



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

*Curso Associado de Doutorado em Física
UEM/UEL*

LUIZ FERNANDO CÓTICA

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DO SISTEMA $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
SUBMETIDO À MOAGEM DE ALTA ENERGIA***

ORIENTADOR: ANDREA PAESANO JR.

Maringá - PR, março de 2005.

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em Física pelo Curso Associado de
Doutorado em Física UEM/UEL.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Dedico este trabalho à minha esposa Patricia e aos meus pais Luiz e

Maria Salete pelo amor e incentivo.

Ao grande amigo Volmir Antonietti.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Jr., pela grande dedicação, confiança e incentivo durante sua valiosa orientação, pois sem a qual não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha, pelo apoio, confiança e pelas valiosas discussões durante este trabalho.

Aos professores do Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM, Dr. Ivair Aparecido dos Santos e Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros.

Ao Prof. Dr. Bachir Hallouche, pela colaboração no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Radovanovic pela colaboração nas medidas de microscopia.

À CAPES, pelo suporte financeiro deste trabalho.

Aos colegas do Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM: Célia, Shalimar, Arquimedes, Paulo, Valdecir e Santiago.

Aos colegas do IF/UFRGS: Samuel, Éder, Volmir (*in memorian*), Aline e Marines.

Aos funcionários do DFI/UEM: Márcio, Dirlei, Jurandir, Marcos, Serginho e Akiko.

Aos técnicos do IF/UFRGS, Otelo José Machado e Ângelo Morrone, pela sua colaboração nas medidas de difração de raios-X e de magnetização.

Agradecimentos especiais a minha esposa, a meus pais e a todos os meus familiares, que me deram força e apoio nas horas mais difíceis.

A todos o meu sincero reconhecimento pelos seus esforços,

Luiz Fernando Cótica.

Resumo

O sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ foi submetido a moagem de alta energia variando sua concentração nominal, x , em diferentes tempos, meios e velocidades de moagem. Após a moagem, algumas amostras foram tratadas termicamente em atmosferas de argônio e oxigênio. As amostras foram caracterizadas estrutural e magneticamente via difração de raios-X, Espectroscopia Mössbauer, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão e medidas magnéticas. Como resultado das análises apresentadas acima, foi observado que os produtos da moagem são extremamente dependentes da concentração inicial de hematita. No vaso de moagem de aço-inox, para as amostras moídas por 24 h e com $x \leq 0,15$, a solução sólida pobre em ferro, $\alpha\text{-(Fe}_{\Delta Y}\text{Al}_{1-\Delta Y})_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}$ e FeAl_2O_4 foram as fases majoritárias identificadas. O espinélio e o ferro metálico são atribuídos a abrasão do vaso de moagem e das esferas de aço-inox. Para $x > 0,15$, o $\alpha\text{-Fe}$ não está mais presente mas outro componente, correspondente a solução sólida rica em ferro, $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta W}\text{Al}_{\Delta W})_2\text{O}_3$, pode ser visto aumentando com o acréscimo de x . Espectros Mössbauer em baixas temperaturas indicaram a supressão da transição de Morin para a solução sólida rica em ferro. Com o tempo de moagem variando entre 3 h e 72 h, para as amostras com $x = 0,10$ e $0,25$, a formação das soluções sólidas pobre e rica em ferro evolui de forma distinta com o tempo de moagem. Em particular para as amostras com $x = 0,25$, o conteúdo de ferro tende, com o aumento dos tempos de moagem, a ser igualmente particionado entre ambas as soluções sólidas. Isto indica a força motora do processo para se homogeneizar o sistema submetido à moagem. Ainda no meio de moagem metálico, os resultados revelaram que os produtos finais também são extremamente dependentes da velocidade de moagem. No vaso de moagem cerâmico, outro meio em que a velocidade de moagem é um fator decisivo, a fase FeAlO_3 , não-isoestrutural com os precursores, foi identificada junto às soluções sólidas. Medidas de espectroscopia Mössbauer em baixas temperaturas verificaram a existência de quatro sítios magnéticos de ferro neste composto. Os tratamentos térmicos mostraram um favorecimento à formação de espinélios, particularmente FeAl_2O_4 e Fe_3O_4 .

Abstract

The $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ system was subjected to high-energy ball-milling varying its nominal concentration, x , using different milling times, media and velocities. After milling, some samples were thermally treated in argon and oxygen atmosphere. The samples were structurally and magnetically characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and magnetic measurements. Because of the above analyses, it was observed that the milling products are extremely dependent on the hematite starting concentration. In the stainless-steel vial, for samples milled for 24 h and with $x \leq 0.15$, the iron-poor solid solution $\alpha\text{-(Fe}_{\Delta Y}\text{Al}_{1-\Delta Y})_2\text{O}_3$, the $\alpha\text{-Fe}$ and the FeAl_2O_4 were the major identified phases. The spinel and metallic iron phases are attributed to the stainless-steel vial and balls abrasion. For $x > 0.15$, the $\alpha\text{-Fe}$ component is no more present but another component, corresponding to an iron-rich solid solution, $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta W}\text{Al}_{\Delta W})_2\text{O}_3$, could be seen to increase with increasing x . Low temperature Mössbauer spectra indicated the suppression of the Morin transition for the iron-rich solid solution. With the milling time varying between 3 h and 72 h, for the samples with $x = 0.10$ and 0.25 , the formation of the iron-rich and iron-poor solid solutions evolve in a distinct form with the milling time. Particularly for the $x = 0.25$ samples, the iron content tends, for increasing milling times, to be equally shared between both solid solutions, verifying the driving force of the process to homogenize the system under milling. In the stainless-steel milling medium, the results revealed that the final products are also extremely dependent on the milling velocity. In the ceramic vial, a medium in which the milling velocity is also found to be a decisive factor, the FeAlO_3 phase, non-isostructural to the precursors, was also recognized in addition to solid solutions. Low temperature Mössbauer measurements verified the occurrence of four magnetic iron sites in this compound. The thermal treatments showed a favorable formation of spinels compounds, particularly FeAl_2O_4 and Fe_3O_4 .

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Camada hexagonal compacta de átomos.	pág. 8
Figura 2.2 – Duas camadas compactas de átomos.	pág. 8
Figura 2.3 – Empacotamento da estrutura FCC.	pág. 9
Figura 2.4 – Empacotamento da estrutura HCP.	pág.9
Figura 2.5 – Estruturas FCC e HCP vistas paralelamente às camadas compactas.....	pág.9
Figura 2.6 – Interstícios octaedral (3-6-7-b-c-f) e tetraedral (1-2-5-a e e-h-i-9) entre duas camadas compactas de átomos.....	pág. 9
Figura 2.7 – Compartilhamento de faces na estrutura hexagonal do corundum.	pág. 11
Figura 2.8 – Estrutura da hematita. a) empacotamento hexagonal dos oxigênios com os cátions distribuídos nos interstícios octaedrais. b) Vista da base da célula unitária mostrando a distribuição dos íons de ferro em uma camada de oxigênio e o arranjo hexagonal do octaedro. c) Arranjo dos octaedros. d) Célula unitária, modelo de esferas rígidas. e) Tripletos O_3-Fe-O_3	pág. 12
Figura 2.9 – Camadas atômicas paralelas ao plano (001) no espinélio.....	pág. 15
Figura 2.10 – Estrutura da wüstita.....	pág. 17
Figura 2.11 – Estrutura cristalográfica do $FeAlO_3$, com os respectivos sítios: (a) Al_1 , (b) Al_2 , (c) Fe_1 e (d) Fe_2	pág. 18
Figura 2.12 – Dependência com a temperatura das propriedades magnéticas da hematita. T_C = temperatura de Curie, T_M = temperatura de Morin, PM = região paramagnética, FMF = região ferromagnética fraca, AFM = região antiferromagnética. Os espectros Mössbauer simulados são mostrados no intervalo de velocidades ± 10 mm/s.	pág. 21
Figura 2.13 – Efeito da substituição por alumínio no campo magnético hiperfino da hematita. Círculos: amostras calcinadas em 1000 °C; quadrados: amostras sintetizadas em 70 °C. As linhas de regressão para estas duas séries e os intervalos de 95 % de precisão também são mostrados	pág. 27
Figura 2.14 – Espectro Mössbauer de uma hematita com 4,3 % de substituição de alumínio e um tamanho médio de partícula de 55 nm, medido em 4,2 K.	pág. 27
Figura 2.15 – Espectros Mössbauer da magnetita, medidos em temperatura ambiente, ajustados com (a) dois e (b) três sextetos.	pág. 29

Figura 2.16 – Espectros Mössbauer da maghemita (a) em temperatura ambiente e (b) em 4,2 K.	pág. 29
Figura 2.17 – Espectro Mössbauer para o compósito $\text{Fe}_{0,4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{99,6}$, preparado por Paesano <i>et al.</i> , medido em temperatura ambiente. O destaque mostra a distribuição de ΔE_Q	pág. 31
Figura 2.18 - Representação bidimensional da estrutura defectiva da wüstita. A relação ferro-oxigênio varia com a pressão de oxigênio no momento da cristalização da fase, o que determina o número de vacâncias catiônicas.	pág. 32
Figura 2.19 – Espectros Mössbauer de $\text{Fe}_{0,941}\text{O}$ para $P \geq 60$ GPa em 300 K. O destaque descreve a variação da abundância relativa do componente não-magnético (o componente <i>low-spin</i>) com a pressão. Note que, por extrapolação, o componente <i>high-spin</i> é completamente convertido em <i>low-spin</i> em ~ 140 GPa.....	pág. 33
Figura 2.20 – Solução sólida entre os elementos A e B.	pág. 33
Figura 2.21 – Entropia em uma solução sólida.	pág. 35
Figura 2.22 – Entropia de mistura de uma solução sólida.....	pág. 35
Figura 2.23 – Entalpia de mistura de uma solução sólida.	pág. 37
Figura 2.24 – Entalpia em uma solução sólida.....	pág. 37
Figura 2.25 – Energia livre de mistura de uma solução sólida ideal.....	pág. 39
Figura 2.26 – Energia livre de mistura de uma solução sólida não-ideal.....	pág. 39
Figura 2.27 – Diagrama de fases para o sistema forsterita (Mg_2SiO_4) – willemita (Zn_2SiO_4).	pág. 43
Figura 2.28 – Mecanismos de formação de soluções sólidas complexas.....	pág. 43
Figura 2.29 – Diagrama de fases para parte do sistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mostrando as soluções sólidas da fase espinélio.	pág. 44
Figura 2.30 – (a) Comportamento da Lei de Vegard, (b) desvio negativo e (c) desvio positivo.....	pág. 47
Figura 2.31 - Sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$; efeitos da pressão parcial de O_2 nos diagramas de equilíbrio. (a), (b), (c) e (d) referem-se a uma pressão parcial de O_2 de 1, 0,2, 0,03 e $< 0,03$ atmosferas, respectivamente.....	pág. 49
Figura 2.32 – Relacionamento entre o parâmetro de rede a e o conteúdo de alumínio em hematitas sintetizadas em várias temperaturas.....	pág. 51

Figura 2.33 – Padrões de DRX para amostras com 25 mol% Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , em diferentes tempos de moagem.	pág. 55
Figura 2.34 – Espectros Mössbauer das amostras 25 mol% Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ em diferentes tempos de moagem em 295 K.	pág. 55
Figura 2.35 - Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino(círculos escuros) e átomos com arranjo cristalino de contorno (círculos claros). Os átomos de contorno são mostrados em posições regulares da rede cristalina, porém na realidade, devem relaxar para formar diferentes arranjos atômicos.	pág. 59
Figura 2.36 – Conceitos básicos de “energização e resfriamento” para sintetizar materiais de não equilíbrio.	pág. 63
Figura 2.37 – Moinho do tipo <i>shaker</i> (moinhos SPEX).	pág. 67
Figura 2.38 - o moinho de bolas planetário Pulverisette.	pág. 67
Figura 2.39 – Efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído e das esferas de moagem decolando e viajando livremente no interior do vaso de moagem, e colidindo contra a parede interna oposta.	pág. 67
Figura 2.40 – Moinho do tipo <i>attritor</i>	pág. 68
Figura 2.41 – Exemplos de meios de moagem de moinhos do tipo (a) <i>shaker</i> , (b) planetário e (c) <i>attritor</i>	pág. 71
Figura 2.42. Fotografia (1000 x) da ação abrasiva. O cavaco de aço (A) está sendo retirado da peça (B) pelo grão abrasivo (C).	pág. 74
Figura 3.1 – Amostras produzidas via moagem no meio metálico.	pág. 78
Figura 3.2 – Amostras produzidas via moagem no meio cerâmico.	pág. 78
Figura 3.3 – (a) e (b): esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão.	pág. 80
Figura 3.4 – Esquema mostrando a geometria da amostra preparada para microscopia eletrônica de transmissão.	pág. 81
Figura 3.5 – Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.	pág. 82
Figura 3.6 – Difratoograma de raios-X ajustado pelo método de Rietveld.	pág. 86
Figura 3.7 – Esquema de desintegração do ⁵⁷ Co.	pág. 87

Figura 3.8 – Espectrômetro Mössbauer: 1) transdutor de velocidade; 2) fonte de ^{57}Co ; 3) amostra; 4) detetor (contador proporcional); 5) pré-amplificador; 6) fonte de tensão; 7) amplificador; 8) analisador monocanal; 9) controlador do transdutor de velocidade; 10) analisador multicanal (placa MCS – <i>umltichannel scaler</i>).	pág. 88
Figura 3.9 – Criostato Janis utilizado na realização de medidas em baixas temperaturas.	pág. 88
Figura 3.10 – Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.	pág. 89
Figura 4.1 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para (a) $x = 0,10 - 5000\text{X}$, (b) $x = 0,10 - 20000\text{X}$, (c) $x = 0,25 - 5000\text{X}$, (d) $x = 0,25 - 20000\text{X}$, (e) $x = 0,50 - 5000\text{X}$ e (f) $x = 0,50 - 20000\text{X}$	pág. 92
Figura 4.2 – Micrografia de campo claro para $x = 0,10 - 120000\text{X}$	pág. 93
Figura 4.3 – Micrografia de campo escuro, para $x = 0,10 - 120000\text{X}$	pág. 93
Figura 4.4 – (a) Padrão de difração de elétrons para $x = 0,10$ e (b) os respectivos anéis da estrutura hexagonal (corundum).	pág. 94
Figura 4.5 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $0,02 \leq x \leq 0,50$	pág. 96
Figura 4.6 – Padrões de difração de raios-X dos óxidos precursores utilizados na preparação das amostras, refinados pelo método de Rietveld.	pág. 100
Figura 4.7 – Parâmetros de rede obtidos no refinamento dos padrões de difração de raios-X para $0,02 \leq x \leq 0,50$	pág. 102
Figura 4.8 – Espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no MM.	pág. 103
Figura 4.9 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para amostras com $x = 0,10$ (a) 24 h – 5000X, (b) 24 h – 20000X, (c) 72 h – 5000X e (d) 72 h – 20000X.	pág. 110
Figura 4.10 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $x = 0,10$ em tempos entre 3 h e 72 h.	pág. 111
Figura 4.11 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ em tempos entre 3 h e 24 h.	pág. 112

- Figura 4.12 – Evolução do tamanho médio de partícula, em função do tempo de moagem, das fases presentes nas amostras com $x = 0,10$pág. 115
- Figura 4.13 – Evolução do tamanho médio de partícula, em função do tempo de moagem, das fases presentes nas amostras com $x = 0,25$pág. 115
- Figura 4.14 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida rica em ferro para as amostras com $x = 0,10$pág. 116
- Figura 4.15 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida pobre em ferro para as amostras com $x = 0,10$pág. 116
- Figura 4.16 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida rica em ferro para as amostras com $x = 0,25$pág.117
- Figura 4.17 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida pobre em ferro para as amostras com $x = 0,25$pág. 117
- Figura 4.18 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10$ em tempos entre 3 h e 72 h.pág. 118
- Figura 4.19 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ em tempos entre 3 h e 24 h.pág. 120
- Figura 4.20 – Área subspectral como uma função do tempo de moagem para (a) $x = 0,10$ e (b) $x = 0,25$ moídas no MMI. \square = dubleto Fe^{2+} , \circ = $\alpha\text{-Fe}$, \triangle = dubleto Fe^{3+} , $+$ = solução sólida rica em ferro (Fe_2O_3), \square = ferro nanoestruturado, \blacksquare = solução sólida rica em ferro (Fe_2O_3), \blacktriangle = dubleto Fe^{3+}pág. 121
- Figura 4.21 – Desdobramento quadrupolar como uma função do tempo de moagem para (a) $x = 0,10$ e (b) $x = 0,25$ moídas no MM. \triangle = dubleto Fe^{2+} , \square = dubleto Fe^{3+} (solução sólida pobre em ferro), \circ = dubleto Fe^{3+} (solução sólida pobre em ferro).pág. 121
- Figura 4.22 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para as amostras com $x = 0,25$ ((a) 5000X e (b) 20000X) e $x = 0,50$ ((c) 5000X e (d) 20000X) tratadas em 1000 °C em atmosfera de argônio.pág. 125
- Figura 4.23 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,10$, tratada em 500 °C e 1000 °C em atmosfera de argônio.pág. 126

Figura 4.24 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,10$, tratada em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de oxigênio.	pág. 127
Figura 4.25 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,25$, tratada em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio.	pág. 128
Figura 4.26 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,25$, tratada em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de oxigênio.	pág. 129
Figura 4.27 - Padrão de difração de raios-X, refinado pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,50$, tratada em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio.	pág. 130
Figura 4.28 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de argônio.	pág. 133
Figura 4.29 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ e $0,50$ tratadas em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de oxigênio.	pág. 134
Figura 4.30 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de argônio.	pág. 134
Figura 4.31 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de oxigênio.	pág. 135
Figura 4.32 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ e $0,50$ em diferentes velocidades de rotação.	pág. 138
Figura 4.33 - Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ em $\omega = 200, 300$ e 400 rpm	pág. 140
Figura 4.34 - Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,50$ em $\omega = 300, 400$ e 600 rpm	pág. 141
Figura 4.35 - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para (a) $x = 0,50 - 2000\text{X}$, (b) $x = 0,50 - 5000\text{X}$ e (c) $x = 0,50 - 20000\text{X}$	pág. 144
Figura 4.36 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MC com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$	pág. 147

- Figura 4.37 – Espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no MC.pág. 147
- Figura 4.38 – Espectros Mössbauer para a amostra com $x = 0,50$ submetida à moagem no MC, medidos em (a) temperatura ambiente, (b) 77 K e (c) 5 K.pág. 148
- Figura 4.39 - - Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para as amostras com $x = 0,50$ tratadas em 1000 °C em atmosfera de argônio ((a) 2000X, (b) 5000X) e (c) 20000X).pág. 151
- Figura 4.40 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,10$, tratada em 1000 °C em atmosferas de argônio e de oxigênio.pág. 152
- Figura 4.41 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,25$, tratada em 1000 °C em atmosferas de argônio e de oxigênio.pág. 153
- Figura 4.42 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,50$, tratada em 1000 °C em atmosferas de argônio e de oxigênio.pág. 153
- Figura 4.43 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10$, 0,25 e 0,50 tratadas em 500 °C numa atmosfera de argônio.pág. 154
- Figura 4.44 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10$ e 0,25 tratadas em 500 °C numa atmosfera de oxigênio.pág. 156
- Figura 4.45 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10$, 0,25 e 0,50 tratadas em 1000 °C numa atmosfera de argônio.pág. 157
- Figura 4.46 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10$, 0,25 e 0,50 tratadas em 1000 °C numa atmosfera de oxigênio.pág. 157
- Figura 4.47 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,50$ em $\omega = 100, 200$ e 300 rpm.pág. 160
- Figura 4.48 – Espectros Mössbauer obtidos para a amostra $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$, moída por 24 h no meio de moagem metálico, em (a) temperatura ambiente, (b) 220 K e (c) 6 K.pág. 162
- Figura 4.49 – Curvas de magnetização *versus* campo magnético, $M(H)$, para amostras moídas por 24 h no meio metálico.pág. 165

