-
moídas.

Na figura 4.3 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras como-móidas. Os dados obtidos a partir das medidas foram dispostos nas tabelas 4.3.

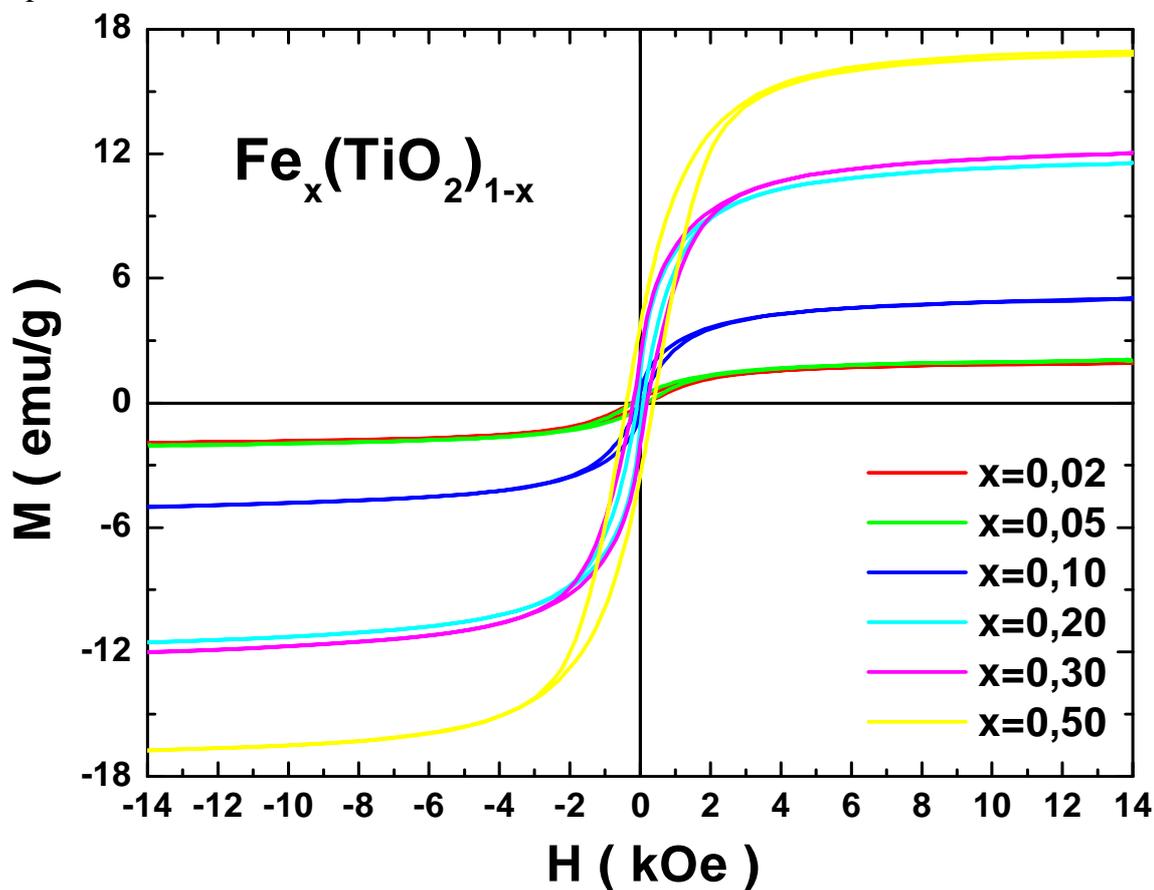


Figura 4.3: Curvas de histerese magnética das amostras como-móidas.

Amostra	*M (emu/g)	M_R (emu/g)	H_C (kOe)
$\text{Fe}_{0,02}(\text{TiO}_2)_{0,98}$	1,88	0,21	0,221
$\text{Fe}_{0,05}(\text{TiO}_2)_{0,95}$	2,01	0,26	0,203
$\text{Fe}_{0,10}(\text{TiO}_2)_{0,90}$	4,94	0,47	0,065
$\text{Fe}_{0,20}(\text{TiO}_2)_{0,80}$	11,44	1,32	0,091
$\text{Fe}_{0,30}(\text{TiO}_2)_{0,70}$	11,91	2,14	0,202
$\text{Fe}_{0,50}(\text{TiO}_2)_{0,50}$	16,77	3,69	0,391

*Em 12 kOe

Tabela 4.3: Parâmetros de magnetização das amostras como-móidas.

4.2 Amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.

Na figura 4.4 estão os difratogramas das amostras tratadas em atmosfera de H₂.

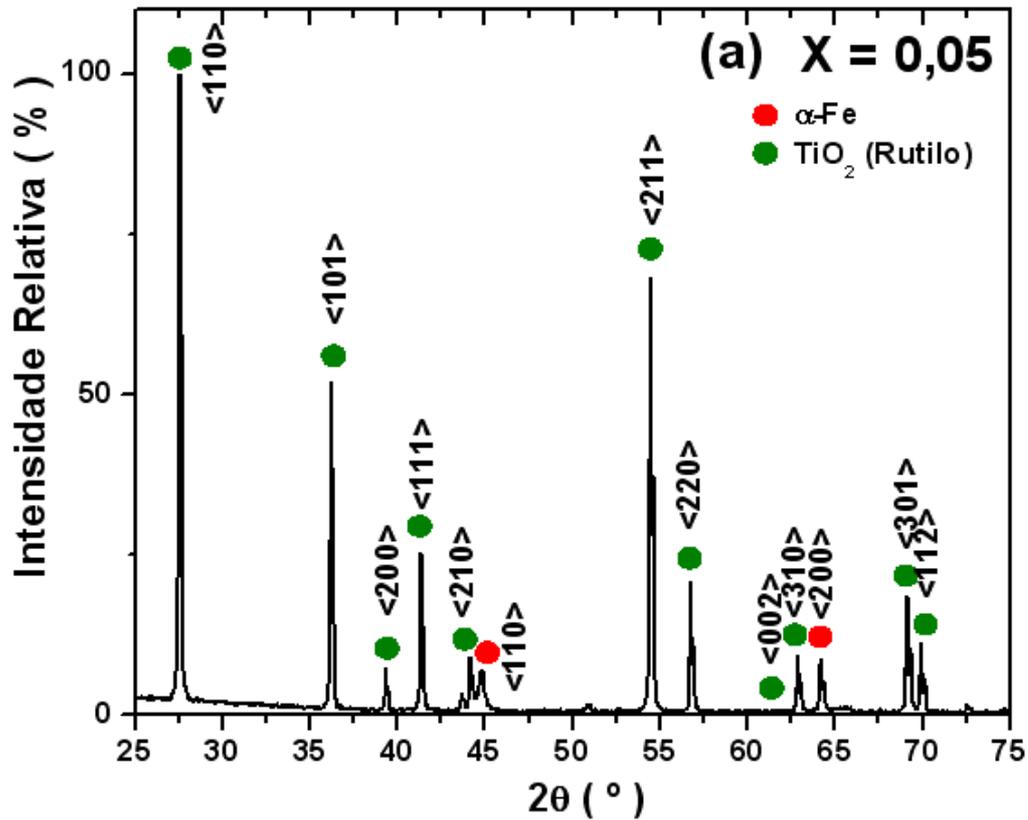
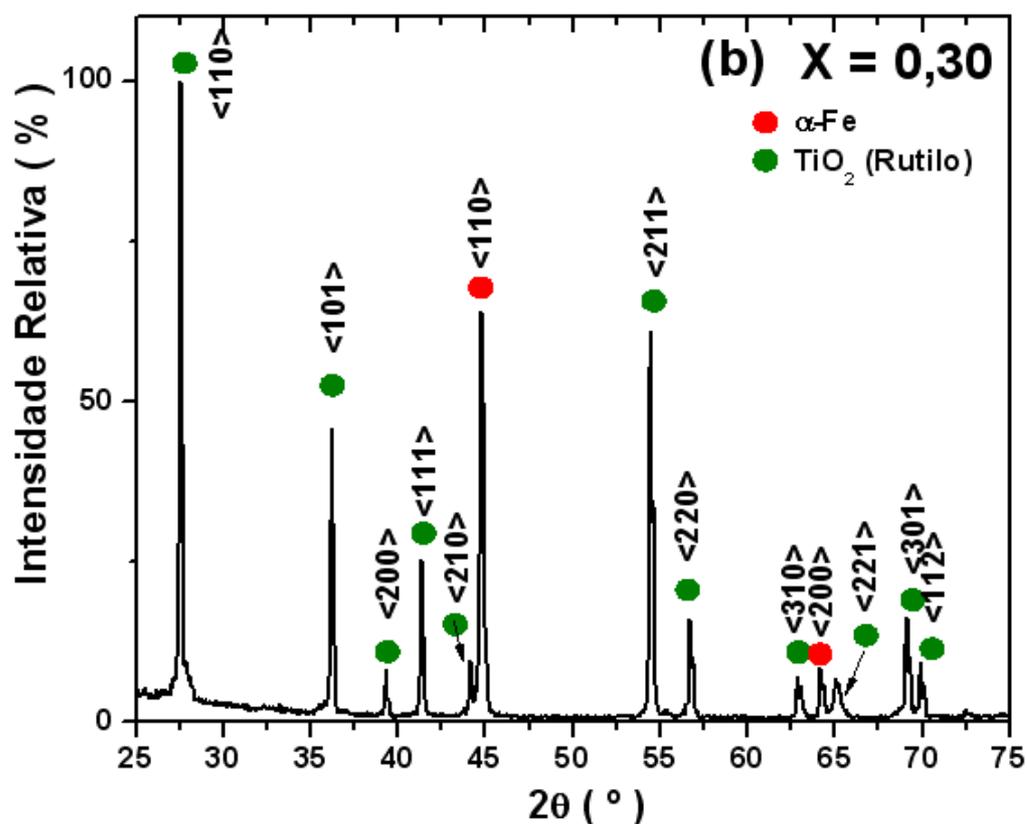


Figura 4.4: Difratogramas de raios-X das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.

Continuação figura 4.4.



Os planos de reflexão nos difratogramas de raios-X deste grupo de amostras revelaram mais uma vez, os picos referentes apenas aos precursores, α -Fe e TiO_2 .

Os espectros Mössbauer referentes a estas amostras estão mostrados na figura 4.5, com os parâmetros hiperfinos correspondentes arrolados na tabela 4.4.

Nos ajustes dos espectros considerou-se, além de um sexteto com campo hiperfino do α -Fe, um singlete com desvio isomérico característico de Fe^0 .