- Figura 4.50 – curvas de magnetização *versus* campo magnético, $M(H)$, para amostras moídas por 24 h no meio cerâmico.pág. 167
- Figura 4.51 – Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura e do campo aplicado para $x = 0,50$, moída no meio cerâmico.pág. 169
- Figura 4.52 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade recíproca ($1/\chi$), com campo aplicado de 200 Oe (*zero field cooling*) para a amostra com $x = 0,50$ moída no meio cerâmico.pág. 170

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Orientações estruturais entre os óxidos de ferro.	pág. 13
Tabela 2.2 – Propriedades magnéticas dos óxidos Fe^{3+}	pág. 21
Tabela 2.3 – Os parâmetros de rede (a e c) e os tamanhos médios de partícula (D) para as amostras com 25 mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em diferentes tempos de moagem, bem como para a amostra moída por 122 h tratada teoricamente.	pág. 55
Tabela 2.4 – Parâmetros hiperfinos: campo magnético hiperfino (B), deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), largura de linha (Γ) e áreas relativas (A) para amostra com 25 mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ em diferentes tempos de moagem, medidos em temperatura ambiente.	pág. 56
Tabela 2.5 – Métodos de síntese de materiais nanoestruturados.	pág. 61
Tabela 2.6 – Desvios do equilíbrio obtidos em diferentes técnicas de processamento de não-equilíbrio.	pág. 64
Tabela 2.7 – Capacidades típicas de alguns moinhos.	pág. 69
Tabela 2.8. Dureza dos materiais abrasivos.	pág. 73
Tabela 4.1 - As razões entre os planos atômicos medidos e os respectivos valores teóricos da hematita e do corundum.	pág. 94
Tabela 4.2 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para $0,02 \leq x \leq 0,50$	pág. 97
Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos no refinamento dos padrões de difração de raios-X dos óxidos precursores utilizados na preparação das amostras.	pág. 101
Tabela 4.4 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no MM.	pág. 105
Tabela 4.5 – Fases presentes nas amostras moídas no meio metálico em função da concentração de hematita.	pág. 109
Tabela 4.6 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,10$	pág. 113
Tabela 4.7 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para amostras com $x = 0,25$	pág. 114

Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer para as amostras $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,90}$ submetidas à moagem.....	pág. 122
Tabela 4.9 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer para as amostras $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ submetidas à moagem.....	pág. 123
Tabela 4.10 – Fases presentes nas amostras moídas no meio metálico em função do tempo de moagem.	pág. 124
Tabela 4.11 - Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,10$ moídas no MM tratadas termicamente.....	pág. 131
Tabela 4.12 - Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,25$ moídas no MM tratadas termicamente.	pág. 132
Tabela 4.13 - Resultados obtidos no refinamento do padrão de difração de raios-X para a amostra com $x = 0,50$ moída no MM tratadas termicamente em atmosfera de argônio.	pág. 132
Tabela 4.14 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras moídas no MM com $x = 0,10$, $0,25$ e $0,50$ tratadas termicamente.	pág. 136
Tabela 4.15 – Fases obtidas no tratamento térmico das amostras moídas no meio metálico.	pág. 137
Tabela 4.16 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,25$ e $0,50$ em diferentes velocidades de rotação.	pág. 139
Tabela 4.17 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras das Figuras 4.32 e 4.33.	pág. 141
Tabela 4.18 – Fases presentes nas amostras moídas no meio metálico em função da velocidade de rotação.	pág. 142
Tabela 4.19 - Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,10$, $0,25$ e $0,50$, moídas no meio cerâmico.....	pág. 146
Tabela 4.20 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer para amostras do sistema $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no meio cerâmico.	pág. 149

Tabela 4.21 – Fases presentes nas amostras em função da concentração de hematita, x, no meio cerâmico.	pág. 149
Tabela 4.22 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras moídas no MC tratadas termicamente.....	pág. 155
Tabela 4.23 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras moídas no MC com x = 0,10, 0,25 e 0,50 tratadas termicamente.	pág. 158
Tabela 4.24 – Fases obtidas no tratamento térmico das amostras no meio cerâmico.	pág. 159
Tabela 4.25 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras com x = 0,50 submetidas à diferentes velocidades de rotação.	pág. 161
Tabela 4.26 – Fases presentes nas amostras em função da velocidade de rotação no meio cerâmico.	pág. 161
Tabela 4.27 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em 220 K e 6 K, para a amostra $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$, moída por 24 h no meio de moagem metálico.....	pág. 163

Lista de Siglas

δ	- deslocamento isomérico
AFM	- antiferromagnético
BCC	- rede cúbica de corpo centrado
B_{hf}	- campo magnético hiperfino
DRX	- difração de raios-X
EM	- espectroscopia Mössbauer
ΔE_Q	- desdobramento quadrupolar
FCC	- rede cúbica de face centrada
FI	- ferrimagnético
FMF	- ferromagnético fraco
GCE	- gradiente de campo elétrico
HCP	- rede hexagonal compacta
JCPDS	- joint committee on powder diffraction standards
MC	- meio de moagem cerâmico
MET	- microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- microscopia eletrônica de varredura
MM	- meio de moagem metálico
PM	- paramagnético
REA	- razão massa de esferas – massa de amostra
RPM	- rotações por minuto
SPM	- superparamagnético
α -SSP	- solução sólida pobre em ferro
α -SSR	- solução sólida rica em ferro
T_C	- temperatura de Curie
T_M	- temperatura de Morin
T_N	- temperatura de Néel
V_B	- volume de bloqueio

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	ESTRUTURAS COMPACTAS	7
2.1.1	As estruturas FCC e HCP	7
2.1.2	Localização e densidade dos sítios intersticiais.....	9
2.2	ESTRUTURAS CRISTALINAS DE CERÂMICAS	10
2.2.1	Corundum (α -Al ₂ O ₃)	10
2.2.2	Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	11
2.2.3	Espinélios	13
2.2.4	Wüstita (Fe _{1-x} O).....	16
2.2.5	FeAlO ₃	17
2.3	PROPRIEDADES E COMPORTAMENTO DE ÓXIDOS DE FERRO DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	18
2.3.1	Efeitos das propriedades magnéticas na Espectroscopia Mössbauer	18
2.3.2	Variações do campo magnético hiperfino em óxidos de ferro cristalinos.....	22
2.3.3	Distribuições de campo magnético hiperfino	24
2.3.5	Exemplos selecionados.....	24
2.4	SOLUÇÕES SÓLIDAS	32
2.4.1	Termodinâmica das soluções sólidas.....	35
2.4.2	Soluções sólidas substitucionais.....	40
2.4.3	Soluções sólidas intersticiais	40
2.4.4	Soluções sólidas substitucionais iônicas	41
2.4.5	Mecanismos mais complexos de soluções sólidas	43
2.4.6	Considerações gerais sobre as condições para a formação de soluções sólidas.....	45
2.5	SOLUÇÕES SÓLIDAS NO SISTEMA Fe₂O₃ – Al₂O₃	48
2.6	MATERIAIS NANOESTRUTURADOS	58
2.6.1	Definição	58
2.6.2	Classificação	59
2.6.3	Propriedades	60

2.6.4	Métodos para a produção de materiais nanoestruturados.....	61
2.7	A MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	61
2.7.1	Nomenclatura	64
2.7.2	O processo da fusão mecânica.....	64
3	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	76
3.1	A PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	76
3.2	AS CARACTERIZAÇÕES	79
3.2.1	Microscopia eletrônica de transmissão.....	79
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	80
3.2.3	Difração de raios-X	81
3.2.4	Espectroscopia Mössbauer	86
3.2.5	Magnetômetro de amostra vibrante	87
3.2.6	Magnetômetro SQUID	89
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
4.1	ESTUDOS ESTRUTURAIS – MEIO DE MOAGEM METÁLICO.....	91
4.1.1	Estudo em função da concentração de hematita.....	91
4.1.2	Estudo em função do tempo de moagem.....	110
4.1.3	Tratamentos térmicos	125
4.1.4	Estudo em função da energia (velocidade de rotação)	137
4.2	ESTUDOS ESTRUTURAIS – MEIO DE MOAGEM CERÂMICO	142
4.2.1	Estudo em função da concentração de hematita.....	142
4.2.2	Tratamentos térmicos	150
4.2.3	Estudo em função da energia (velocidade de rotação)	159
4.3	ESTUDOS MAGNÉTICOS	161
5	CONCLUSÕES	171
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174
7	ANEXOS	186
7.1	ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS INTERNACIONAIS	186
7.2	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	187

Capítulo 1 – Introdução

As pesquisas em Física dos Materiais direcionam suas investigações essencialmente para se alcançar melhorias nas propriedades e no desempenho dos materiais. Melhorias significantes em propriedades mecânicas, químicas e físicas de materiais têm sido alcançadas através de condições de não-equilíbrio [1]. Estados *fora do equilíbrio* (metaestáveis) são alcançados através de alguns processos dinâmicos externos como, por exemplo, evaporação seguida de resfriamento rápido das fases líquida ou gasosa, irradiação de superfícies com íons energéticos, aplicação de pressão ou armazenamento de energia mecânica através da deformação plástica.

A técnica de moagem de alta energia tem surgido nos últimos anos como uma rota muito versátil de se produzir fases de não-equilíbrio nas mais variadas formas como materiais amorfos e nanoestruturados, nanocompósitos e soluções sólidas estendidas [2]. Esta técnica tem atraído muita atenção porque a mesma permite a preparação e o estudo de, por exemplo, soluções sólidas metal-metal, óxido-metal e óxido-óxido, que podem ser metaestavelmente estendidas até limites muito além daqueles previstos no diagrama de fases de equilíbrio [3]. Os produtos finais da moagem são geralmente de escala nanométrica e caracterizados por uma grande área superficial, grande densidade de defeitos e um aumento nas suas taxas de difusão. De fato, os materiais ativados via moagem tornam-se, na maioria dos casos, mais reativos do que aqueles ativados termoquimicamente [4]. Isto acontece devido ao aumento de energia livre na estrutura cristalina durante o processo de moagem, quando os materiais precursores são submetidos a processos de fratura, deformação e fusão [3-5]. Por esta razão, o meio de moagem (i.e., o vaso de moagem e as esferas) adquire um importante caráter no processo mecanoquímico constituindo, junto com

outras variáveis mecânicas, um conjunto crucial de parâmetros para produzir materiais com propriedades desejadas [2].

Até agora, existe uma longa lista de sistemas que foram processados via moagem de alta energia [2]. Soluções sólidas metaestáveis têm sido produzidas, por exemplo, em sistemas metálicos binários com um calor de mistura positivo, como o Fe-Cu. Em sistemas do tipo metal-óxido (Fe-Al₂O₃, por exemplo) também são encontrados muitos trabalhos, principalmente quando se estudam reações de deslocamento. Porém, trabalhos sistemáticos que envolvam a moagem de sistemas óxido-óxido não são muito encontrados na literatura.

Por outro lado, os óxidos, quando investigados individualmente, têm sido muito abordados, principalmente focalizando-se nas propriedades magnéticas, ferroelétricas e refratárias [2]. A hematita (α -Fe₂O₃), por exemplo, que possui propriedades magnéticas importantes, foi extensivamente estudada quando moída individualmente em moinhos de alta energia [6-11]. A exploração e o entendimento das modificações magnéticas e elétricas, associadas com a evolução estrutural na hematita moída, tem sido a força motora em muitos estudos conduzidos nos últimos anos [8-11].

A estrutura cristalina da hematita é isomorfa à alumina (α -Al₂O₃ = corundum), com uma estrutura hexagonal compacta (HCP) e os cátions Fe³⁺ localizados nos sítios octaédricos. A hematita é um material magnético complexo, sendo antiferromagnético (AFM) em baixas temperaturas e passando por uma transição para um estado ferromagnético fraco (FMF) acima da chamada transição de Morin ($T_M \cong 260$ K), por causa de um *spin canting* [12]. O comportamento magnético da hematita é muito sensível a tensões, campos externos e, especialmente, a impurezas ou átomos estranhos [13].

Desta forma, alguns pesquisadores têm investigado os produtos da hematita moída com diferentes metais e óxidos [14]. Devido a abundância da hematita em solos e sedimentos e, sendo o alumínio o seu substituínte mais comum, um grande número de pesquisas foram realizadas no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, o grande interesse tecnológico e acadêmico destes compósitos é devido ao seu potencial de aplicações, principalmente em eletrônica, metalurgia e catálise [10, 15].

Na área tecnológica, este sistema é aplicado, por exemplo, como catalisador para a redução de NO_x em gases de chaminés e para a oxidação de CO e C_2H_4 em gases de escapamentos automotivos. Além disso, este sistema possui propriedades magnéticas e ferroelétricas que interessam à indústria eletrônica e propriedades refratárias que interessam à indústria de cerâmicas. Além de todas estas propriedades, as soluções sólidas no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparadas por métodos convencionais, apresentam um limite de solubilidade de $\sim 10\%$ em ambas as extremidades. Isto o torna excelente candidato para a investigação de soluções sólidas estendidas e de propriedades físico-químicas correlatas.

Surpreendentemente, visto o grande interesse tecnológico e acadêmico do sistema hematita-alumina, até onde conhecemos, nenhum trabalho considerando um estudo sistemático do mesmo, preparado via moagem de alta energia, foi apresentado na literatura.

A influência da substituição de íons de alumínio na hematita ou em outros óxidos de ferro já foi largamente estudada [16, 17]. Entretanto, as amostras caracterizadas foram preparadas, como já foi dito, por métodos convencionais. Portanto, isto abre a possibilidade de se aplicar rotas de preparação inovadoras, procurando-se por materiais com propriedades originais e otimizadas.

Independentemente do sistema estudado, um grande número de técnicas tem sido empregadas no estudo destas propriedades tais como a difração de raios-X (DRX),

magnetização, espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe (EM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), que fornecem informações estruturais e propriedades magnéticas macroscópicas [2].

Atualmente, quando pensamos em estudos estruturais detalhados, temos como ferramenta imprescindível o refinamento estrutural de difratogramas de raios-X através do método de Rietveld. O método consiste basicamente em ajustar uma curva teórica ao difratograma experimental, por minimização das diferenças quadráticas, de modo que o procedimento de ajuste resulte no refinamento dos parâmetros inicialmente utilizados. Destaca-se como ferramenta do refinamento, devido ao seu extenso uso na literatura, o programa FULLPROF [18] o qual, além de ser de fácil utilização, é continuamente atualizado e totalmente livre.

Ordinariamente, sondagens microscópicas das amostras (principalmente espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de transmissão) fornecem uma metodologia analítica mais vantajosa. Isto porque as propriedades dos materiais moídos são fortemente afetados por composições locais, defeitos, tensões e distâncias interatômicas médias. As mudanças induzidas mecanicamente certamente influenciam as ligações químicas e, conseqüentemente, os campos magnéticos e elétricos ao redor dos átomos. A espectroscopia Mössbauer, que é altamente susceptível aos campos hiperfinos no núcleo sonda, torna-se uma ferramenta poderosa no estudo dos materiais moídos, desde que o material contenha uma sonda Mössbauer. De fato, devido à sua alta resolução em energia e ao seu caráter de detecção de tempos de relaxação muito pequenos, ela fornece informações relevantes com relação à identificação de fases que contém baixos níveis de ferro, por exemplo, sendo muito mais sensível para a sua identificação do que a maioria das técnicas de caracterização estrutural. Além disso, ela permite a observação de transições de fase

magnéticas através da evolução do campo magnético hiperfino (B_{hf}). Ainda, a EM também permite o estudo de propriedades estruturais e eletrônicas através de outros parâmetros hiperfinos. Especificamente, o deslocamento isomérico (δ) fornece uma medida direta da densidade eletrônica nuclear, levando a informações importantes sobre o estado de valência do íon de ferro, enquanto que o desdobramento quadrupolar (ΔE_Q) permite o estudo de propriedades de ligação, problemas estruturais eletrônicos e moleculares e possíveis estados distorcidos da rede cristalina, que são muito comuns nos produtos da moagem. Isto explica porque compostos moídos que contém ferro podem convenientemente ser caracterizados através da espectroscopia Mössbauer.

Neste contexto, a proposta desta tese é analisar as reações e as possíveis transformações de fases induzidas pela moagem de alta energia no sistema hematita-alumina, com ênfase nas transições estruturais e magnéticas. Para isso, foram preparadas séries de amostras variando-se as condições de moagem: concentração das amostras, tempo de moagem, energia da moagem (velocidade de rotação) e meio de moagem. Além disso, foram realizadas séries de tratamentos térmicos em atmosferas de argônio e de oxigênio.

No Capítulo 2 apresentamos uma revisão da literatura que inclui a descrição das estruturas HCP e FCC (muito comuns em compostos cerâmicos), propriedades estruturais cristalinas de cerâmicas como a hematita, a alumina e as possíveis fases que podem ser formadas no sistema Fe-Al-O. Além disso, apresentamos uma seção onde são revisadas propriedades de óxidos de ferro determinadas via espectroscopia Mössbauer. Também são discutidos aspectos importantes com relação às soluções sólidas e, em particular, mostramos um breve relato de alguns trabalhos que prepararam soluções sólidas do sistema hematita-alumina com diferentes técnicas. Por fim, uma seção que descreve a técnica de

moagem de alta energia e outra que define a sua relação com sistemas nanoestruturados fecham este capítulo.

O Capítulo 3 apresenta uma listagem de todas as amostras que constituem este trabalho, além da descrição dos métodos de preparação e de caracterização utilizados.

O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos nas caracterizações, bem como as respectivas discussões e considerações com relação aos mesmos. Este capítulo é dividido em duas partes: as caracterizações estruturais e as caracterizações magnéticas.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões relacionadas a todo o trabalho desenvolvido nesta tese.

No Capítulo 7, na forma de anexos, estão as publicações em revistas internacionais e a lista dos trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais, referentes a esta tese.