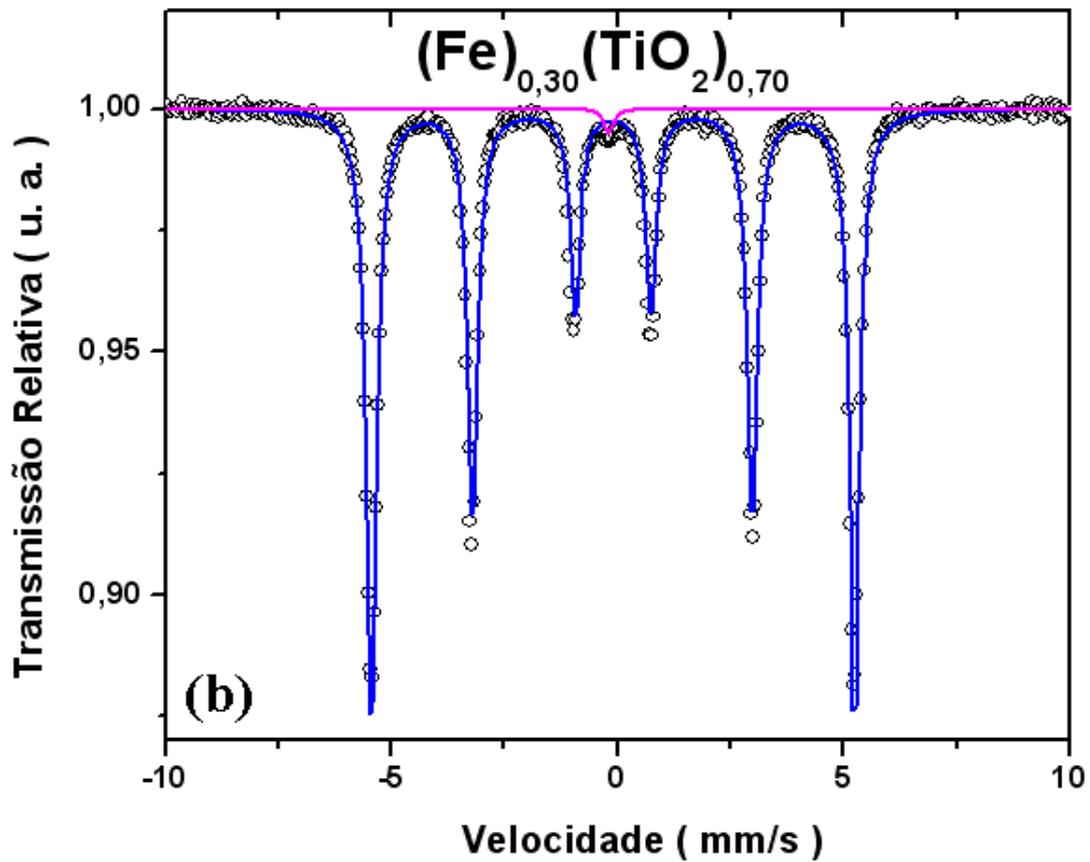
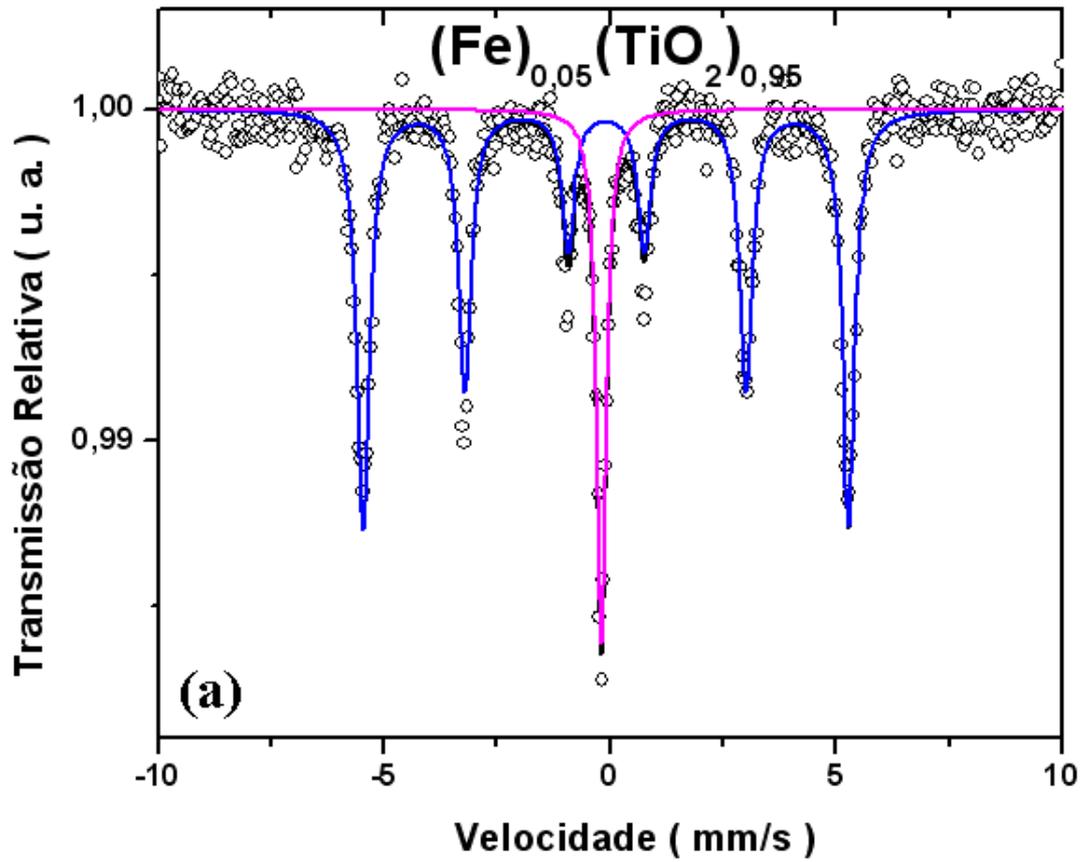


Figura 4.5: Espectros Mössbauer das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.