Capítulo 2 – Fundamentação Teórica e Revisão

Bibliográfica

2.1 - Estruturas Compactas

A maioria dos compostos cerâmicos cristaliza em estruturas baseadas no empacotamento, de pelo menos, um dos constituintes atômicos. Através de duas estruturas compactas simples – cúbica de face centrada (FCC) e hexagonal (HCP) – muitos cristais iônicos podem ser derivados pela substituição de átomos em interstícios disponíveis, isto é, os “vazios” geométrica e regularmente dispostos entre os átomos. Geralmente, é o íon maior (na maioria das vezes o ânion) que forma a estrutura compacta, com o íon ou íons menores ocupando os interstícios. Sabe-se que o ânion mais importante para as cerâmicas é o oxigênio, isto porque a maioria das cerâmicas são óxidos. Porém, este ânion pode ser igualmente um íon halogênio (F, Cl, Br, I), bem como, por exemplo, os interstícios podem ser ocupados por hidrogênio ou enxofre. No caso de cátions de número atômico grande como zircônio e urânio, por exemplo, os cátions podem ser maiores que o oxigênio e a melhor estrutura é vista como um arranjo compacto de cátions, com o oxigênio inserido nos interstícios.

2.1.1 - As estruturas FCC e HCP

Começaremos examinando as características das estruturas compactas FCC e HCP, ambas consistindo de um empilhamento seqüencial de camadas planares de átomos empacotados.

A Figura 2.1 mostra um dos planos compactos usados para formar uma estrutura FCC compacta ou HCP. Vamos assumi-los como sendo planos de oxigênio em um cristal de um óxido metálico.

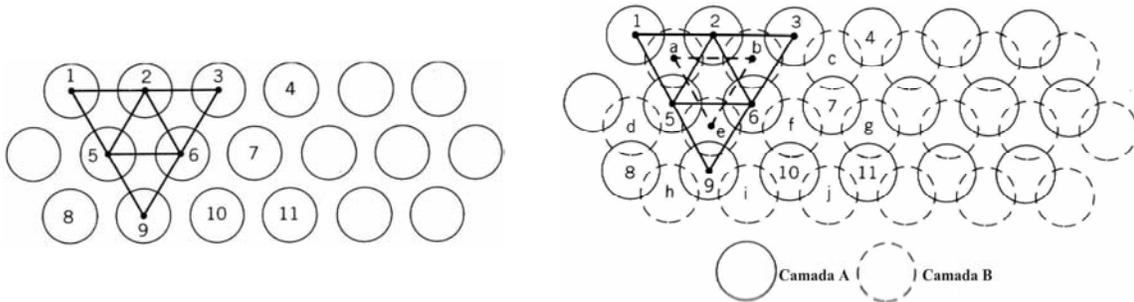


Figura 2.1 – Camada hexagonal compacta de átomos. **Figura 2.2** – Duas camadas compactas de átomos

Arbitrariamente chamaremos esta figura de camada “A”, definindo todas as posições que estão diretamente acima dos centros dos átomos de oxigênio como posições “A”, quer elas estejam ocupadas ou não.

Chegamos às estruturas compactas FCC e HCP através do empilhamento por camadas em cima desta primeira camada, no mais denso arranjo de empacotamento possível. O espaçamento dos átomos na próxima camada compacta “B” exige que cada arranjo triangular de átomos na camada A esteja ocupado. Tais posições são definidas pelos átomos 1, 2, 5 e 2, 3, 6 na Figura 2.1. A Figura 2.2 mostra como esta camada B de átomos de oxigênio empacotados são posicionados com relação à camada A. As duas são idênticas, a menos de um deslocamento lateral.

A estrutura FCC compacta é formada quando uma terceira camada é empilhada com os seus átomos incluídos sobre os arranjos triangulares de átomos na camada B (Figura 2.3). Quando estas posições não se acoplam diretamente sobre os átomos em ambas camadas A e B, denotamos esta camada como camada “C” (mostrada como hachurada). A estrutura FCC se repete quando uma quarta camada é adicionada sobre a C, com os seus

átomos diretamente sobre aqueles da camada A. A partir daí, a seqüência de empilhamento FCC (ABCA) é repetida indefinidamente para formar a estrutura: ABCABCABC....

A estrutura HCP é formada pelo empilhamento de outra camada A, diretamente acima da camada A-B mostrada na Figura 2.2. A Figura 2.4 mostra este arranjo, onde a segunda camada A está, agora, diretamente acima da primeira. A seqüência de empilhamento que se repete indefinidamente é ABABABAB..., que é mostrada na Figura 2.5.

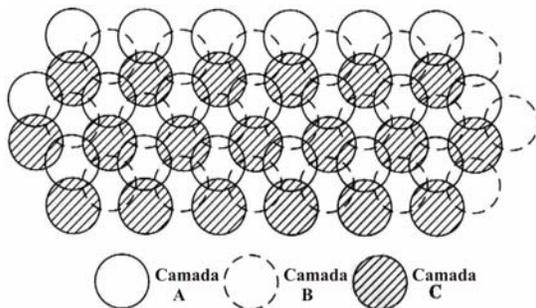


Figura 2.3 – Empacotamento da estrutura FCC.

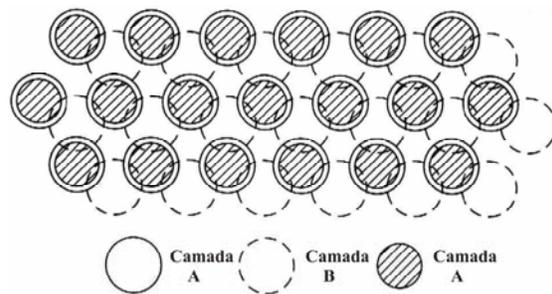


Figura 2.4 – Empacotamento da estrutura HCP.

2.1.2 - Localização e Densidade dos Sítios intersticiais

Sítios entre camadas compactas. Existem dois tipos principais de sítios intersticiais, *tetraedral* e *octaedral*, entre camadas de íons empacotados. Estas são as localizações mais

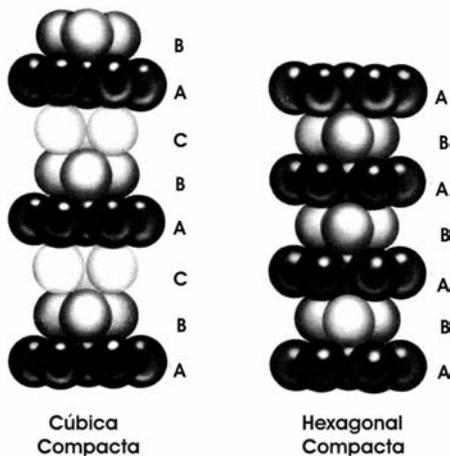


Figura 2.5 – Estruturas FCC e HCP vistas paralelamente às camadas compactas.

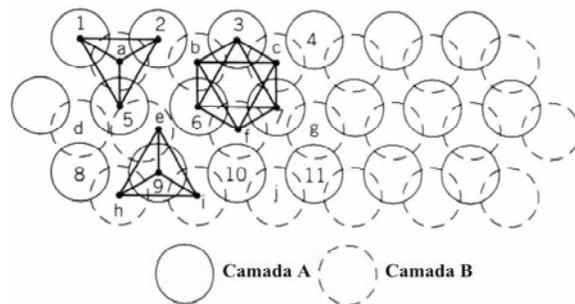


Figura 2.6 – Interstícios octaedral (3-6-7-b-c-f) e tetraedral (1-2-5-a e e-h-i-9) entre duas camadas compactas de átomos.

comuns para os cátions nas estruturas cerâmicas. Cada sítio é definido por um *poliedro de coordenação* local, formado entre quaisquer duas camadas compactas adjacentes e que não dependem da configuração da terceira camada. Portanto, a configuração de vizinhos-próximos dos átomos de oxigênio ao redor de cátions octaédrais ou tetraédrais é independente, quer a estrutura básica seja derivada da estrutura FCC ou quer seja da HCP. Deste fato deduzimos diretamente que *as redes FCC e HCP possuem a mesma densidade de sítios tetraédrais e octaédrais*. A localização dos sítios intersticiais entre as camadas A e B está ilustrada na Figura 2.6.

2.2 - Estruturas cristalinas de cerâmicas

A maioria das estruturas cristalinas cerâmicas é baseada nas redes FCC e hexagonal empacotando um tipo de íon, com outro(s) íon(s) ocupando um grupo de sítios intersticiais. Discutiremos nesta sessão algumas das estruturas mais importantes para o nosso estudo.

2.2.1 – Corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

A estrutura corundum é associada ao composto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, óxido de alumínio também conhecido como α -alumina (existem outros polimorfismos) ou safira. Esta última comumente é atribuída à forma monocristalina que é a base do rubi, das safiras azuis e safiras estrela. Outros compostos com estrutura corundum incluem o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e o $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (crômia). Baseado na estequiometria 2:3 (cátion:ânion) destes compostos, os cátions que possuem coordenação octaedral devem preencher dois terços dos sítios disponíveis. Estes sítios octaédrais formam um arranjo hexagonal com o mesmo espaçamento das camadas de oxigênio.

Os octaedros do corundum compartilham faces e dois em cada três são ocupados (Figura 2.7), com a repulsão coulombiana entre os íons Al^{3+} os levando-os a se mover ligeiramente em direção aos sítios octaedrais adjacentes não ocupados. Como resultado, no corundum real os cátions formam uma camada ligeiramente dobrada no plano basal em relação as estruturas ideais. Os íons de oxigênio também mudam ligeiramente as posições do empacotamento hexagonal quando isso ocorre.

A célula unitária hexagonal possui $a = 4,758 \text{ \AA}$ e $c = 12,99 \text{ \AA}$ e o grupo espacial é o $R\text{-}3c$. Existem seis fórmulas unitárias por célula unitária.

2.2.2 – Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita (do Grego: haima = sangue) é isoestrutural com o corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). A estrutura da hematita pode ser descrita como consistindo de arranjos HCP dos íons de oxigênio empilhados ao longo da direção $[001]$, ou seja, os planos de íons são paralelos ao plano (001) (Figura 2.8(a)). Dois terços dos sítios octaedrais estão ocupados por íons Fe^{3+}

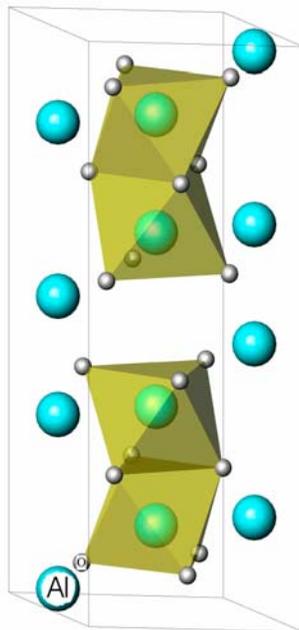


Figura 2.7 – Compartilhamento de faces na estrutura hexagonal do corundum.

Que são arranjados regularmente com dois sítios preenchidos seguidos por um sítio vacante na direção [001] formando anéis sêxtuplos (Figura 2.8(b)).

O arranjo de cátions produz pares de octaedros $\text{Fe}(\text{O})_6$. Cada octaedro compartilha seus vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente (Figura 2.8(c)). O compartilhamento de faces ocorre ao longo do eixo c . As distâncias O-O ao longo de uma face compartilhada de um octaedro são menores

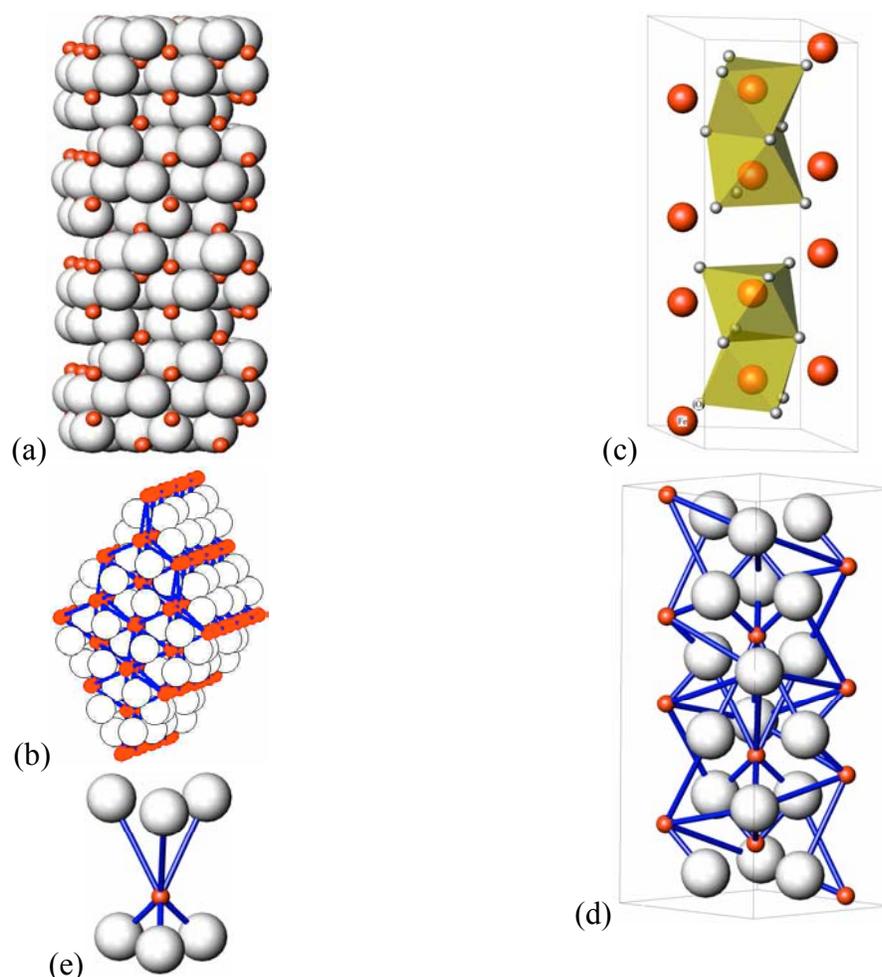


Figura 2.8 – Estrutura da hematita. a) empacotamento hexagonal dos oxigênios com os cátions distribuídos nos interstícios octaedrais. b) Vista da base da célula unitária mostrando a distribuição dos íons de ferro em uma camada de oxigênio e o arranjo hexagonal do octaedro. c) Arranjo dos octaedros. d) Célula unitária, modelo de esferas rígidas. e) Tripletos $\text{O}_3\text{-Fe-O}_3$.

(0,2669 nm) do que as distâncias entre vértices não compartilhados (0,3035 nm) e, portanto o octaedro é trigonalmente distorcido (Figura 2.8(d)). O arranjo do oxigênio e do ferro ao redor de uma face compartilhada é descrito na Figura 2.8(e).; esta estrutura do tipo tripleto Fe-O₃-Fe influencia as propriedades magnéticas do óxido.

A célula unitária é hexagonal com $a = 5,0355 \text{ \AA}$ e $c = 13,7471 \text{ \AA}$ e o grupo espacial é o $R\text{-}3c$. Existem seis fórmulas unitárias por célula unitária.

Existem relacionamentos estruturais entre certos planos na estrutura da hematita e planos em outros óxidos de ferro como a magnetita e a goethita (Tabela 2.1). Existe, por exemplo, um relacionamento entre o plano (111) da magnetita e o plano (001) da hematita, com isso pode-se observar algumas vezes nucleação e crescimento de magnetita no plano (001) da hematita.

Tabela 2.1 – Orientações estruturais entre os óxidos de ferro.

Par de óxidos		Plano cristalino			Direção cristalina	
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	(001)	(040)	(002)	[001]	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(003)	(110)	(300)	[100]	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(001)			[100]	
Magnetita	Fe_3O_4	(111)			[110]	
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	(100)			[001]	[051]
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(001)			[110]	[111]

2.2.3 - Espinélios

A estrutura do tipo espinélio é baseada numa subrede de oxigênio FCC na qual uma fração dos sítios octaedrais e tetraedrais é preenchida. Compostos com estequiometria AB₂O₄ na qual os cátions A e B são, geralmente, divalentes e trivalentes (AO.B₂O₃), respectivamente, costumam formar espinélios. A célula unitária dos espinélios contém oito subcélulas de oxigênio FCC, em um arranjo cúbico. Metade dos sítios octaedrais e um

oitavo dos sítios tetraedrais são preenchidos. Em um espinélio *normal*, como o MgAl_2O_4 (o espinélio mineral), os cátions B^{3+} ocupam metade dos sítios octaedrais e os cátions A^{2+} ocupam um oitavo dos sítios tetraedrais. A Figura 2.9 mostra uma descrição tridimensional. Um espinélio *inverso* $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ possui uma ocupação ligeiramente diferente, em que metade dos cátions B^{3+} ocupam os um oitavo de sítios tetraedrais preenchidos e os íons A^{2+} e a outra metade dos íons B^{3+} ocupam posições octaedrais. Os sítios ocupados permanecem como aqueles mostrados na Figura 2.9, mas os cátions são trocados. Na realidade, muitos espinélios, quer eles sejam normais ou inversos, são desordenados em algum grau através de trocas entre os cátions A^{2+} e B^{3+} . Eles podem ser pensados como uma solução sólida entre um membro ideal (normal ou inverso) e um espinélio desordenado em que a ocupação de sítio é completamente aleatória. Os espinélios tem a sua importância comercial porque incluem as ferritas magnéticas moles, usadas em um largo intervalo de aplicações tais como indutores, núcleos de transformadores e cabeças leitoras/escritoras para gravação magnética.

Magnetita (Fe_3O_4)

A estrutura da magnetita é aquela de um espinélio inverso [19]. A magnetita possui uma célula unitária FCC, baseada em 32 íons O^{2-} , que formam empacotamentos cúbicos regulares ao longo de [111]. O comprimento da aresta da célula unitária é $a = 8,375 \text{ \AA}$ e o grupo espacial é o $Fd-3m$ [20]. Existem oito fórmulas unitárias por célula unitária.

A magnetita difere de outros óxidos de ferro porque ela contém ambos os íons de ferro, divalente e trivalente. Sua fórmula é escrita como $\text{A}[\text{BA}]\text{O}_4$ onde $\text{A} = \text{Fe}^{3+}$, $\text{B} = \text{Fe}^{2+}$ e os colchetes representam os sítios octaedrais. Oito sítios tetraedrais são distribuídos entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , ou seja, os íons trivalentes ocupam os sítios tetraedral e octaedral. A estrutura

consiste de camadas octaedrais e tetraedral/octaedral mixtas empilhadas ao longo de [111].

A magnetita é frequentemente não estequiométrica com deficiências na subrede dos cátions Fe^{3+} . Na magnetita estequiométrica $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0,5$. Os ferros divalentes podem ser parcialmente ou totalmente substituídos por outros íons divalentes.

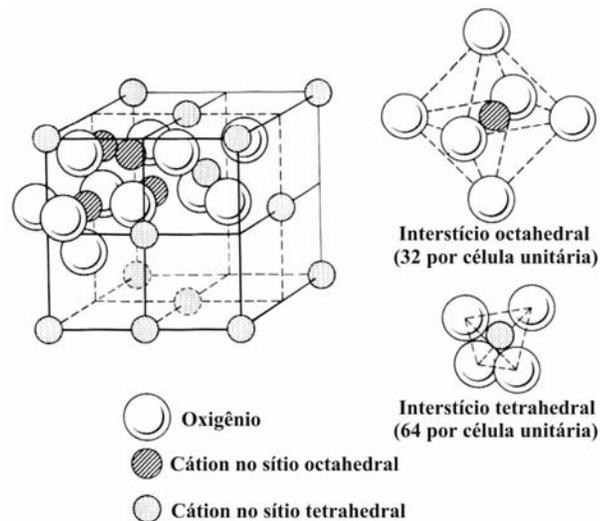


Figura 2.9 – Camadas atômicas paralelas ao plano (001) no espinélio.

Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita possui uma estrutura similar àquela da magnetita. Ela difere da magnetita pelo fato de todos ou a maioria dos íons de ferro estarem no estado trivalente. Vacâncias de cátions compensam a oxidação do ferro divalente.

A maghemita possui uma célula unitária cúbica com $a = 8,3474 \text{ \AA}$ e grupo espacial $P4_33z$ [21], o valor de a pode estar no intervalo de $8,338$ até $8,389 \text{ \AA}$, provavelmente como um resultado da existência de uma solução sólida contínua entre magnetita e maghemita. Cada célula unitária contém 32 íons O^{2-} , $21 \frac{1}{3}$ íons Fe^{3+} e $2 \frac{2}{3}$ vacâncias. Os cátions são distribuídos aleatoriamente através de 8 sítios tetraedrais e 16 sítios octaedrais,

considerando as vacâncias (que também são distribuídas aleatoriamente) confinadas nos sítios octaédrais [22].

Hercinita ($FeAl_2O_4$)

A hercinita é um óxido misto com uma estrutura espinélio normal, onde um oitavo dos sítios tetraedrais são ocupados por cátions Fe^{2+} e metade dos sítios octaédrais são ocupados por cátions Al^{3+} . Além disso, como resultado do processo de formação [23], a hercinita pode também contér cátions Fe^{3+} em posições octaédrais. Este espinélio de alumínio possui uma célula unitária cúbica com $a = 8,22939 \text{ \AA}$ e grupo espacial $Fd-3mz$ [24].

2.2.4 - Wüstita ($Fe_{1-x}O$)

Apesar deste composto possuir a fórmula nominal FeO , o material estequiométrico não existe como uma fase estável em baixas pressões ou em pressões que excedem a 10 MPa. A não-estequiometria é acomodada pela oxidação de uma proporção dos íons do metal e pela criação de vacâncias de cátions [25].

Uma fase cátion-deficiente estável escrita como $Fe_{1-x}O$ (com $1-x$ no intervalo de 0,83 até 0,95) existe em uma pressão de 0,1 MPa e temperaturas maiores que $567 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta fase se dissocia em Fe metálico e Fe_3O_4 quando resfriada devagar a temperaturas menores que $567 \text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura, as curvas de equilíbrio $Fe/Fe_{1-x}O$ e $Fe_{1-x}O/Fe_3O_4$ interceptam-se. Se, entretanto, $Fe_{1-x}O$ é rapidamente resfriada da região de equilíbrio, a forma não-estequiométrica pode ser obtida como uma fase metaestável em temperatura ambiente [26].

O FeO possui uma estrutura NaCl defectiva (Figura 2.10). Ela pode ser considerada como duas estruturas FCC interpenetrantes de Fe^{2+} e O^{2-} . A célula unitária cúbica contém quatro fórmulas unitárias e, dependendo da quantidade de vacâncias, a varia de 4,28 até 4,31 Å e o grupo espacial é o $Fm-3m$.

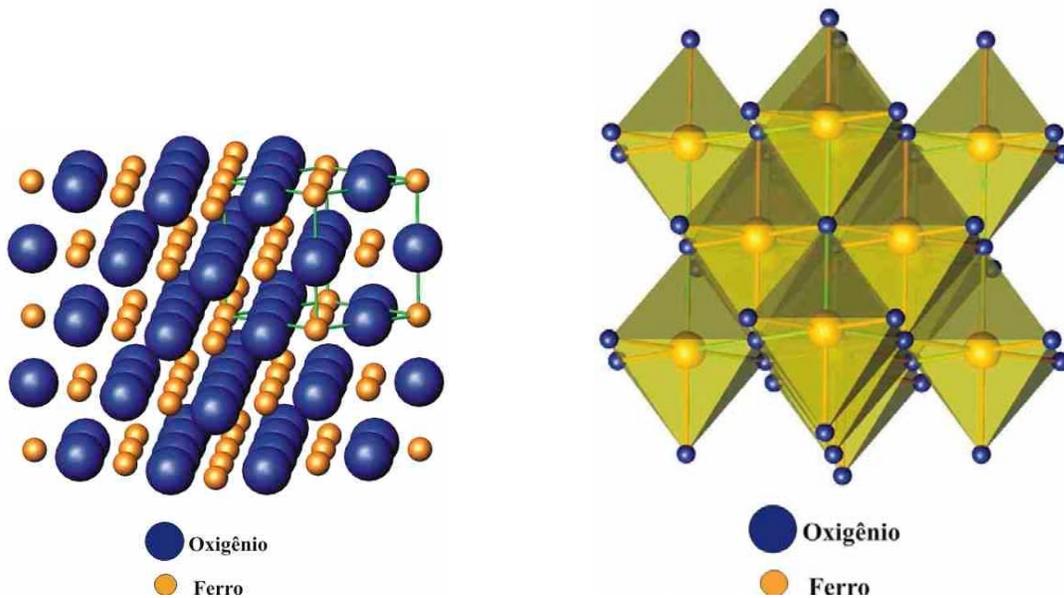


Figura 2.10 – Estrutura da wüstita.

2.2.5 - FeAlO_3

A fase FeAlO_3 apresenta uma simetria ortorrômbica (grupo espacial $\text{Pna}2_1$) com uma combinação dupla de empacotamentos hexagonal e cúbico dos íons oxigênio [27] (Figura 2.11). Nesta fase, existem quatro sítios catiônicos diferentes chamados de Fe_1 , Fe_2 (predominantemente ocupados por ferro) e Al_1 , Al_2 (predominantemente ocupados por alumínio) [27]. O arranjo dos átomos de oxigênio em torno de Al_1 forma um tetraedro regular. Os outros sítios possuem um arranjo octaédrico distorcido, especialmente irregular para Fe_1 e Fe_2 . Além disso, a fase FeAlO_3 é um material ferroelétrico extremamente atrativo, que apresenta piezoelectricidade, ferrimagnetismo e efeitos magnetoelétricos em baixas temperaturas [28, 29].

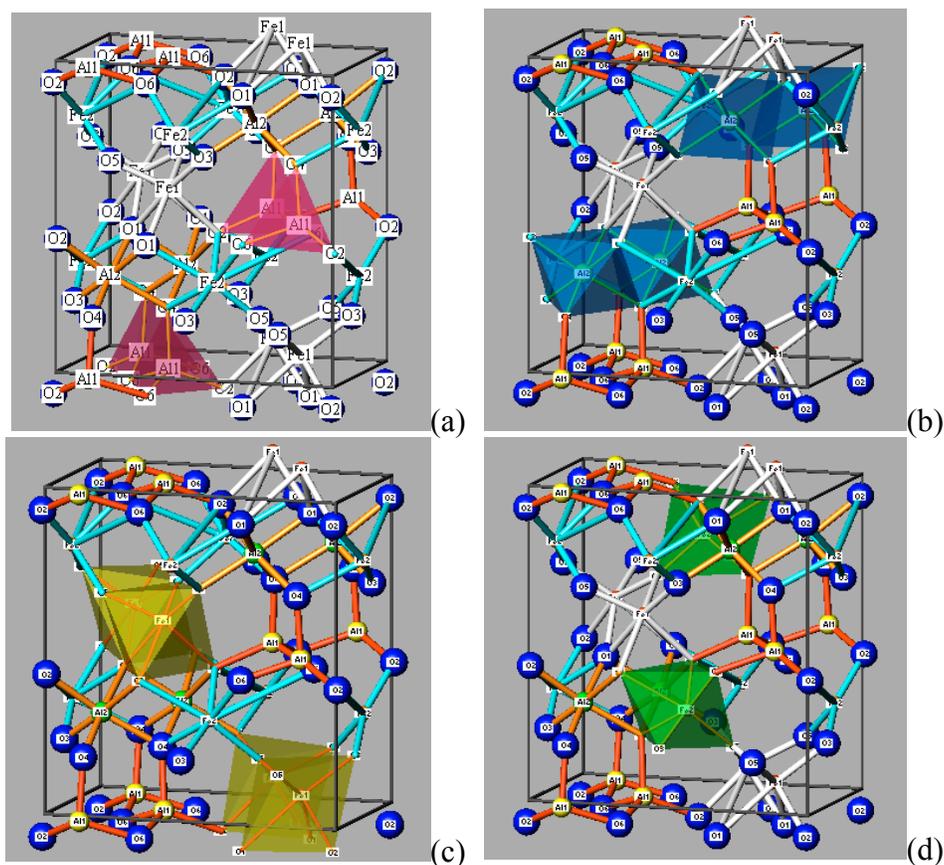


Figura 2.11 – Estrutura cristalográfica do FeAlO₃, com os respectivos sítios: (a) Al₁, (b) Al₂, (c) Fe₁ e (d) Fe₂.

2.3 - Propriedades e comportamento de óxidos de ferro determinadas por Espectroscopia Mössbauer

2.3.1 - Efeitos das propriedades magnéticas na Espectroscopia Mössbauer

A temperatura de Néel e o campo magnético hiperfino

O campo magnético hiperfino no óxidos Fe³⁺ origina-se principalmente de uma polarização de elétrons-*s* internos através de elétrons-3*d* do próprio átomo. Outras contribuições menores provêm de uma polarização de elétrons-*s* através de elétrons-3*d* de íons Fe³⁺ vizinhos que são “super-transferidos” via ligantes intermediários, dos momentos

magnéticos orbitais dos elétrons- $3d$, e dos momentos dipolares de spin dos elétrons- $3d$. Por causa da distribuição de cargas cubicamente simétrica dos elétrons- $3d$, as duas últimas contribuições citadas podem, geralmente, ser desprezadas.

Acima da temperatura de Néel, flutuações térmicas dos momentos magnéticos individuais evitam o alinhamento dos momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} da vizinhança. Portanto, os óxidos são paramagnéticos e seus respectivos espectros Mössbauer consistem de um dubleto ou, no caso de uma vizinhança com simetria cúbica ao redor dos núcleos de Ferro, um singleto. O tempo de escala no qual o núcleo pode sentir e reagir a mudanças em seu ambiente é o tempo de precessão de Larmor, que é de aproximadamente 10^{-8} s para o ^{57}Fe .

Quando a temperatura é reduzida, as flutuações térmicas também diminuem. Eventualmente, interações entre os momentos magnéticos de íons Fe^{3+} vizinhos através de “super-troca” via ligantes intermediários resultam em alinhamento de seus *spins*, ou seja, em ordem magnética. Um alinhamento paralelo dos momentos de átomos de Fe vizinhos leva ao ferromagnetismo. Um alinhamento antiparalelo de momentos magnéticos iguais resulta em antiferromagnetismo (que é o caso mais comum para os óxidos de Fe); e, um alinhamento antiparalelo de momentos não-iguais resulta em ferrimagnetismo. A temperatura de transição do estado paramagnético para o estado magneticamente ordenado para substâncias antiferromagnéticas é chamada de temperatura de Néel, T_N ; para substâncias ferromagnéticas é chamada de temperatura de Curie, T_C . A Tabela 2-2 mostra as temperaturas de ordenamento magnético e os campos hiperfinos para os óxidos de Fe trivalentes.

Abaixo da temperatura de ordenamento, o campo magnético hiperfino cresce rapidamente com o decréscimo da temperatura, geralmente aproximando-se de uma curva

de Brillouin [30] (Figura 2.12). O campo magnético hiperfino (máximo) que uma substância pode alcançar em 0 K é chamado de campo magnético hiperfino de saturação. O quanto próximo um campo hiperfino está do campo de saturação é determinado pela temperatura reduzida, T/T_N . Tanto a temperatura de Néel quanto o campo magnético hiperfino de saturação de uma substância *bulk* podem ser determinados através do ajuste de uma curva de Brillouin em dados de B_{hf} versus temperatura.

Comportamento não-ideal: relaxação superparamagnética e fenômenos relacionados

Devido a anisotropia cristalina, a magnetização tende a tomar certas direções “fáceis” em uma substância magneticamente ordenada. Uma energia KV , onde K é uma constante de anisotropia magnética e V é o volume da partícula, é necessária para mudar estas direções. Quanto menor o tamanho da partícula, mais facilmente ocorre uma mudança de direção. Excitações térmicas, por outro lado, fornecem à magnetização uma tendência inerente de mudar sua direção. A energia destas excitações é escrita como kT , onde k é constante de Boltzmann e T é a temperatura. A dependência destas flutuações da magnetização com a temperatura é observada através do tempo de relaxação de *spin*, τ , ou seja [31]

$$\tau \propto \exp(KV/kT).$$

Se a frequência destas flutuações se aproxima do tempo de precessão nuclear, o campo magnético nuclear começa a diminuir e, conseqüentemente, apresenta uma redução no campo hiperfino (relaxação superparamagnética). O início desta relaxação varia com material estudado, mas geralmente começa com tamanhos de partícula de aproximadamente 50 nm. Com a diminuição do tamanho das partículas, as flutuações dos *spins* começam a

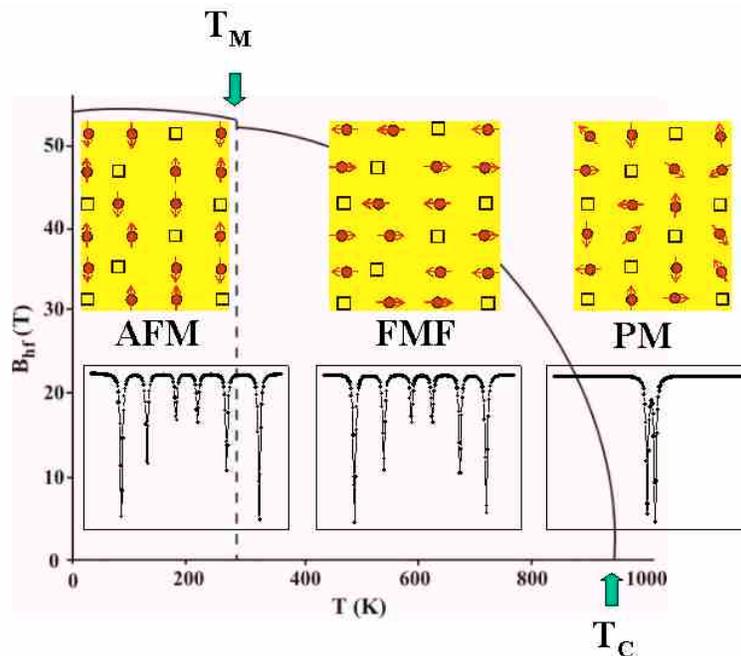


Figura 2.12 – Dependência com a temperatura das propriedades magnéticas da hematita. T_C = temperatura de Curie, T_M = temperatura de Morin, PM = região paramagnética, FMF = região ferromagnética fraca, AFM = região antiferromagnética. Os espectros Mössbauer simulados são mostrados no intervalo de velocidades ± 10 mm/s.

ser cada vez mais rápidas até o núcleo não sentir nenhum campo magnético e apresentar um espectro Mössbauer característico de um estado paramagnético.

Tabela 2.2 – Propriedades magnéticas dos óxidos Fe^{3+} .

Óxido	Ordem Magnética ^a	Fórmula	T_N ou T_C	Campo Magnético Hiperfino em		
				295 K	77 K	4,2 K
hematita	FMF	α - Fe_2O_3	955 K	51,8 T	53,5 T ^b	53,3 T ^b
	AFM				54,2 T	54,2 T
maghemita	FI	γ - Fe_2O_3	c	50,0 T	52,6 T	52,6 T
goethita	AFM	α - $FeOOH$	393 K	38,2 T	50,0 T	50,6 T
lepidocrocita	AFM	γ - $FeOOH$	77 K			46,0 T

^a FMF: ferromagnética fraca; AFM: antiferromagnética; FI: ferrimagnética.

^b Acima da transição de Morin (fase ferromagnética fraca).

^c Valores publicados variam entre 743 e 985 K.

Contudo, mesmo em temperaturas onde a relaxação superparamagnética não é muito importante ($KV \gg kT$), os espectros Mössbauer indicam que os campos magnéticos hiperfinos dos óxidos de Fe^{3+} são menores em microcristais do que nas correspondentes

substâncias “*bulk*”. Esta diminuição pode ser causada por flutuações da magnetização em torno da direção de fácil magnetização (“excitações magnéticas coletivas” [32]) ou por efeitos interpartícula (“superferromagnetismo” [33]).

2.3.2 - Variações do campo magnético hiperfino em óxidos de ferro cristalinos

Influência da substituição com Al

A substituição do Fe^{3+} por alumínio na hematita e na goethita é bem documentada. A extensão desta substituição pode ser grande, alcançando 15 at.% em hematitas sintéticas e 33 at.% na goethita [34]. Devido à diferença entre os raios iônicos do Fe^{3+} (0,064 nm) e do Al^{3+} (0,051 nm), tais substituições produzem diferentes parâmetros de rede, detectáveis através da difração de raios-X (DRX), desde que os óxidos estejam em concentrações suficientemente grandes. Em concentrações abaixo de aproximadamente 10%, entretanto, a detecção destes óxidos através da DRX torna-se muito difícil. Neste contexto, a espectroscopia Mössbauer é a técnica mais apropriada.

O Fe^{3+} e o Al^{3+} também diferem consideravelmente em suas propriedades magnéticas. O Fe^{3+} é paramagnético, com cinco elétrons *3d* não-pareados no estado *high-spin*; enquanto que o Al^{3+} é diamagnético, com uma estrutura eletrônica correspondente àquela do Ne. Portanto, a substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} em um óxido de ferro enfraquece as interações Fe^{3+} - Fe^{3+} , e também diminui a temperatura de Néel (por exemplo, de 393 K para 288 K para uma substituição de 21% de alumínio na goethita). Ainda, a substituição de alumínio reduz o campo hiperfino supertransferido e, portanto, o campo hiperfino de

saturação (por exemplo, 0,029 T e 0,042 T por percentagem de substituição de alumínio na hematita e na goethita antiferromagnéticas, respectivamente [35, 36]).

Desde que B_i cresce com o decréscimo de T abaixo de T_N , os valores de B_i para óxidos de ferro substituídos com alumínio poderão ser sempre menores que o seu correspondente sem substituição de Al à mesma temperatura. Isto torna-se menos nítido com o decréscimo da temperatura, i.e., como os campos hiperfinos de saturação abordados. Aqui diferenças nos próprios campos hiperfinos de saturação tornam-se mais aparentes.

Influência da Cristalinidade

O grau de cristalinidade de um material pode ser avaliado através da relaxação superparamagnética. Em temperaturas muito baixas (por exemplo, 4,2 K), onde a relaxação superparamagnética e efeitos relacionados podem estar ausentes, os espectros Mössbauer indicam que óxidos de ferro mal cristalizados possuem campos magnéticos hiperfinos menores do que amostras com maior cristalinidade. Estas reduções no campo magnético interno, portanto, são devidas somente a campos hiperfinos de saturação menores, que Murad e Schwertmann [36] atribuíram a supertransferências reduzidas dos campos hiperfinos em defeitos ou pequenos cristais. Vacâncias e ou superfícies de cristais podem reduzir o campo hiperfino supertransferido, como acontece quando se substitui íons diamagnéticos por Fe^{3+} . A extensão de tais reduções no campo hiperfino em materiais pouco cristalinos, porém quimicamente puros, pode ser relacionada com a cristalinidade como manifestado, por exemplo, pelo alargamento das linhas de DRX ou pela área superficial.