Amostra	Subespectro	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	Área (%)
Fe_{0,05}(TiO₂)_{0,95}	Sexteto (α-Fe)	-	-	33,2	0,33	80,5
	Singleto (Fe⁰)	-0,08	-	-	0,25	19,5
Fe_{0,30}(TiO₂)_{0,70}	Sexteto (α-Fe)	-	-	33,1	0,27	99,0
	Singleto (Fe⁰)	-0,07	-	-	0,3	1,0

Tabela 4.4: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais das amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera de hidrôgeno.

5 Análise e Discussão dos Resultados

As análises e discussões aqui desenvolvidas têm como base os resultados do capítulo anterior e a revisão bibliográfica do capítulo 2, sendo então apresentado em 2 seções:

- 1) Amostras como-moídas;
- 2) Amostras moídas e tratadas termicamente em atmosfera de hidrogênio.

5.1 Amostras Como-Moídas

Pelos difratogramas de raios-X destas amostras (fig. 4.1) não se evidencia qualquer processo de síntese de novos compostos ou fases. Todos os picos de difração puderam ser indexados como pertencentes às fases precursoras α -Fe e TiO_2 . Além disto, verifica-se que a intensidade dos picos característicos do ferro aumenta com a concentração nominal inicial deste elemento.

Embora não haja evidências de reação entre o ferro e o rutilo, a ocorrência de algumas mudanças estruturais é indicada pelo alargamento dos picos, mostrando uma grande inclusão de defeitos na estrutura cristalina e uma efetiva redução no tamanho das partículas dos compostos iniciais. Isto, aliás, como uma consequência prevista para um processamento por moagem de alta energia.

Já os espectros Mössbauer (fig. 4.2) mostraram resultados diferenciados e que, se não formou algum composto bem cristalizado (caso que seria revelado nos difratogramas de raios-

X), parte do ferro metálico precursor foi consumido em algum tipo de “pré-reação”, de uma ou mais fases bastante desordenadas estruturalmente.

Como estabelecido no capítulo anterior, a maior parte dos espectros das amostras como-moídas foi ajustada com um sexteto discreto, característico do α -Fe, um singlete e duas contribuições quadrupolares. Se a presença do sexteto de campo hiperfino de ≈ 33 T é, obviamente, atribuída ao ferro metálico não consumido, a atribuição do singlete (ou mesmo a das outras componentes) não é direta ou evidente.

É preciso tecer algumas considerações para caminhar neste sentido. Quando a diminuição do tamanho das partículas ultrapassa um tamanho crítico (da ordem de alguns poucos nanômetros, no caso do α -Fe), levando o sistema abaixo do chamado volume de bloqueio, ocorre a perda da ordem ferromagnética devido à relaxação de *spin*. Se este for o caso do ferro metálico, com ou sem outro metal dissolvido (i.e., α -Fe(M) ou α -Fe), verifica-se pela espectroscopia Mössbauer, o colapso do padrão magnético em uma linha simples com IS $\approx -0,15$, isto é, como característico do \mathbf{Fe}^0 . Neste caso, dizemos que a temperatura de medida está por sobre a temperatura de bloqueio [26]. Sabe-se, no entanto, que nanoescala não é uma escala de tamanho facilmente alcançada. Viu-se na revisão sobre moagem que este procedimento normalmente resulta em uma distribuição de tamanhos de partículas produzindo, dentro da mesma amostra, pós com cristalitos de poucos nanômetros até vários micrômetros. Por esta razão, deve-se levar em consideração que, enquanto houver α -Fe livre na amostra obtida, possivelmente apenas uma fração da fase será (super)paramagnética (singlete), devido ao pequeno tamanho das partículas, e outra apresentará a ordem ferromagnética usual (sexteto).

Por outro lado, a formação de um óxido ternário (como postulado abaixo), mesmo que de estequiometria variável e/ou desordenado, indica que o TiO_2 é parcialmente reduzido pela ação mecânica da moagem. Assim, é plausível a disponibilização de titânio metálico para reação com o ferro.

Levando em conta as considerações acima, e que o campo hiperfino magnético médio encontrado para a contribuição magnética foi de 32,8 T, *i.e.* pouco menor do que o campo do α -Fe ordinário ($B_{\text{hf}} = 33$ T), a contribuição pode ser atribuída a ferro (bcc) puro ou, possivelmente, com algum titânio dissolvido. Como o singlete que aparece em todas as medidas apresenta um deslocamento isomérico variando de -0,26 a -0,09 mm/s, esta componente também é relacionada a uma fase metálica, provavelmente α -Fe(Ti) na forma de finas partículas ou, então, com teor maior de titânio.

Quanto às outras componentes (*i.e.*, os dubletos), é imediato verificar que não pertencem a fases metálicas. Neste sentido, entendeu-se que os dubletos incluídos nos ajustes, e cujos parâmetros hiperfinos remetem aos cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , devem ser associados a um óxido misto (*i.e.*, **Fe-Ti-O**). Este poderia ser uma fase espinélio “tipo-ulvospinel”, $\text{Fe}_{1+X}\text{Ti}_{2-X}\text{O}_{4+Y}$, bastante desordenada e, possivelmente, hipoestequiométrica com relação ao oxigênio (*i.e.*, $Y \geq 0$), devido à atmosfera inerte da moagem. Ou, em mesmo grau de desordem, uma fase “tipo-pseudobrookita”, $\text{Fe}_{1+X}\text{Ti}_{2-X}\text{O}_5$, onde o ferro pode assumir tanto a valência de um cátion férrico como de um ferroso, dependendo dos valores de X.

Com base em trabalhos reportados na literatura (resumidos na seção 2.2), sabe-se que o ferro ocupa na rede cristalina do ulvospinel o sítio tetrahedral A e o octaedral B, na forma de cátions Fe^{2+} . Por outro lado, é sabido que cátions trivalentes e divalentes podem ser explicados atribuindo-os às soluções sólidas da pseudobrookita, onde ambos os cátions A e B ocupam

sítios octaédricos. Aliado ao fato de que as estruturas cristalinas “tipo-ulvospinel” ou “tipo-pseudobrookita” obtidas devem apresentar muitos defeitos, é natural a difícil interpretação dos dados obtidos.

No entanto é certo que a pseudobrookita e uma estrutura de espinélio desordenado explicariam a presença das duas contribuições quadrupolares presentes em toda a série de amostras como-moídas. O mais provável é que a vizinhança do ferro seja mesmo indefinida, com uma coordenação de ânions (oxigênios) e cátions de titânio similar a ambas às estruturas, mas sem reproduzir exatamente nenhuma delas. Valores de parâmetros hiperfinos reportados previamente (particularmente os de desdobramento quadrupolar, ref. tabela 2.4) contemplam esta possibilidade, como se pode aferir pelos valores aqui obtidos do desdobramento quadrupolar, para as diferentes concentrações.

Outra consideração que deve ser feita é que esta fase também deve apresentar partículas muito pequenas, mesmo nanoestruturadas, justificando deste modo o não aparecimento de picos característicos do composto nos difratogramas de raios-X (já que esta técnica de medida não “enxerga” partículas muito pequenas), mas cuja formação os espectros Mössbauer apontam.

Poder-se-ia ainda considerar a formação de ilmenita, pelo processo de moagem. No entanto, comparando os parâmetros hiperfinos aqui obtidos com os valores reportados para esse composto, verifica-se uma significativa inconsistência com relação ao desdobramento quadrupolar da componente ferrosa. Aqui obteve-se valores no intervalo $2,03 \leq QS \text{ (mm/s)} \leq 2,33$, enquanto que a literatura registra $QS = 0,66 \text{ mm/s}$ [18].

Resumindo, pode-se afirmar que as amostras como-moídas apresentam até 3 fases distintas (2 contendo ferro):

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Partículas maiores, menor teor de titânio} \rightarrow \text{Sexteto;} \\ \text{Partículas muito finas, com maior teor de titânio} \rightarrow \text{Singleto;} \end{array} \right.$

1) $\alpha\text{-Fe(Ti)}$;

2) $\text{Fe}_{2-Y}\text{Ti}_{1+Y}\text{O}_{4+\delta} \rightarrow \text{com } 0 \leq (Y, \delta) \leq 1$

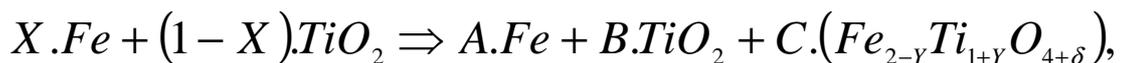
3) TiO_2 .

A figura 5.1 mostra a evolução das áreas subspectrais Mössbauer, em função da concentração nominal inicial do ferro (X). Pode-se perceber como é a cinética de reação entre o ferro e a titânia, quando submetidos a um processo de moagem de alta energia.

De $X = 0,02$ até $X = 0,10$, as componentes paramagnéticas apresentam grandes variações nas áreas relativas, com o, dupletto Fe^{3+} diminuindo quase até 5% e o dupletto Fe^{2+} crescendo até aproximadamente 75%. Isto pode ser atribuído ao aumento na oferta de ferro para a mistura, permitindo um menor nível relativo de oxidação até $X = 0,10$. A partir desta concentração inicial de ferro, o dupletto Fe^{3+} diminui gradativamente sua participação, enquanto o dupletto Fe^{3+} mantém (com pequena queda) a área relativa em torno de 3%.

A área relativa à componente magnética cresce linearmente a partir de $X = 0,10$ enquanto o singleto permanece com a área praticamente constante, em todo o intervalo de concentração.

A equação que rege a reação de mecano síntese pode ser expressa como:



onde $0 \leq Y, \delta \leq 1$.

Onde as equações de vínculo de conservação de massa são:

$$\begin{cases} X = A + C.(2 - Y) \\ (1 - X) = B + C.(1 + Y) \\ 2.(1 - X) = 2B + C(4 + \delta) \end{cases}$$