2.3.3 – Distribuições de Campo Magnético Hiperfino

Em uma amostra magneticamente ordenada, a presença de Fe^{3+} em um único sítio atômico distinto resulta no desenvolvimento de um único campo magnético hiperfino distinto. Se existe somente um único ângulo bem definido entre a magnetização e o gradiente de campo elétrico (GCE), o espectro Mössbauer de tal amostra deve consistir de um sexteto com linhas Lorentzianas finas (i.e., larguras à meia altura menores ou em torno de 0,3 mm/s). Geralmente, a existência de sextetos múltiplos é o resultado de mais de um sítio ressonante de ferro na amostra.

Uma diminuição na cristalinidade leva a um aumento nas distorções dos arranjos de átomos idealmente equivalentes. Consequentemente, substâncias policristalinas podem apresentar um intervalo de cristalinidades que causam variações nos arranjos atômicos.

Uma consequência destas variações é o aparecimento de campos magnéticos hiperfinos localmente diferentes. A soma destes campos hiperfinos diferentes leva ao desenvolvimento de distribuições quase contínuas de campos hiperfinos.

2.3.4 - Exemplos Selecionados

Hematita

O comportamento magnético da hematita *bulk* pura e a simulação dos respectivos espectros Mössbauer resultantes são mostrados na Figura 2.12. Acima da temperatura de Curie ($T_C = 955$ K para amostras *bulk* puras) a hematita é paramagnética (PM). Abaixo de T_C existe um campo magnético hiperfino que segue aproximadamente uma função de Brillouin com uma pequena descontinuidade na temperatura de Morin ($T_M = 260$ K). Neste intervalo de temperatura os *spins* dos elétrons estão no plano (001) mas não exatamente

antiparalelos, e, portanto uma estrutura ferromagnética fraca (FMF) acontece. Na transição de Morin, acontece uma reorientação dos *spins* (*spin flip*); abaixo de T_M estes estão inclinados aproximadamente 7° em relação ao eixo c [37] e exatamente antiparalelos, levando a um comportamento antiferromagnético (AFM).

O espectro Mössbauer da hematita paramagnética apresenta um dubleto com um desdobramento quadrupolar de 0,45 mm/s [38, 39]. Acima da transição de Morin, a hematita magneticamente ordenada (FMF), que foi descrita pela primeira vez por Kistner e Sunyar [40], mostra um sexteto com um desdobramento quadrupolar de $-0,19$ mm/s. Por causa da reorientação dos *spins*, o ângulo θ entre o campo magnético e o GCE muda quando se passa pela transição de Morin [41] e o desdobramento quadrupolar abaixo de T_M é de 0,41 mm/s.

A hematita *bulk* pura possui um campo hiperfino de saturação de 54,2 T para a fase AFM [35] e 53,3 T para a fase FMF [42] (Tabela 2.2). Em temperatura ambiente o campo hiperfino é de 51,8 T [43], ou seja, acima de 97% do campo de saturação da fase FMF.

Estes parâmetros variam com a cristalinidade e a substituição do Fe^{3+} por outros elementos [44, 45]. Em geral, tanto a pouca cristalinidade, como as substituições por alumínio possuem uma influência similar nas propriedades magnéticas da hematita: elas diminuem T_C e T_M (e podem até suprimir completamente a transição de Morin) e reduzem o campo magnético hiperfino em todas as temperaturas.

Uma complicação adicional vem do fato de que, além de as amostras aparentemente homogêneas apresentarem uma diminuição de T_C em função das razões acima mencionadas, as fases AFM e FMF podem coexistir em um intervalo considerável de temperaturas [42, 46]. Além disso, os *spins* de tais hematitas microcristalinas ou aquelas

substituídas com alumínio (que mostram duas fases) nem sempre mudam suas direções espontaneamente nas mesmas temperaturas mas, mais propriamente, executam uma reorientação gradual e parcial [47], levando a desdobramentos quadrupolares intermediários entre aqueles mencionados acima para a hematita pura.

A influência da substituição com alumínio (Al_S) nos espectros Mössbauer da hematita medidos em temperatura ambiente foi descrita por Janot e Gilbert [45], Hogg *et al.* [48], Bigham *et al.* [49], Jónás *et al.* [50], De Grave *et al.* [42] e Fish e Clark [43], e, portanto, está bem documentada. Entretanto, uma comparação de B_{hf} versus Al_S entre os três últimos artigos citados acima [51] mostra uma considerável variação, tanto no campo limite para a hematita pura como no grau de redução deste com a substituição de alumínio. Portanto, os relacionamentos individuais podem ser vistos como válidos somente para as séries de hematitas substituídas com alumínio para as quais eles foram estabelecidos, ou seja, eles não podem ser generalizados.

Numa tentativa de relacionar estas diferenças, Murad e Schwertmann [52] estudaram a dependência das variações do campo hiperfino em hematitas com substituição de alumínio e com variação na cristalinidade. Tendências significativamente diferentes para B_{hf} versus Al_S foram observadas para duas séries de substituições com diferentes cristalinidades (Figura 2.13).

Como mencionado anteriormente, existe a possibilidade da coexistência das fases FMF e AFM para hematitas em um intervalo limitado de substituições de alumínio e de cristalinidades em baixas temperaturas. Estes espectros complexos (Figura 2.14) podem mostrar variações tanto dos campos hiperfinos das fases [42] como das proporções relativas destes componentes. Estudos em hematitas sintéticas substituídas com alumínio mostram que, se a influência da cristalinidade for excluída através de um tratamento térmico em

1000 °C, a ocorrência de dois componentes espectrais somente acontece se a substituição com alumínio estiver entre 5 e 9,5 mol%.

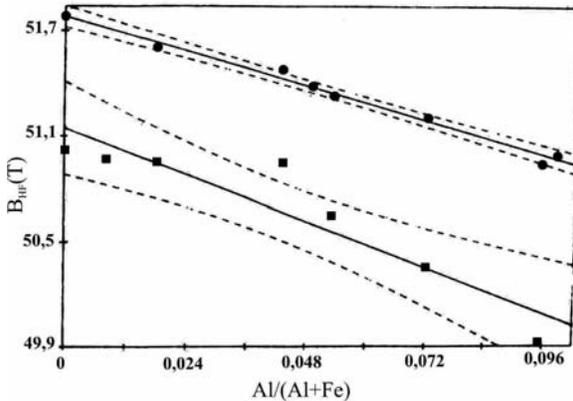


Figura 2.13 – Efeito da substituição por alumínio no campo magnético hiperfino da hematita. Círculos: amostras calcinadas em 1000 °C; quadrados: amostras sintetizadas em 70 °C. As linhas de regressão para estas duas séries e os intervalos de 95 % de precisão também são mostrados [30].

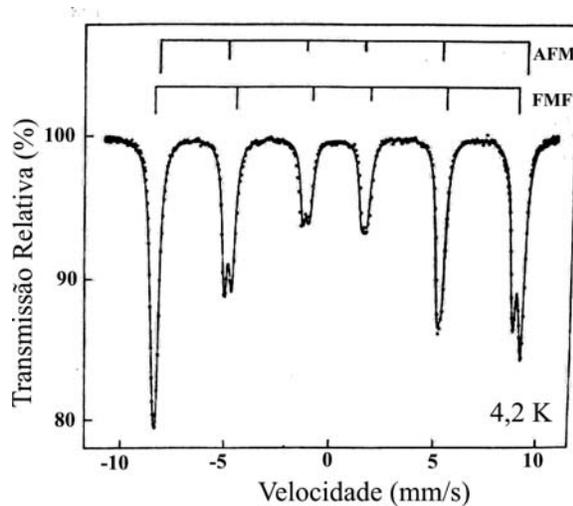


Figura 2.14 – Espectro Mössbauer de uma hematita com 4,3 % de substituição de alumínio e um tamanho médio de partícula de 55 nm, medido em 4,2 K [53].

Magnetita e maghemita

A estrutura da magnetita é a de um espinélio inverso, com um Fe^{3+} por fórmula unitária ocupando posições tetraedrais e Fe^{2+} e outro Fe^{3+} ocupando posições octaedrais. Abaixo da temperatura de Curie (~ 850 K), os *spins* nos sítios A e B são antiparalelos e, portanto, a fórmula pode ser escrita como $A\downarrow[B\uparrow A\uparrow]O_4$. Entretanto, as magnitudes dos *spins* não são iguais, resultando em um comportamento ferrimagnético [54].

Acima da “transição de Verwey” em ~ 119 K, alguns elétrons começam a “saltar” entre os sítios octaedrais Fe^{2+} e Fe^{3+} . A transferência de cargas é rápida o suficiente para que o núcleo “sinta” uma valência média de 2,5 para o ferro nestes sítios [55]. Portanto, em temperatura ambiente, o espectro Mössbauer da magnetita pode ser ajustado com dois

sextetos correspondentes ao Fe^{3+} dos sítios A e ao “ $\text{Fe}^{2,5}$ ” nos sítios B (Figura 2.15(a)), com campos hiperfinos de aproximadamente 49,1 e 46,1 T, respectivamente.

Um exame mais detalhado de espectros da magnetita medidos em temperatura ambiente mostra que as linhas resultantes dos sítios B são mais alargadas do que aquelas dos sítios A, fornecendo larguras de linha de 0,47 e 0,31 mm/s (Figura 2.15(a)), respectivamente. As linhas mais alargadas do sítio B podem ser interpretadas como um resultado dos efeitos de relaxação devido ao grau de “saltos” dos elétrons [56] ou a existência de dois íons de ferro magneticamente não-equivalentes nos sítios B [57]. Um ajuste com três sextetos (Figura 2.15(b)) fornece um campo hiperfino de 49,2 T para o sítio A e 46,3 e 45,1 T para os dois sítios B, e muda as larguras de linha do ajuste anterior para 0,36 e 0,50, respectivamente.

Abaixo da transição de Verwey (~ 119 K), as medidas são complicadas pelo fato de que os “saltos” dos elétrons são inibidos. Em magnetitas mal cristalizadas, os saltos dos elétrons podem ser inibidos também acima de 119 K, ou seja, a transição de Verwey é deslocada para temperaturas maiores ou simplesmente suprimida [58, 59].

A magnetita pode ser convertida em maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, através da oxidação. Esta oxidação acontece em estágios e a miscibilidade é completa ao longo da junção Fe_3O_4 - $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Em temperatura ambiente, o espectro Mössbauer da maghemita magneticamente ordenada consiste de um sexteto com linhas relativamente alargadas, com um pequeno desdobramento quadrupolar (tipicamente $\leq 0,02$ mm/s) e um campo hiperfino de aproximadamente 50,0 T (Figura 2.16(a)).

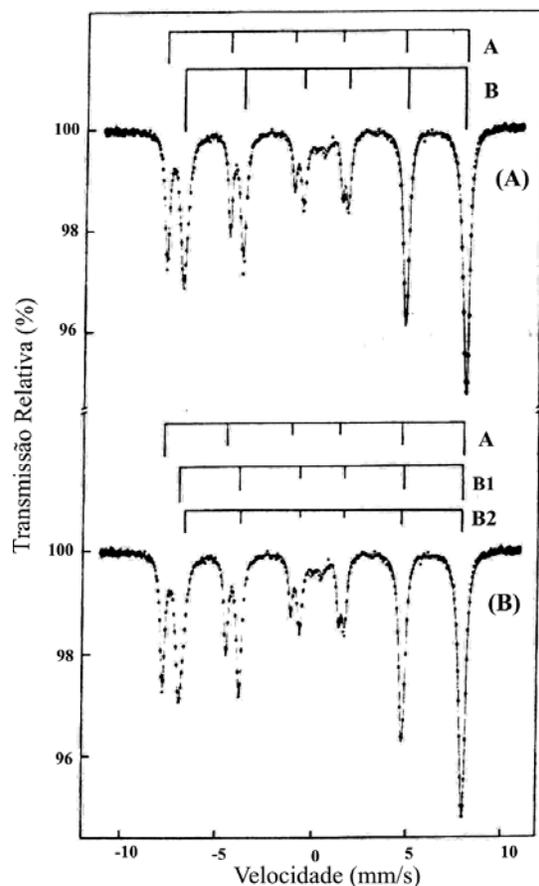


Figura 2.15 – Espectros Mössbauer da magnetita, medidos em temperatura ambiente, ajustados com dois e (b) três sextetos [30].

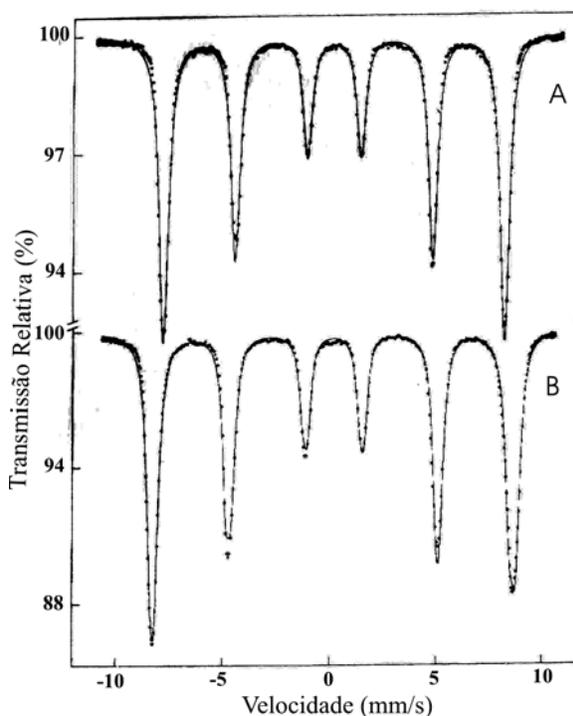


Figura 2.16 – Espectros Mössbauer da maghemita (a) em temperatura ambiente e (b) em 4,2 K [30].

Em 4,2 K, o espectro Mössbauer de uma maghemita bem cristalizada é composto de pelo menos dois sextetos coincidentes, com campos magnéticos hiperfinos idênticos de $52,6 \pm 0,2$ T e deslocamentos isoméricos também idênticos, mas desdobramentos quadrupolares diferentes (Figura 2.16(b)).

Hercinita (FeAl_2O_4)

Vários autores já caracterizaram o estado de oxidação dos cátions e a distribuição dos sítios de ferro na hercinita via espectroscopia Mössbauer. Mizoguchi e Tanaka [60] observaram um singlete ($\delta = 0,89$ mm/s), em temperatura ambiente, que foi atribuído a íons

de ferro divalentes, ocupando somente os sítios A, o que explica a ausência de desdobramento quadrupolar.

Por outro lado, Rossiter [61] obteve, em temperatura ambiente, um dubleto assimétrico com $\delta = 0,99$ mm/s e $\Delta E_Q = 1,60$ mm/s. Uma grande mudança foi observada quando as medidas foram feitas em 77 K: os valores encontrados foram $\delta = 1,19$ mm/s e $\Delta E_Q = 2,81$ mm/s. Uma dependência do desdobramento quadrupolar com a temperatura também foi observada por Ono *et al.* [62] em um largo intervalo de temperaturas (4,2 – 800 K). Os valores de ΔE_Q aumentaram de $\sim 0,8$ mm/s (alta temperatura) para $\sim 3,2$ mm/s (baixa temperatura).

O espectro apresentado por Yagnik e Mathur [63] mostra, em temperatura ambiente, dois componentes quadrupolares ($\delta = 1,32$ mm/s e $\Delta E_Q = 1,39$ mm/s; $\delta = 1,74$ mm/s e $\Delta E_Q = 2,76$ mm/s) atribuídos a íons Fe^{2+} nos sítios A e B, respectivamente.

Larsson *et al.* [64] obteve, pelo menos, quatro subespectros relativos a íons Fe^{2+} superpostos, para uma série de amostras preparadas sob diferentes condições de tratamento térmico. Os parâmetros hiperfinos medidos foram: (i) $\delta = 1,04 - 1,09$ mm/s, $\Delta E_Q = 2,87 - 2,96$ mm/s; (ii) $\delta = 1,05 - 1,09$ mm/s, $\Delta E_Q = 2,18 - 2,50$ mm/s; (iii) $\delta = 1,08 - 1,14$ mm/s, $\Delta E_Q = 1,21 - 1,48$ mm/s; (iv) $\delta = 1,10 - 1,15$ mm/s, $\Delta E_Q = 1,59 - 1,96$ mm/s.

Paesano *et al.* [65, 66] produziram, via fusão e via moagem de alta energia, compósitos de $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ que apresentaram como fase predominante a hercinita. Este empregou no ajuste das medidas em temperatura ambiente, uma distribuição de ΔE_Q com um único δ para ajustar esta contribuição quadrupolar (Figura 2.17). A distribuição foi justificada pelo fato de a hercinita ser um espinélio inverso com o ferro possuindo muitas vizinhanças distintas.

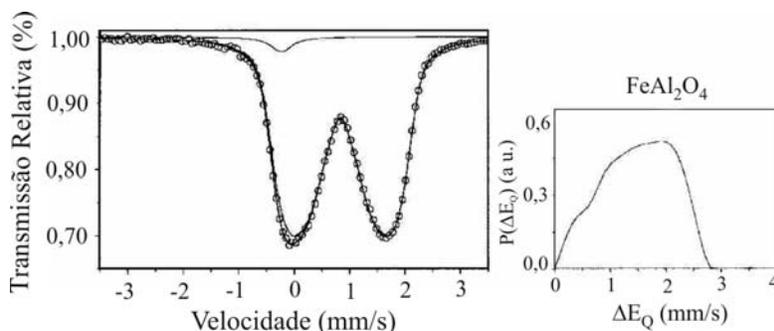


Figura 2.17 – Espectro Mössbauer para o composto $\text{Fe}_{0,4}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{99,6}$, preparado por Paesano *et al.* [65], medido em temperatura ambiente. O destaque mostra a distribuição de ΔE_Q .

Wüstita (Fe_{1-x}O)

Na wüstita, devido a uma estrutura “defectiva” (i.e., com vacâncias catiônicas), o equilíbrio das cargas é mantido através de íons Fe^{3+} (Figura 2.18). Para o balanço da eletroneutralidade, a cada posição catiônica vazia devem existir dois íons Fe^{3+} distribuídos na rede [67].

Do ponto de vista do magnetismo, a wüstita apresenta uma transição de fase – paramagnética \Rightarrow antiferromagnética – em $T_N \sim 210$ K. A temperatura exata desta transição depende da composição específica da fase, ou seja, depende do valor de x em Fe_{1-x}O . Esta transição é acompanhada por uma distorção romboedral da rede cristalina.

Por ser um sistema complexo, existem várias interpretações sobre os resultados Mössbauer previamente obtidos. Em se tratando de uma estrutura cúbica com vacâncias de cátions e uma proporção apropriada de íons Fe^{3+} para alcançar a eletroneutralidade, a espectroscopia Mössbauer reflete um arranjo do tipo $\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+}[\]_x\text{O}$ para a wüstita [66]. Por isto, em geral, os espectros Mössbauer mostram um aparente desdobramento quadrupolar Fe^{2+} , com uma assimetria devido ao Fe^{3+} [66, 69]. Embora a simetria da rede seja cristalograficamente cúbica, as simetrias dos sítios são menores que a cúbica devido às vacâncias e aos cátions Fe^{3+} , gerando um gradiente de campo elétrico na região nuclear.

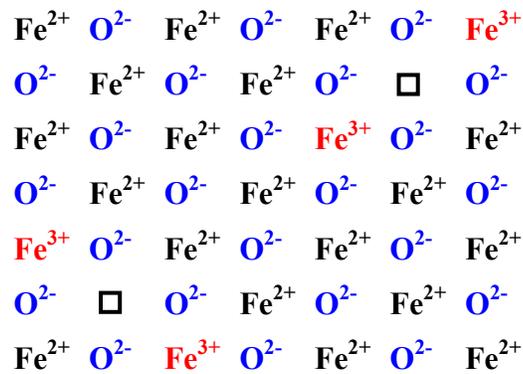


Figura 2.18 - Representação bidimensional da estrutura defectiva da wüstita. A relação ferro-oxigênio varia com a pressão de oxigênio no momento da cristalização da fase, o que determina o número de vacâncias catiônicas [68].

Elias e Linet [70] interpretaram seus resultados de maneira diferente, embora estes também mostrem uma assimetria considerável nas linhas. Os parâmetros determinados por estes autores para as contribuições propostas são: $\delta = 0,76$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,73$ mm/s (sítio I) e $\delta = 0,88$ mm/s, $\Delta E_Q = 0,50$ mm/s (sítio II). Segundo eles, os parâmetros hiperfinos dos sítios II, que são octaedrais, evidenciam “saltos” de elétrons entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Para os sítios I, consideraram que elétrons dos íons Fe^{3+} nos sítios tetraedrais e dos íons Fe^{2+} nos sítios octaedrais também “saltam” entre estes íons.

Pasternak *et al.* [71], utilizando uma célula de diamante do tipo bigorna (DAC), mediram espectros Mössbauer, de uma amostra com estequiometria $\text{Fe}_{0,941}\text{O}$, com uma pressão aplicada de até 120 GPa. Eles mostraram uma transição isoestrutural/isocórica de um estado *high-spin* para um estado *low-spin* (Figura 2.19).

2.4 Soluções Sólidas

Quando elementos estranhos (B) são adicionados a um material (A) e tal adição passa a fazer parte integral da fase sólida deste, mantendo a mesma estrutura cristalina, a

fase resultante recebe o nome de *solução sólida*. Diferentemente de uma mistura mecânica, uma

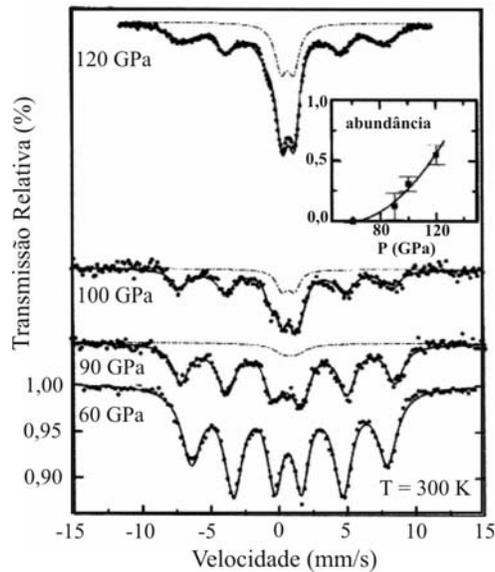


Figura 2.19 – Espectros Mössbauer de $\text{Fe}_{0,941}\text{O}$ para $P \geq 60$ GPa em 300 K [71]. O destaque descreve a variação da abundância relativa da componente não-magnética (a componente *low-spin*) com a pressão. Note que, por extrapolação, a componente *high-spin* é completamente convertida em *low-spin* em ~ 140 GPa.

solução sólida é uma monofase constituída de um único tipo de cristal e que existe em um intervalo de composições químicas. Alguns materiais (A) toleram uma larga e variada adição (B), enquanto outros permitem somente desvios limitados, através desta adição, da sua fórmula química ideal. Portanto, uma solução sólida é basicamente uma fase cristalina que possui uma composição variável.

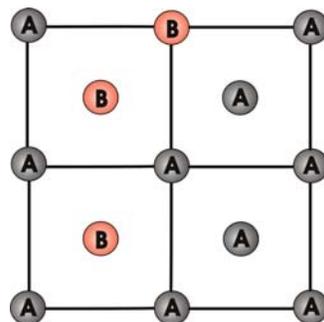


Figura 2.20 – Solução sólida entre os elementos A e B.

Vejam, a seguir, alguns fatores que influenciam a extensão de soluções sólidas:

- ✓ *Raio atômico/iônico*: Se os átomos ou íons em uma solução sólida possuem raios atômicos ou iônicos similares, geralmente, a solução sólida é muito extensiva ou completa. Na maioria dos casos, se a diferença de tamanho é menor que aproximadamente 15%, uma solução sólida extensiva é possível.
- ✓ *Temperatura*: Altas temperaturas favorecem a formação de soluções sólidas. Portanto, aqueles membros das extremidades da solução sólida, que são imiscíveis em baixa temperatura, podem formar soluções sólidas completas ou mais extensivas entre si em altas temperaturas. Um fator importante está no fato de as soluções sólidas possuírem uma entropia maior do que aquela dos membros das extremidades. Isto é devido ao aumento da desordem associada com os cátions distribuídos aleatoriamente e, em altas temperaturas, o termo TS na energia livre de Gibbs é que estabiliza a solução sólida.
- ✓ *Carga do cátion*: Substituições heterovalentes (i.e. aquelas envolvendo cátions com cargas diferentes) raramente levam a uma solução sólida completa em baixas temperaturas, isto porque eles passam por transições de fase via um complexo ordenamento de cátions e/ou separação de fases em composições intermediárias. Estes processos são conduzidos pela necessidade de se manter o balanço local de cargas na solução sólida bem como acomodar as tensões locais.

Geralmente, certas propriedades dos materiais (propriedades ferroelétricas e ferromagnéticas, por exemplo) são modificadas por alterações na composição da solução sólida. Isto leva as soluções sólidas a serem alvo de grande interesse quando se deseja projetar novos materiais com propriedades específicas.

As séries de soluções sólidas simples podem se apresentar de duas formas: na solução sólida *substitucional*, o átomo ou o íon que está sendo introduzido substitui diretamente um átomo ou íon de mesma carga na *estrutura receptora*; nas soluções sólidas *intersticiais*, as espécies introduzidas ocupam um sítio que normalmente está vazio na estrutura cristalina e não são retirados átomos ou íons. A partir destas duas formas básicas, uma variedade considerável de mecanismos mais complexos de soluções sólidas pode ser derivada, através de uma ocorrência simultânea de ambas (substitucional e intersticial) e/ou através da introdução de cargas diferentes daquelas da *estrutura receptora*.

2.4.1 – Termodinâmica das soluções sólidas

Entropia

A entropia dos membros das extremidades, A e B, de uma solução sólida são S_A e S_B , tem principalmente origem vibracional (relacionadas à desordem estrutural causada por vibrações térmicas dos átomos em uma temperatura finita). A entropia da solução sólida será sempre maior que a entropia da mistura mecânica.

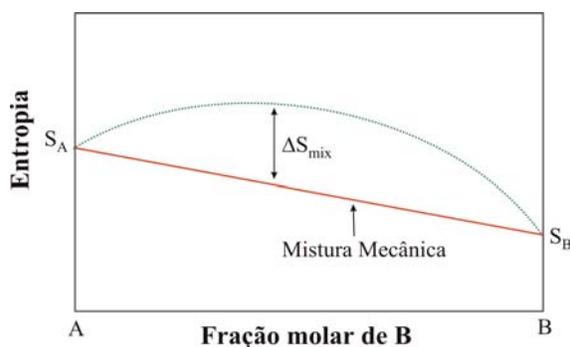


Figura 2.21 – Entropia em uma solução sólida.

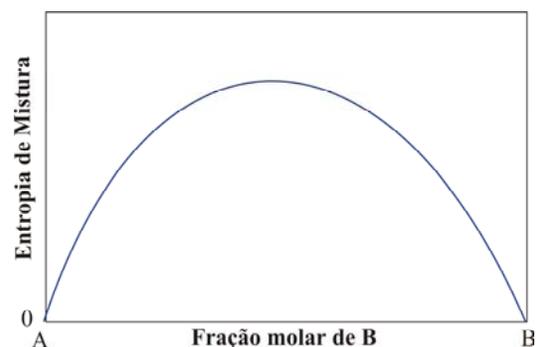


Figura 2.22 – Entropia de mistura de uma solução sólida.

A entropia de uma mistura mecânica é dada por:

$$S = x_A S_A + x_B S_B, \quad (1)$$

onde x_A e x_B são as frações molares de A e B, respectivamente.

A variação da entropia é chamada de *entropia de mistura* (ΔS_{mix}), e é principalmente configuracional na origem (i.e. ela é associada com o grande número de estados energeticamente equivalentes dos átomos/ions arranjados nos sítios disponíveis na rede).

Assim, temos

$$\Delta S_{\text{mix}} = R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B), \quad (4)$$

onde $R = nK$ (n = número de Avogadro e K = constante de Boltzmann).

Entalpia

As entalpias dos membros das extremidades da solução sólida, A e B, são iguais a H_A e H_B respectivamente. Para uma mistura mecânica destes dois membros das extremidades, a entalpia é dada por:

$$H = x_A H_A + x_B H_B. \quad (5)$$

A variação da entalpia com relação a mistura mecânica é conhecida como a *entalpia de mistura*, ΔH_{mix} . Ela pode ser tanto positiva como negativa, ou zero. Se $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, a solução sólida é dita ideal, e para $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$, a solução sólida é dita não-ideal.

Uma expressão simples para a entalpia de mistura pode ser derivada se assumirmos que a energia da solução sólida provém somente da interação entre pares de vizinhos próximos.

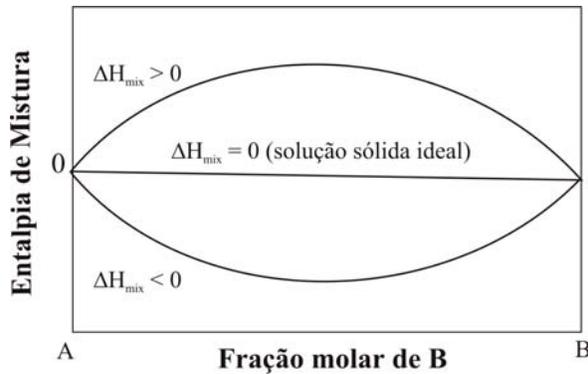


Figura 2.23 – Entalpia de mistura de uma solução sólida.

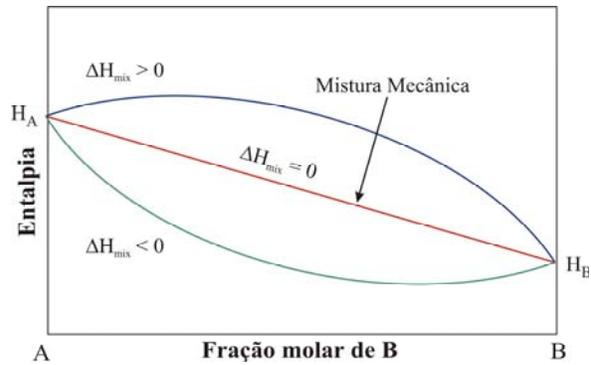


Figura 2.24 – Entalpia em uma solução sólida.

Consideremos z como sendo o número de coordenação dos sítios da rede em que a mistura ocorre. Se o número total de sítios é N , então o número total de ligações de vizinhos próximos é $0,5Nz$. (O fator 0,5 provém da existência de dois átomos/ions por ligação).

Consideremos a energia associada com os pares de vizinhos próximos A-A, B-B e A-B como sendo W_{AA} , W_{BB} e W_{AB} respectivamente. Se os cátions são misturados aleatoriamente, então a probabilidade de termos vizinhos A-A, B-B e A-B é x_A^2 , x_B^2 e $2x_Ax_B$ respectivamente.

Portanto, a entalpia total da solução sólida é dada por:

$$H = 0,5 Nz(x_A^2 W_{AA} + x_B^2 W_{BB} + 2x_Ax_B W_{AB}). \quad (6)$$

Que pode ser rearranjada como:

$$H = 0,5 Nz(x_A W_{AA} + x_B W_{BB}) + 0,5 Nz x_A x_B (2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB}). \quad (7)$$

O primeiro termo nesta equação é igual a entalpia da mistura mecânica. Portanto:

$$\Delta H_{mix} = 0,5 Nz x_A x_B (2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB}) = 0,5 Nz x_A x_B W, \quad (8)$$

onde $W (= 2W_{AB} - W_{AA} - W_{BB})$ é conhecido como *parâmetro de interação de solução regular*, e seu sinal determina o sinal de ΔH_{mix} .

Um valor positivo de W indica que indica uma situação energeticamente mais favorável para se ter vizinhos A-A e B-B, do que vizinhos A-B. Desta forma para se maximizar o número de vizinhos A-A e B-B, a solução sólida não se mistura nas regiões ricas em A e B. Este processo é chamado de *exsolução*.

Um valor negativo de W indica uma situação energeticamente mais favorável para se ter vizinhos A-B, do que vizinhos A-A ou B-B. Para maximizar o número de vizinhos A-B, a solução sólida forma um composto ordenado.

Energia livre

A energia livre da mistura é definida como:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}. \quad (9)$$

A variação da energia livre em função da composição e da temperatura pode ser considerada para três situações diferentes: uma solução ideal, uma solução não-ideal com uma entalpia de mistura positiva, e uma solução não-ideal com uma entalpia de mistura negativa.

Solução sólida ideal, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$. Neste caso, $\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}}$ e, como ΔS_{mix} é sempre positivo, ΔG_{mix} é sempre negativo. Em qualquer composição, a energia livre de um sólido monofásico será menor que a energia livre combinada de qualquer mistura de duas fases separadas, como mostrado no diagrama abaixo. A solução sólida é estável como uma

monofase, com uma distribuição desordenada de cátions em todas as composições e temperaturas.

Solução sólida não-ideal, $\Delta H_{mix} > 0$. Em altas temperaturas, o termo $-T\Delta S_{mix}$ é dominante, e a curva da energia livre assemelha-se com aquela da solução ideal. Com o decréscimo da temperatura, os termos ΔH_{mix} e $-T\Delta S_{mix}$ tornam-se similares em magnitude e a curva de energia livre resultante mostra dois mínimos e um máximo central.

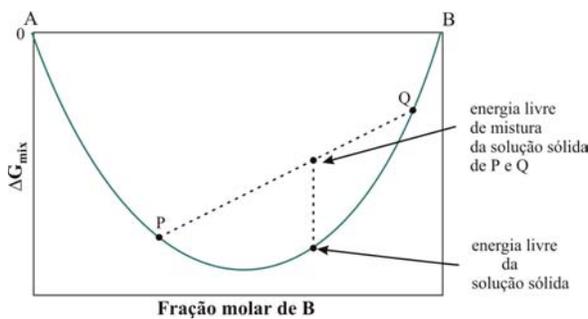


Figura 2.25 – Energia livre de mistura de uma solução sólida ideal.

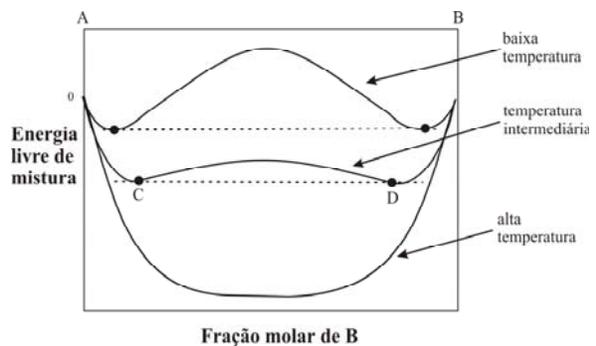


Figura 2.26 – Energia livre de mistura de uma solução sólida não-ideal.

A regra da *tangente comum* pode ser usada para determinar o estado de equilíbrio da solução sólida. A *tangente comum* toca a curva de energia livre em C e D e, para composições entre estes pontos, a energia livre de uma solução monofásica é maior que a de uma mistura de C e D. Portanto, no equilíbrio, o sistema minimiza a sua energia através da formação de duas fases com composição C e D. Para composições fora do intervalo entre C e D, a solução sólida é estável como uma monofase desde que a mesma possua uma energia livre menor do que a mistura de duas fases.

Solução sólida não-ideal, $\Delta H_{mix} < 0$. Neste caso, existe uma forte tendência pelo ordenamento quando a razão A:B é 1:1. A fase completamente ordenada possui entropia

configuracional zero, isto porque existem somente dois caminhos para os átomos se arranjam: os estados ordenados e anti-ordenados (que são equivalentes). Contudo, este estado possui uma entalpia menor, devido a um arranjo energeticamente favorável de íons, que a fase ordenada em baixas temperaturas. Em contraste, a solução sólida completamente desordenada possui uma alta entropia configuracional, que a estabiliza em altas temperaturas. Em uma certa temperatura crítica, existe uma transição de fase de uma fase ordenada para uma fase desordenada.

2.4.2 - Soluções sólidas substitucionais

Consideremos, por exemplo, o sistema cobre-zinco. Como metais individuais, esses elementos têm raios atômicos de 1,278 Å e 1,332 Å, respectivamente; ambos têm, excetuando-se os do nível de valência, 28 elétrons e apresentam, quando isolados, número de coordenação 12. Portanto, quando se adiciona zinco ao cobre, ele substitui facilmente o cobre nos sítios de uma rede cúbica de face centrada, até que, um máximo de aproximadamente 40 % dos átomos de cobre tenha sido substituído. Um outro exemplo é a solução sólida cobre-níquel. Cobre e níquel são completamente miscíveis entre si, tem a mesma estrutura e os seus raios são, respectivamente, 1,278 Å e 1,246 Å.

2.4.3 - Soluções sólidas intersticiais

Muitos metais formam soluções sólidas intersticiais nas quais átomos pequenos como o hidrogênio, o carbono, o boro, o nitrogênio, etc., podem ocupar sítios intersticiais vazios contidos na estrutura anfitriã do metal. O paládio metálico é muito conhecido por sua capacidade de absorver grandes volumes de gás hidrogênio e o hidreto formado é uma solução sólida intersticial de fórmula PdH_x ($0 \leq x \leq 0,7$), na qual os átomos de hidrogênio

ocupam sítios intersticiais contidos na estrutura cúbica de face centrada do paládio metálico. Existe uma incerteza com relação à ocupação do hidrogênio em “buracos” octaédrais ou tetraédrais. Sabe-se que o sítio ocupado depende da composição x .

Possivelmente, a solução sólida intersticial mais importante tecnologicamente é aquela em que o carbono ocupa sítios octaédrais do γ -Fe cúbico de face centrada. Esta solução sólida é o ponto inicial para a fabricação de aços.