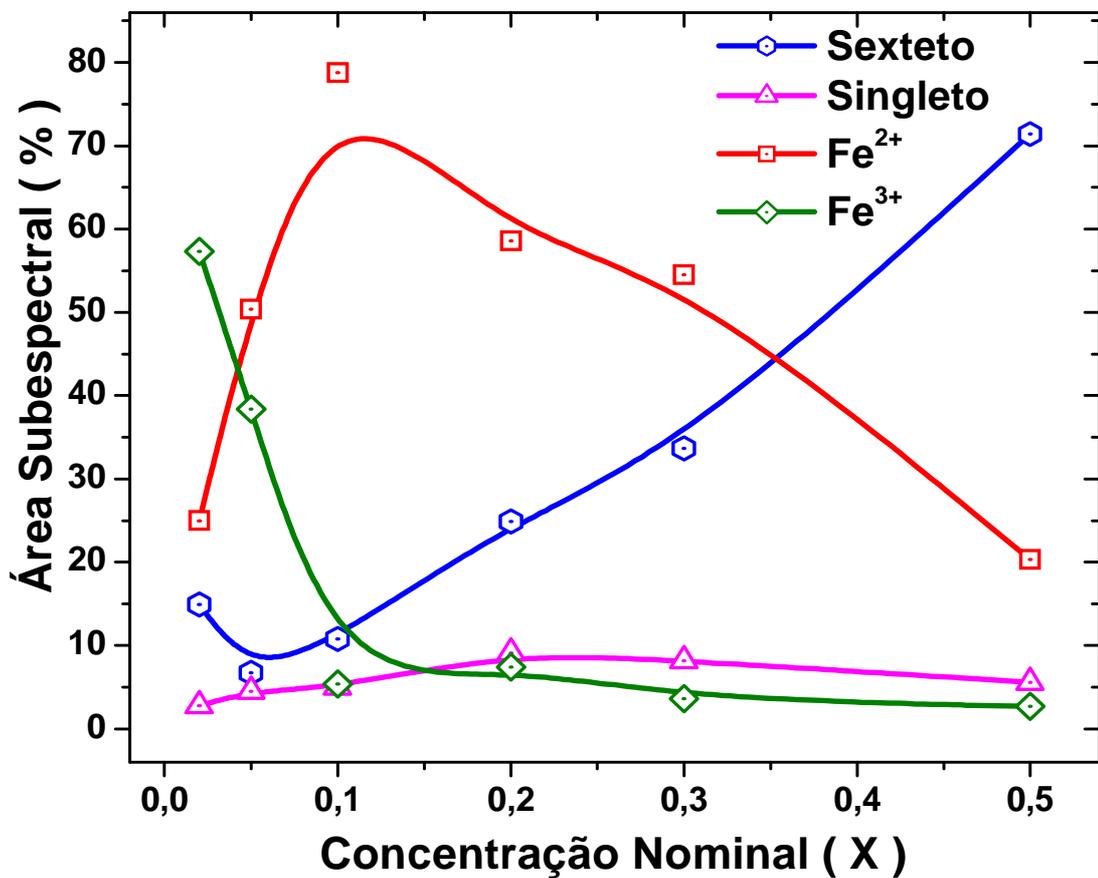


Figura 5.1: Áreas subespectrais Mössbauer para as amostras como-móidas. As linhas contínuas são apenas guias.

A figura 5.2 mostra a evolução das áreas relativas das componentes espectrais Mössbauer existentes para a amostra $X = 0,30$, em função do tempo de moagem.

Com o aumento do tempo de moagem, a área referente ao sexteto diminui quase linearmente. Simultaneamente a isso, a área do dubleto Fe^{2+} cresce indicando que com o aumento da energia depositada uma maior quantidade do ferro precursor é efetivamente convertida no óxido de Fe-Ti. O singlete só é verificado a partir de 12 h de moagem e sua área tem pouca variação, assim como a área do dubleto Fe^{3+} , por sua vez que só é detectado a partir de 3 horas de moagem.

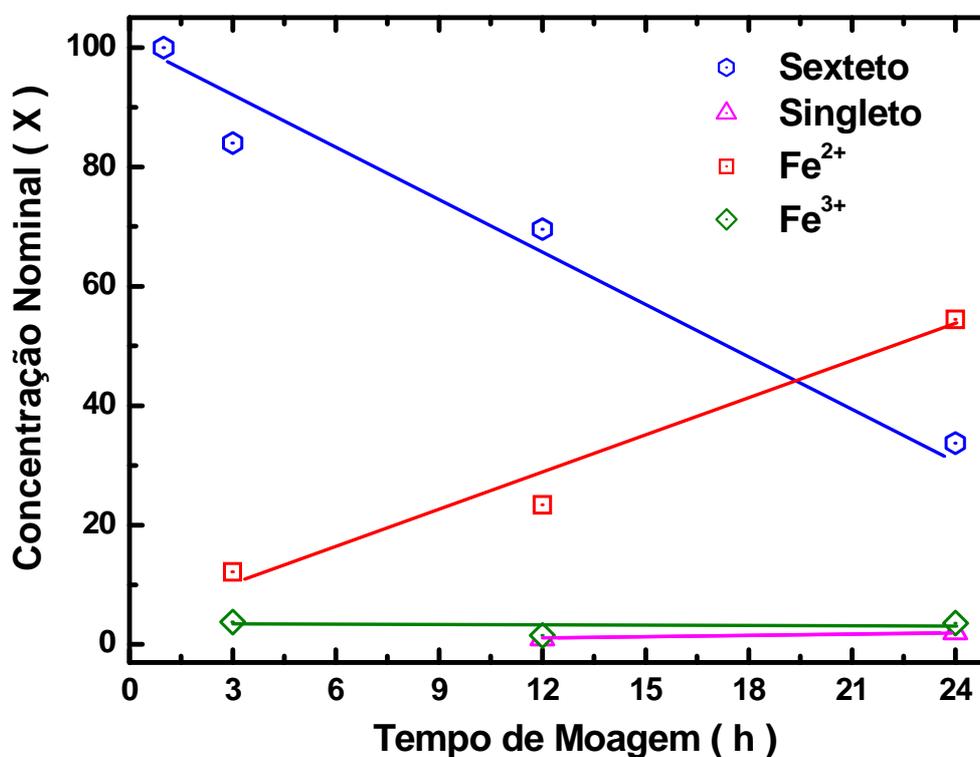


Figura 5.2: Áreas subspectrais Mössbauer em função do tempo de moagem, para a amostra com $X = 0,30$. As retas contínuas foram obtidas por regressão linear dos pontos experimentais.

As medidas Mössbauer em baixa temperatura para $X = 0,05$ e $X = 0,30$ não revelam grandes variações com relação às áreas das componentes, embora ocorra uma diminuição da

área referente ao singleto, com um simultâneo aumento da área do sexteto, em alguns pontos percentuais. Isto pode ser resultado da magnetização progressiva da fase metálica, como consequência da redução da temperatura. E, ainda, não há uma significativa variação do campo magnético hiperfino em comparação com as medidas feitas em temperatura ambiente. Na componente ferrosa o aumento do desdobramento quadrupolar foi de $\approx 0,15$ mm/s e na férrica foi de 0,07 mm/s, valores reduzidos considerando a grande variação de temperatura. Observa-se, também, uma variação de $+0,11(0,08)$ mm/s no deslocamento isomérico médio dos subespectros da amostra com $X = 0,05(0,30)$, como esperado devido ao efeito Doppler de segunda ordem.