2.4.4 - Soluções sólidas substitucionais iônicas

Um exemplo de uma *solução sólida substitucional iônica* é a série de óxidos formada pela reação entre Al_2O_3 e Cr_2O_3 em altas temperaturas. Ambos os extremos da solução sólida possuem a estrutura cristalina do corundum (hexagonal compacta com os íons óxidos Al^{3+} e Cr^{3+} ocupando dois terços dos sítios octaédrais disponíveis) e a solução sólida pode ser formulada como $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ com $0 \leq x \leq 2$. Em valores intermediários de x , os íons Al^{3+} e Cr^{3+} são distribuídos aleatoriamente entre os sítios octaédrais que normalmente são ocupados no Al_2O_3 . Portanto, se um sítio particular pode conter um íon Cr^{3+} ou um Al^{3+} , a probabilidade deste estar ocupado por um ou outro íon está relacionada com a composição x . Quando se considera a estrutura como um todo e a ocupação de todos os sítios é a ocupação média, é conveniente considerar cada sítio como sendo ocupado por um “cátion médio”, cujas propriedades (número atômico, tamanho, etc.) são intermediárias àquelas do Al^{3+} e do Cr^{3+} .

Uma diferença de 15 % nos raios dos átomos dos metais que são trocados entre si é o máximo que pode ser tolerado se um intervalo substancial de soluções sólidas é formado. Para soluções sólidas em sistemas não-metálicos, a diferença limite de tamanho aceitável é

um pouco maior que 15 %, entretanto é difícil quantificar esta quantidade. Para um grande número de sistemas não-metálicos isto acontece porque é difícil quantificar os tamanhos dos íons nestes sistemas.

Em sistemas que exibem intervalos completos de solução sólida, é essencial que as duas fases “puras” sejam isoestruturais. O inverso não é necessariamente verdade, ou seja, o fato de duas fases serem isoestruturais não implica na formação de soluções sólidas entre elas; por exemplo o LiF e o CaO, ambos possuem uma estrutura do tipo NaCl mas eles não são miscíveis entre si (i.e. eles não reagem entre si para formar soluções sólidas) no estado cristalino.

Enquanto intervalos completos de soluções sólidas formam-se em casos favoráveis (como, por exemplo, o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ em altas temperaturas), é mais comum existirem apenas intervalos parciais ou limitados de solução sólida. Nestes casos, a restrição dos extremos da solução sólida serem isoestruturais não existe mais. Por exemplo, a forsterita mineral, Mg_2SiO_4 (uma olivina), é parcialmente solúvel na willemita, Zn_2SiO_4 , e vice-versa, como mostrado pelo seu diagrama de fase (Figura 2.27). As estruturas cristalinas da olivina e da willemita são completamente diferentes. As olivinas contêm camadas de óxidos hexagonais compactos, mas estas camadas não estão presentes na willemita. Portanto, na solução sólida de forsterita, $(\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{SiO}_4$, o zinco substitui o magnésio nos sítios octaédrais enquanto que na solução sólida de willemita, $(\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_4$, o magnésio substitui o zinco nos sítos tetraédrais.

Em sistemas onde os dois íons que substituem-se entre si são de tamanhos consideravelmente diferentes, geralmente, o íon maior pode parcialmente ser substituído pelo íon menor, mas o contrário é muito mais difícil de acontecer, ou seja, substituir-se um íon pequeno por um íon grande. Por exemplo, nos metasilicatos alcalinos, pouco mais que a

metade dos íons Na^+ do Na_2SiO_3 podem ser substituídos por Li^+ em altas temperaturas ($\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$) para se obter soluções sólidas do tipo $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$, mas somente $\sim 10\%$ dos íons Li^+ no Li_2SiO_3 podem ser substituídos por Na^+ .

2.4.5 - Mecanismos mais complexos de soluções sólidas

Consideremos agora o que acontece quando ocorre uma substituição de cátions mas os dois cátions possuem cargas diferentes. Existem quatro possibilidades, resumidas na Figura 2.28.

Criando vacâncias de cátions

Se o cátion substituível da estrutura receptora possui uma carga menor do que a do cátion que irá o substituir, mudanças adicionais são necessárias para se manter a eletroneutralidade. Um caminho é a criação de vacâncias de cátions. Então, por exemplo, a dissolução de uma pequena quantidade de CaCl_2 no NaCl leva a um mecanismo de formação da solução sólida que envolve a troca de dois íons Na^+ por um íon Ca^{2+} ; portanto

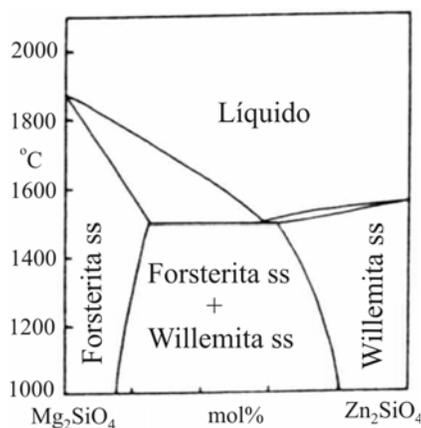


Figura 2.27 – Diagrama de fases para o sistema forsterita (Mg_2SiO_4) – willemita (Zn_2SiO_4) [72]

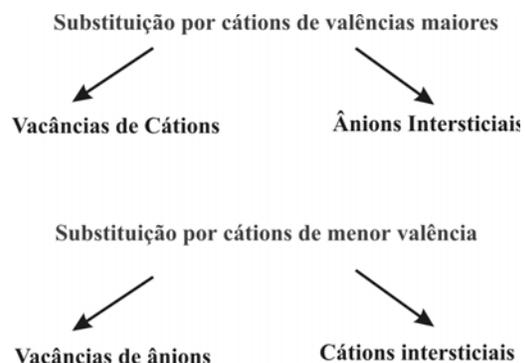


Figura 2.28 – Mecanismos de formação de soluções sólidas complexas [72].

um sítio Na^+ permanece vazio. A fórmula pode ser escrita como $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x[\text{ }]_x\text{Cl}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) em 600°C , onde $[\text{ }]$ é o sítio vacante de cátions.

O espinélio, MgAl_2O_4 , forma um extenso intervalo de soluções sólidas com Al_2O_3 em altas temperaturas (Figura 2.29). Neste sistema, os íons Mg^{2+} nos sítios tetraedrais são substituídos por íons Al^{3+} , na razão 3:2 e a fórmula da solução sólida pode ser escrita como $\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_{2+2x}\text{O}_4$; x são os sítios vacantes de cátions, preferencialmente devem ser criados sítios vacantes tetraedrais.

Muitos compostos de metais de transição não-estequiométricos existem em um intervalo de composições porque o íon do metal de transição se apresenta em mais de um estado de oxidação. Por exemplo, a wüstita, $(\text{Fe}_{1-3x}^{2+}\text{Fe}_{2x}^{3+})\text{O}$, possui a estequiometria global Fe_{1-x}O ($0 \leq x \leq 0,1$).

Criando vacâncias de ânions

Se o cátion retirado da estrutura anfitriã possui uma carga maior que a do cátion substituinte, o balanço de cargas deve ser mantido através da criação de vacâncias de ânions ou de cátions intersticiais. Vacâncias de ânions ocorrem na zircônia cúbica

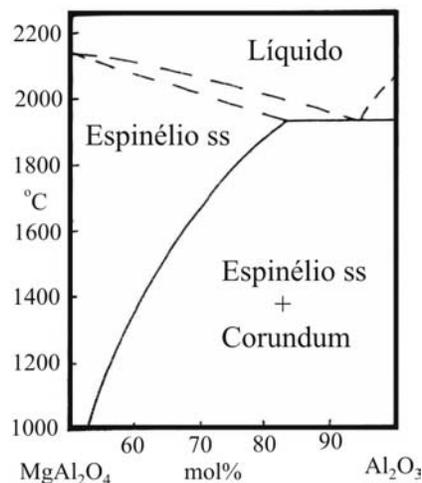


Figura 2.29 – Diagrama de fases para parte do sistema $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mostrando as soluções sólidas da fase espinélio [72].

estabilizada com cal, $(Zr_{1-x}Ca_x)O_{2-x}$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$). A zircônia cúbica possui a estrutura da fluorita e, em soluções sólidas, permanece com o número de cátions de cálcio constante; portanto a troca de Zr^{4+} por Ca^{2+} necessita da criação de vacâncias de oxigênio.

Dupla Substituição

Em alguns processos duas substituições ocorrem simultaneamente. Por exemplo, em olivinas sintéticas, o Mg^{2+} pode ser substituído por Fe^{2+} ao mesmo tempo que o Si^{4+} é substituído por Ge^{4+} para formar as soluções sólidas $(Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O_4$. O brometo de prata e o cloreto de sódio formam um intervalo completo de soluções sólidas nas quais ambos, ânions e cátions, substituem-se entre si: $(Ag_{1-x}Na_x)(Br_{1-y}Cl_y)$, com $0 < x, y < 1$. Os íons substitucionais podem ser de cargas diferentes, garantindo que a eletroneutralidade se mantenha.

2.4.6 - Considerações gerais sobre as condições para a formação de soluções sólidas

Os fatores que governam a formação ou não de soluções sólidas, especialmente nos casos mais complexos, são entendidos apenas qualitativamente. Para um determinado sistema, geralmente, não é possível prever a formação de soluções sólidas ou, se elas se formam, qual é a sua extensão composicional. Por outro lado, estes fatores tem sido determinados experimentalmente. Se estamos restritos a soluções sólidas que existem sobre condições de equilíbrio e que são representadas em um diagrama de fases apropriado, então as soluções sólidas formam-se somente se elas possuem menor energia livre que qualquer outra fase ou mistura de fases com a mesma composição global. Em condições de não-

equilíbrio, entretanto, é possível se preparar soluções sólidas que são muito mais extensivas que aquelas existentes em condições de equilíbrio.

A Lei de Vegard

Podemos obter informações sobre a composição das soluções sólidas se as distâncias interplanares (d) das linhas de difração de raios-X dos pós podem ser medidas precisamente. Geralmente, a célula unitária expande-se se um íon pequeno está sendo substituído por um outro maior, e vice-versa. A partir da lei de Bragg e das fórmulas para o cálculo de distâncias interplanares, um aumento nos parâmetros da célula unitária leva a um aumento nos valores de d ; todos os máximos do padrão mudam para valores menores de 2θ . Entretanto, de uma forma geral, nem todas as linhas movem-se a mesma quantidade. Em cristais não-cúbicos, a expansão ou contração da célula unitária com a mudança na composição pode não ser a mesma para os três eixos e algumas vezes um eixo pode expandir enquanto os outros contraem-se (ou vice-versa).

De acordo com a Lei de Vegard, os parâmetros de rede devem mudar linearmente com a composição. Na prática, a Lei de Vegard é, algumas vezes, somente aproximadamente obedecida e medidas precisas revelam desvios da linearidade.

A Lei de Vegard não é realmente uma lei, mas é uma generalização que se aplica a soluções sólidas formadas por substituições ou distribuições aleatórias de íons. Com isso assume-se implicitamente que as mudanças nos parâmetros de rede com a composição são governadas puramente pelos tamanhos relativos dos átomos ou dos íons que são “ativos” no mecanismo de solução sólida, ou seja, os íons substituem-se entre si a partir de um mecanismo substitucional simples.

Desvios no comportamento da Lei de Vegard foram observados em muitas séries de soluções sólidas, especialmente em metais. Nos metais, parece não existir uma tendência ou correlação sistemática entre a direção do desvio (positivo ou negativo) da Lei de Vegard e características estruturais das soluções sólidas. Em soluções sólidas não-metálicas, uma correlação tem sido observada entre desvios positivos da Lei de Vegard (Figura 2.30(a)) e a ocorrência de regiões de imiscibilidade dentro do diagrama temperatura-composição das soluções sólidas.

Desvios negativos da Lei de Vegard em sistemas não-metálicos (Figura 2.30(b)) podem ser evidenciados por uma interação atrativa resultante entre íons diferentes (i.e. em um sistema A-B, as interações A-B podem ser mais fortes que a média das interações A-A e B-B) [72]. Como já foi dito, em casos onde interações A-B são mais fortes, um ordenamento de cátions pode ocorrer para formar uma superestrutura periódica. Geralmente, ocorrem superestruturas em composições especiais, como em razões 1:1. Em outras composições ou em casos onde as interações A-B são menos intensas, o ordenamento de cátions ocorre apenas sobre pequenas distâncias (i.e. poucos diâmetros atômicos). Ordens de curto alcance como estas

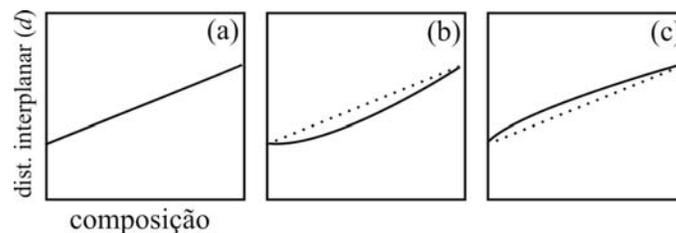


Figura 2.30 – (a) Comportamento da Lei de Vegard, (b) desvio negativo e (c) desvio positivo [72].

são difíceis de serem detectadas experimentalmente e, portanto, somente uma correlação muito aproximada entre ordenamento de cátions e desvios negativos da Lei de Vegard pode ser feita neste estágio.

2.5 - Soluções Sólidas no Sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

A alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) substituída com ferro ou a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) substituída com alumínio têm sido objetos de muitas investigações devido à importância destes óxidos na natureza (solos, sedimentos, etc.) e na indústria (catalisadores, óxidos cerâmicos, etc.). Até o presente, permanecem algumas incertezas com relação à formação de soluções sólidas no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Entre estas incertezas estão os limites de solubilidade, temperaturas de transições magnéticas e reações intermediárias que ocorrem durante a formação das soluções sólidas.

A alumina e a hematita possuem o mesmo grupo espacial, em termos dos eixos hexagonais, $R\text{-}3c$ (nº 167). As diferenças entre os seus parâmetros a e c , 5,82 e 5,77 %, respectivamente, são uma consequência da diferença entre os raios iônicos para os metais (para a coordenação seis): 0,054 nm para o Al^{3+} e 0,065 nm para o Fe^{3+} [73].

O diagrama de fases de equilíbrio descrito por Muan [74] é apresentado na Figura 2.31. Podemos observar que o intervalo de substituições de ferro na alumina e de alumínio na hematita depende da temperatura em que a amostra foi sintetizada e da pressão parcial de oxigênio.

A seguir, apresentamos sucintamente resultados de outros trabalhos publicados no estudo de propriedades das soluções sólidas no sistema hematita-alumina.

Brown et al.

Brown *et al.* [75] mediu os parâmetros de rede e os espectros Mössbauer para amostras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo íons Fe^{3+} . Um crescimento linear do parâmetro a com o acréscimo de Fe_2O_3 até 10,5 mol% foi observado. Os espectros Mössbauer foram ajustados

assumindo a superposição de dois dubletos e um singleto. O comportamento de ocupação inversa das duas ressonâncias quadrupolares com o aumento da quantidade de ferro no Al_2O_3 foi interpretado em termos de efeitos de vizinhos próximos nos sítios substitucionais.

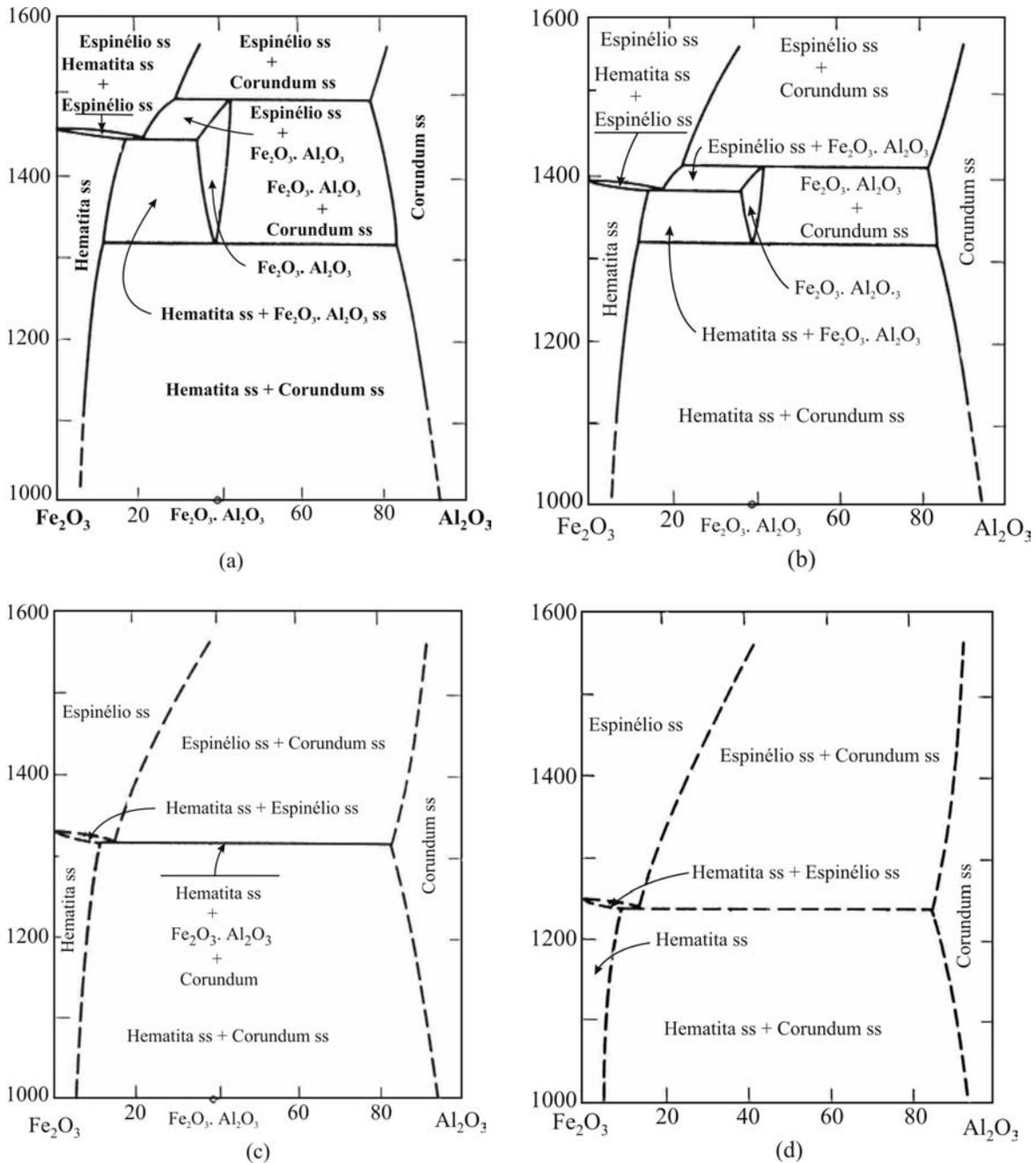


Figura 2.31 - Sistema $Fe_2O_3 - Al_2O_3$; efeitos da pressão parcial de O_2 nos diagramas de equilíbrio. (a), (b), (c) e (d) referem-se a uma pressão parcial de O_2 de 1, 0,2, 0,03 e $< 0,03$ atmosferas, respectivamente [74].

Schwertmann et al.