As medidas de magnetização para as amostras como-moídas (fig. 4.3) revelam curvas que são características de sistemas com comportamento superparamagnético, o que pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas de ferro produzidas na moagem. As curvas também indicam a presença de uma fração magneticamente ordenada, como indicado pela pequena contribuição histerética, a qual pode ser atribuída à presença residual de ferro puro ou, em menor escala, a solução sólida com titânio. A fração magnética medida pelo Mössbauer é bem menor que as medidas nas curvas de magnetização pois o tempo ou escala de medida da primeira técnica é bem menor da segunda [26, 27].

A figura 5.3 mostra o comportamento da magnetização a 12 kOe (M_F), da magnetização remanente (M_R) e da coercividade (H_C), em função da concentração nominal, X.

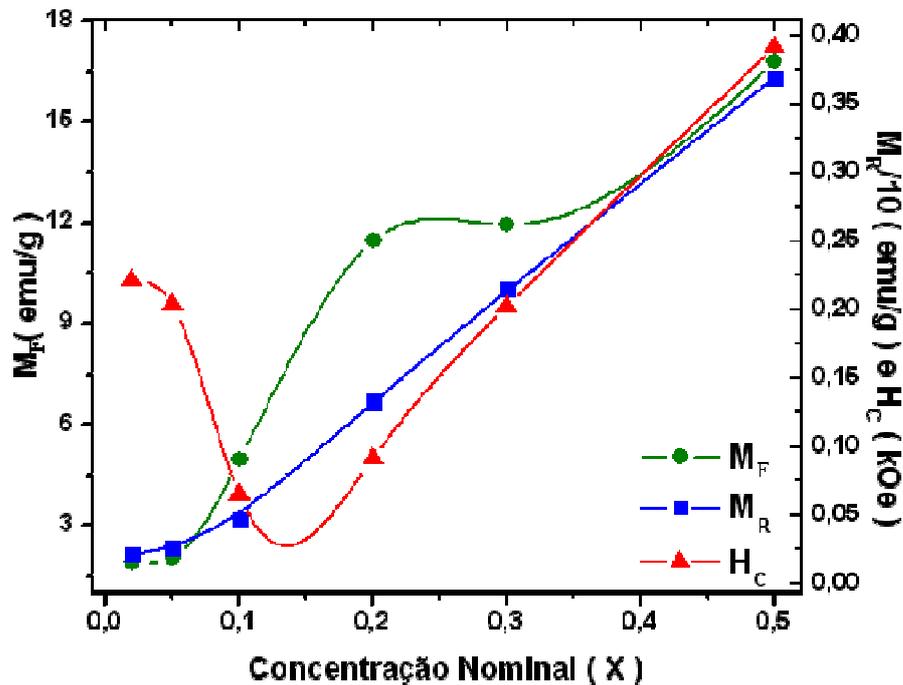


Figura 5.3: M_F (coordenadas da esquerda), M_R e H_C versus concentração nominal (X). As linhas contínuas são apenas guias.

Aqui, as propriedades magnéticas são ditadas pela complexa combinação das possíveis fases das amostras como-móidas. No entanto, a coercividade é sensível a variações estruturais, enquanto a magnetização tende a ser definida pela composição da amostra [28].

Por isto, é relevante perceber que há um mínimo na coercividade quando $X = 0,10$. Isto pode ser interessante para aplicações de magnetos macios, principalmente quando se nota que há uma região de estabilidade para M_F de $X \approx 0,20$ até $X \approx 0,30$. Em princípio, um material com $X \approx 0,20$ otimizaria estas propriedades. A remanência, M_R mostra variar monotonicamente com X (i.e. quase linearmente).

5.2 Amostras Moídas e Tratadas em Atmosfera Redutora

Os difratogramas de raios-X destas amostras (fig. 4.4) revelam a recuperação da cristalinidade da fase b.c.c, (i.e., ferro) e do rutilo, as duas únicas fases identificadas após o tratamento térmico.

Analisando, na seqüência, os respectivos espectros Mössbauer (fig.4.5), vemos que mostram como subspectros, um sexteto e um singleto que podem ser atribuídos a uma solução sólida α -Fe(Ti). Os parâmetros hiperfinos aqui são similares aos das fases metálicas presentes nas amostras como-moídas (tab. 4.4), o que se reforça a interpretação da formação de pequenas partículas de Fe-Ti diretamente por moagem.

Concluimos, então, que o hidrogênio reduz o óxido ternário $\text{Fe}_{2+Y}\text{Ti}_{1-Y}\text{O}_{4+\delta}$ convertendo-o em solução sólida Fe(Ti). O dióxido de titânio não é reduzido pelo H_2 , sendo apenas recristalizado.

6 – Conclusões

- A moagem de alta energia da mistura em qualquer proporção de $X.Fe - (1-X).TiO_2$, reduz o tamanho de partícula dos pós precursores que remanescem no sistema como-moído.
- Ocorre a mecano síntese do composto $Fe_{2-Y}Ti_{1+Y}O_{4+\delta}$, com tamanho de grão igualmente pequeno.
- As frações óxida e metálica nas amostras como-moídas variam com a concentração original de ferro e com o tempo de moagem.
- As amostras como-moídas apresentaram remanência e magnetização (a 12 kOe) que aumentam monotonicamente com X, a primeira quase linearmente e a segunda com um patamar entre $X = 0,10$ e $X = 0,30$; A coercividade revelou um mínimo para $X = 0,10$.
- O tratamento térmico em atmosfera de H_2 do sistema como-moído levou à redução química do óxido ternário sintetizado por moagem, recristalizou os pós precursores e reteve a fração não-magnética da fase $\alpha-Fe(Ti)$.

Referencias

- [1] - C. Suryanarayana, Prog. Mater. Sci. **46**, 1 (2001).
- [2] - M. H. Mahmoud, H. H. Hamdeh, J. C. Ho, M. J. O'Shea, J. C. Walker, J. Magn. Mater. **220**, 139 (2000).
- [3] - A. Paesano Jr., C. K. Matsuda, L. F. Cótica, S. N. de Medeiros. **Structural and Mössbauer characterization of the ball-milled $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ system.**, Journal of Applied Physics **96** n° 5 (2004) 2540-2546.
- [4] - A. Luciano. **Síntese e caracterização de compostos obtidos por moagem de alta energia do sistema Fe-Mn₂O₃.** Brasil, 2004, 134 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [5] - C. K. Matsuda. **Síntese e caracterização de compostos Fe-Al₂O₃.** Brasil, 2001, 103 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [6] - S. N. de Medeiros, A. Luciano, L. F. Cótica, I. A. Santos, A. Paesano Jr., J. B. M. da Cunha. **Structural and magnetic characterization of the ball-milled $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Fe-Mn}_2\text{O}_3$ systems.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials **281** (2004) 227–233.
- [7] - V. Biondo. **Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema $\text{Fe}_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_{1-x}$ Submetido à Moagem de Alta Energia.** Brasil 2006, 129 páginas. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- [8] - Miranda, J.M., *Introdução ao Geomagnetismo*, Univ. Lisboa. 1990, pag. 43.
- [9] - **Mineral Structure and Property Data** Disponível em: <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/armalcolite.html>. Acessado em 19 abril - 2007.

- [10] - **General Pseudobrookite Information.** Disponível em <http://www.webmineral.com/data/Pseudobrookite.shtml>. Acessado 10 abril – 2007.
- [11] - W. Q. Guot, S. Malus, D. H. Ryan, Z. Altouniant. **Crystal structure and cation distributions in the FeTi_2O_5 - Fe_2TiO_5 solid series;** Journal Physics Condens. Matter. V 11 6337-6346 (1999).
- [12] - **American Mineralogist Crystal Structure Database**
<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/result.php> Acessado em 10 abril – 2007.
- [13] - R. Harrison. **The magnetic-ulvöspinel solid solution.** Mineralogy: Oxide Solid Solutions part II pg 1-14 (2002).
- [14] - H. H Hamdeh., K., J Barghout. C. Ho, P. M Shand.and L. L Miller, **A Mössbauer evaluation of cation distribution in titanomagnetites,** Journal of Magnetism and Magnetic Materials V 191 72-78 (1999).
- [15] - K. Ono, L. Chandler, A. Ito. **Mössbauer Study of the Ulvöspinel, Fe_2TiO_4 ;** Journal of The Physical Society of Japan V 25 174-176 (1968).
- [16] - N. Millot, S. B. Colin, P. Perriat, G. L. Caër, R. Welter, B. Malaman. **Characterization of ferrites synthesized by mechanical alloying and soft chemistry;** NanoStructure Materials V 12 641-644 (1999).
- [17] - N. C. Wilson, S. P. Russo, J. Muscat and N. M. Harrison **High-pressure phases of FeTiO_3 from first principles** Physical Review B V. 72 024110 (2005).
- [18] - Y. Chen, J.S. Williams, S.J. Campbell, G.M. Wang **Increased dissolution of ilmenite induced by high-energy ball milling.** Materials Science and Engineering V. 271 485–490 (1999).
- [19] - S. Takele, G. R. Hearne **Magnetic-electronic pressure studies of natural iron-bearing minerals and materials using ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in a diamond**

anvil cell. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B V. 183 413-418 (2001).

[20] - Eng Chan Kim, Su Ho Moon, S. I. Woo, J. H. Cho, Y. G. Joh, D. H. Kim. **Mossbauer study and magnetic properties of $\text{Ti}_{0,99}^{57}\text{Fe}_{0,01}\text{O}_2$** ; Solid State Communications 132 (2004) 477-480.

[21] - A. F. Cabrera, C. E. R. Torres, L. Errico, F. H. Sánchez **Study of Fe-doped rutile TiO_2 alloys obtained by mechanical alloying** Physical B V. 384 345-347 (2006).

[22] - P. Xiaoyan, J. Dongmei, L. Yan, M. Xueming **Structure characterization and ferromagnetic behavior of Fe-doped TiO_2 powder by high-energy ball milling.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials V. 305 388-391 (2006).

[23] - C. E. R. Torres, A. F. Cabrera, M. B. F. Raap, F. H. Sánchez. **Mössbauer study of mechanical alloyed Fe-doped TiO_2 compounds;** Physical Review B, V 354 67-70 (2004).

[24] - J. Gary Long (ed.), **Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry**, V. 2, Plenum Publishing Corporation, página 507 New York, 1986.

[25] - Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDF), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFWin (2000).

[26] - **Introduction to Magnetic Materials.** B. D. Cullity. Addison-Wesley Publishing Company, Inglaterra (1972).

[27] - **C. Kittel. Introduction to Solid State Physics – 7^a edição.** John Wiley & Sons (1996).

[28] - W. F. Smith. **Princípios de Ciência e Eng. dos Materiais.** – MacGraw Hill (2001).