Segundo o trabalho de Schwertmann *et al.* [76], geralmente, para hematitas substituídas com alumínio produzidas abaixo de 100 °C, a relação entre os parâmetros de célula unitária e a incorporação de alumínio é linear e mais intensa para o parâmetro a do que para o parâmetro c . A linha de regressão de a intercepta o eixo de substituição em maiores valores de substituição e com menor inclinação quanto menor for a temperatura de síntese (Figura 2.32). Levando em conta somente os efeitos da substituição, as relações entre a substituição de alumínio e os parâmetros da célula unitária para hematitas substituídas entre 40 e 90 °C são descritos pelas seguintes equações (a e c em nm, e V em nm³) em função da substituição de alumínio [77],

$$a = 0,5036 - 0,0183\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al});$$

$$c = 1,374 - 0,0512\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe});$$

$$V = 0,3018 - 0,0512\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al}).$$

Conforme a substituição de alumínio na hematita aumenta, tanto a temperatura de Néel quanto a temperatura de Morin decresce. O campo magnético hiperfino (B_{hf}) da hematita decresce com o acréscimo da substituição com alumínio. B_{hf} cresce com o aumento da cristalinidade devido a um tratamento térmico em 1000 °C. Para se ter uma descrição completa da variação de $B_{\text{hf}}(T)$ Schwertmann *et al.* considerou tanto a substituição de alumínio quanto o tamanho médio de partícula (D) [51], ou seja,

$$B_{\text{hf}} = 51,7 - 7,6\text{Al}/(\text{Fe}+\text{Al}) - 33/D.$$

Majzlan et al.

Soluções sólidas do sistema hematita-alumina foram preparadas de dois métodos distintos: misturas apropriadas de reagentes para a produção das amostras via métodos

químicos (com subseqüentes tratamentos térmicos em 1623 e 1673 K) e através da decomposição térmica (975 K) de goethitas substituídas com alumínio [78].

Os parâmetros de rede das amostras de hematitas substituídas com alumínio mostram um desvio com relação ao comportamento ideal (lei de Vegard). O parâmetro c mostra um pequeno desvio negativo e o parâmetro a um pequeno desvio positivo. A magnitude dos desvios da lei de Vegard não é apenas uma função da substituição com alumínio, mas também depende da história da amostra, ou seja, a síntese via métodos químicos fornece resultados diferentes da síntese via decomposição térmica da goethita.

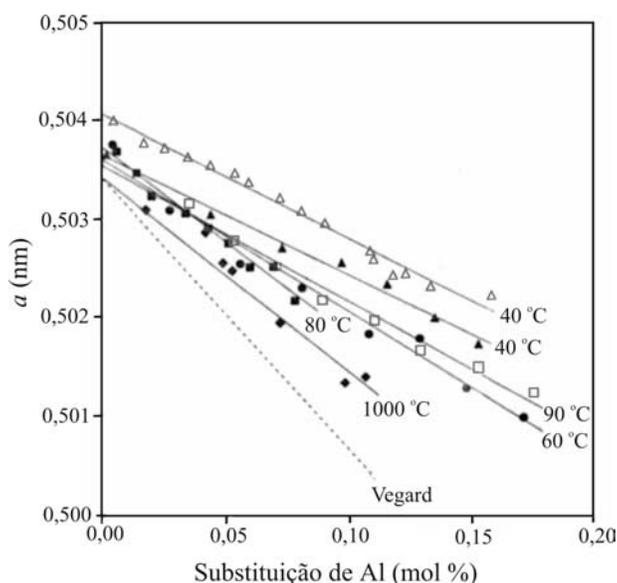


Figura 2.32 – Relacionamento entre o parâmetro de rede a e o conteúdo de alumínio em hematitas sintetizadas em várias temperaturas [72].

As entalpias de mistura na solução sólida hematita-alumina foram utilizadas para calcular a posição do *solvus* entre estes dois elementos puros. Os dados termoquímicos neste estudo superestimaram a posição extrapolada do cume do *solvus*. A posição exata do cume do *solvus* não é conhecida porque o campo de estabilidade da hematita substituída com alumínio sofre, acima de 1591 K, uma interseção com o campo de estabilidade do composto FeAlO_3 e com o espinélio de ferro e alumínio para temperaturas maiores que

1800 K [79]. Os valores de ΔH da mistura não mudam significativamente com a temperatura e entropias de excesso devem ser incluídas na descrição termodinâmica da solução sólida hematita-alumina para se poder reproduzir o diagrama de fases. A solubilidade de equilíbrio da hematita na alumina e vice versa, em 298 K, é essencialmente zero e as hematitas substituídas com alumínio encontradas de forma natural em baixas temperaturas são metaestáveis com relação à hematita e à alumina.

De Grave et al.

Algumas séries de hematitas substituídas com alumínio, $\alpha\text{-(Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$, com x variando até 0,32, foram preparadas por tratamento térmico de goethitas ($\alpha\text{-FeOOH}$) substituídas com alumínio, em 500 °C por 6 h [41]. As amostras continham partículas com o tamanho variando de 20 até 100 nm, como determinado pelo alargamento das linhas de difração de raios-X. O aquecimento das amostras até 900 °C aumentou a cristalinidade, mas reduziu o valor da solubilidade do alumínio na hematita ($x \sim 0,15$).

A espectroscopia Mössbauer foi aplicada para a determinação quantitativa de misturas goethita-hematita substituídas com alumínio [80]. Os efeitos da cristalinidade e da substituição de alumínio no comportamento magnético e na transição de Morin destes óxidos substituídos também foram estudados [81].

Em baixas temperaturas e para pequenas substituições, os espectros Mössbauer destas hematitas substituídas com alumínio consistem de sextetos com larguras de linha e intensidades assimétricos. Isto é comprovado pelo fato de que estes espectros são compostos de dois padrões Zeeman com campos magnéticos hiperfinos e desdobramentos quadrupolares um pouco diferentes entre si. Segundo os autores, este fato é explicado pela

coexistência de duas fases magnéticas, as fases ferromagnética fraca e antiferromagnética. Em altas temperaturas, os espectros tornam-se simétricos e contém somente um sexteto relativo à fração remanescente da fase ferromagnética fraca.

Musić et al.

Musić *et al.* [82] preparou amostras usando métodos cerâmicos tradicionais. Foram usados como precursores γ -AlOOH e α -Fe₂O₃. Uma série de misturas α -(Al_xFe_{1-x})₂O₃, com x variando de 0 até 1, foram mecanicamente misturadas usando um moinho planetário. Após a mistura, os pós foram prensados e tratados termicamente em várias temperaturas e por períodos de tempo diferentes. Considerando o intervalo total de concentrações, foram observados dois tipos de soluções sólidas da forma α -(Al_xFe_{1-x})₂O₃. Para $0 \leq x \leq 0,27$, observou-se uma solução sólida com parâmetros muito próximos da hematita (fase “F”). Para $0,91 \leq x \leq 1,00$, uma solução sólida com parâmetros muito próximos do corundum (fase “A”) foi observada. Na região $0,27 \leq x \leq 0,91$ existe a coexistência das duas soluções sólidas, com os parâmetros de rede a e c não variando, enquanto a fração de F decresce e a fração de A cresce com x . Os limites de solubilidade propostos são: $27,0 \pm 0,5$ mol% de α -Al₂O₃ em α -Fe₂O₃ e $9,0 \pm 0,5$ mol% de α -Fe₂O₃ em α -Al₂O₃.

Mørup et al.

Mørup *et al.* [83] utilizou a moagem de alta energia para preparar a solução sólida (Fe₂O₃)_{0,25}(Al₂O₃)_{0,75}. Inicialmente, o processo de moagem reduziu o tamanho de partícula da hematita de 10 μ m para 10 nm para a amostra moída por 38 h. A partir de 20 h, a difusão da hematita na matriz de Al₂O₃ começa a acontecer e, depois de 56 h de moagem, as partículas nanoestruturadas de hematita atuam como catalisadores na transformação da fase

γ - para α - Al_2O_3 . Segundo os autores, através da moagem, a hematita difunde-se na matriz de alumina e forma uma única solução sólida com estrutura da alumina. Finalmente, após 122 h de moagem, uma amostra com uma substituição de 25 ± 4 mol % de hematita na matriz de corundum foi obtida.

Os resultados obtidos na difração de raios-X destes compostos mostram, inicialmente, apenas as linhas da hematita e, após 122 h, linhas de uma estrutura do tipo alumina junto a linhas de ferro com estrutura BCC (Figura 2.33). A Tabela 2.3 mostra os parâmetros de rede e tamanhos médios de partícula obtidos através destes difratogramas.

Os resultados de espectroscopia Mössbauer (Figura 2.34) mostram, para a amostra moída por 2 h, um único sexteto com parâmetros hiperfinos muito próximos àqueles da hematita *bulk* (Tabela 2.4). Os espectros das amostras com tempos de moagem intermediários foram ajustados com três sextetos (dois com parâmetros mais próximos da hematita e um com parâmetros mais próximo do α -Fe) e dois dubletos relativos ao Fe^{3+} . O espectro da amostra moída 122 h foi ajustado com um sexteto (α -Fe) e dois dubletos (Fe^{3+}).

A maioria dos resultados apresentados acima mostram que os parâmetros de rede das soluções sólidas Fe_2O_3 - Al_2O_3 devem variar linearmente (ou próximo a isto) com o acréscimo da substituição, ou seja, devem obedecer à lei de Vegard. Além disso, como previsto pelo diagrama de fases original, existe um grande intervalo onde uma solução sólida “rica em ferro” coexiste com uma solução sólida “pobre em ferro”. A solução sólida rica em ferro, como esperado, apresenta um decréscimo nos valores dos seus parâmetros de rede com o aumento da concentração de Al, enquanto a solução sólida pobre em ferro mostra um crescimento dos mesmos. Outro consenso obtido no estudo destas soluções sólidas está relacionado ao comportamento magnético apresentado por estas soluções. As

Tabela 2.3 – Os parâmetros de rede (*a* e *c*) e os tamanhos médios de partícula (*D*) para as amostras com 25 mol% Fe₂O₃-Al₂O₃ em diferentes tempos de moagem, bem como para a amostra moída por 122 h tratada termicamente [83].

Tempo	2 h	20 h	38 h	102 h	122 h	Tratada*
<i>A</i>	5,032(5)	5,045(8)	5,045(9)	4,917(9)	4,861(6)	4,858(5)
<i>C</i>	13,749(5)	13,781(8)	13,774(9)	13,438(9)	13,239(6)	13,223(5)
<i>D</i> [†] (nm)	36(1)	16(1)	10(1)	12(1)	11(1)	13(1)

* A amostra, depois de um tempo de moagem de 122 h, foi tratada termicamente no ar, em 973 K, por uma hora.

† O tamanho médio de partícula (*D*) foi determinado pelo método de Scherrer.

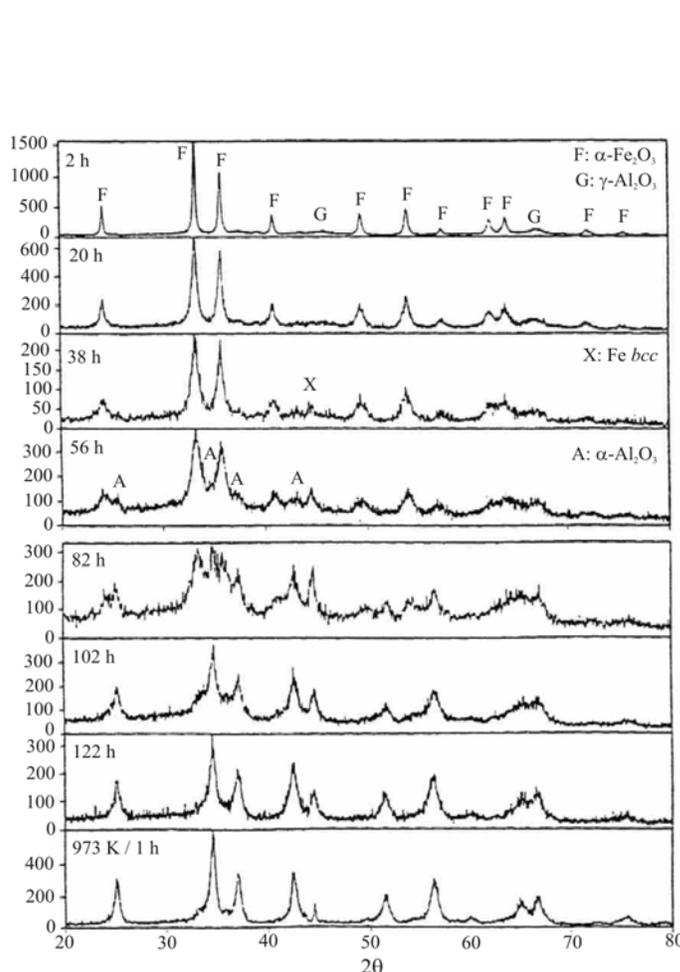


Figura 2.33 – Padrões de DRX para amostras com 25 mol% Fe₂O₃-Al₂O₃, em diferentes tempos de moagem [83].

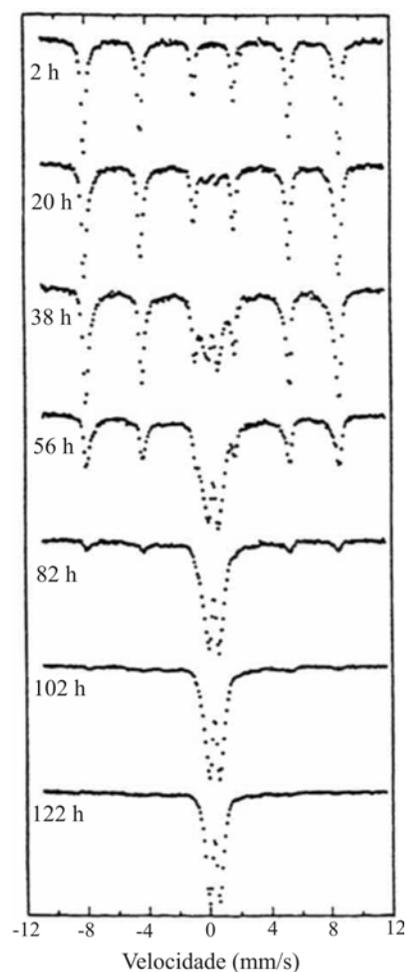


Figura 2.34 – Espectros Mössbauer das amostras 25 mol% Fe₂O₃-Al₂O₃ em diferentes tempos de moagem em 295 K [83].

Tabela 2.4 – Parâmetros hiperfinos: campo magnético hiperfino (B), deslocamento isomérico (δ), desdobramento quadrupolar (ΔE_Q), largura de linha (Γ) e áreas relativas (A) para amostra com 25 mol% $Fe_2O_3-Al_2O_3$ em diferentes tempos de moagem, medidos em temperatura ambiente [83].

Tempo	Parâmetro	M-1*	M-2	M-3	P-1*	P-2
2 h	B (T)	52,0	—	—	—	—
	δ (mm/s)	0,37				
	ΔE_Q (mm/s)	-0,08				
	Γ (mm/s)	0,38				
	A (%)	100				
20 h	B (T)	51,9	49,5	—	—	—
	δ (mm/s)	0,38	0,40		0,42	0,35
	ΔE_Q (mm/s)	-0,09	-0,07		1,33	0,71
	Γ (mm/s)	0,36	0,82		1,10	0,63
	A (%)	65,4	25,9		3,4	5,3
38 h	B (T)	51,6	48,8	29,1	—	—
	δ (mm/s)	0,38	0,37	0,09	0,30	0,35
	ΔE_Q (mm/s)	-0,09	-0,09	-0,04	1,34	0,67
	Γ (mm/s)	0,39	0,89	2,32	0,75	0,51
	A (%)	45,2	22,9	8,0	9,1	14,9
56 h	B (T)	51,5	48,5	29,8	—	—
	δ (mm/s)	0,38	0,36	0,12	0,32	0,34
	ΔE_Q (mm/s)	-0,09	-0,12	-0,02	1,32	0,63
	Γ (mm/s)	0,40	0,66	0,86	0,66	0,45
	A (%)	30,3	12,8	7,6	22,9	26,5
82 h	B (T)	51,4	48,8	30,8	—	—
	δ (mm/s)	0,39	0,36	0,22	0,31	0,33
	ΔE_Q (mm/s)	-0,13	-0,10	-0,09	1,40	0,69
	Γ (mm/s)	0,33	0,92	1,30	0,58	0,46
	A (%)	7,1	7,2	7,9	22,5	55,4
102 h	B (T)	51,7	46,5	30,5	—	—
	δ (mm/s)	0,43	0,50	0,07	0,33	0,33
	ΔE_Q (mm/s)	-0,11	-0,09	-0,01	1,30	0,66
	Γ (mm/s)	0,68	1,09	0,88	0,53	0,42
	A (%)	6,7	3,0	6,3	27,5	56,5
122 h	B (T)	—	—	30,4	—	—
	δ (mm/s)			0,04	0,33	0,32
	ΔE_Q (mm/s)			-0,01	1,03	0,59
	Γ (mm/s)			1,61	0,44	0,32
	A (%)			13,8	40,3	45,9

*Sextetos magnéticos (M-) e dubletos não-magnéticos (P-)

temperaturas de Néel e de Morin devem decrescer com o aumento da substituição de alumínio na hematita chegando, até, a sua completa supressão. Conseqüentemente, este decréscimo afeta outras grandezas como, por exemplo, o campo magnético hiperfino. As

soluções sólidas ricas em ferro apresentam-se, nas medidas de espectroscopia Mössbauer, magneticamente ordenadas, ou seja, resultam em um sexteto com parâmetros hiperfinos próximos àqueles da hematita. Por outro lado, as soluções sólidas pobres em ferro resultam em dubleto(s) com parâmetros hiperfinos atribuídos a sistemas com íons Fe^{3+} .

Mas nem todos os resultados concordam entre si. Como mostrado acima, Majzlan *et al.* mostra um desvio, com relação à lei de Vegard, dos parâmetros de rede. Outro fator que mostra muita discrepância, comparando-se os diferentes resultados, é o limite de existência de soluções sólidas monofásicas, ou seja, o limite de solubilidade. Os resultados apontam uma solução sólida rica em ferro desde ~ 15 mol % alumínio substituído até ~ 33 mol%. Já o limite de solubilidade para a solução sólida pobre em ferro não apresenta grandes diferenças entre os resultados mostrados, este limite está em torno de 10 mol%.

Considerando os relatos apresentados acima, é razoável supor que as discrepâncias entre os resultados apresentados, com relação à formação de soluções sólidas no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, são influenciadas principalmente por diferenças nos arranjos experimentais utilizados na preparação das amostras, bem como na interpretação dos resultados experimentais. A natureza dos precursores, a moagem da mistura dos mesmos e as temperaturas de tratamento térmico são alguns fatores que afetam as propriedades estruturais e magnéticas deste sistema óxido.

Um fator que praticamente não é discutido nos trabalhos que estudam as soluções sólidas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ é o aparecimento de fases espúrias, já que como dito no trabalho de Majzlan *et al.*, na maioria das situações estas soluções sólidas são metaestáveis. Isto leva ao aparecimento de outras fases metaestáveis como a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou fases mais estáveis como a hercinita (FeAl_2O_4).

2.6 - Materiais Nanoestruturados

2.6.1 - Definição

Atualmente, os materiais nanoestruturados são definidos como materiais policristalinos de fase simples ou multifásicos com tamanho de grão na ordem de nanômetros (10^{-9} m = 1 nm), tipicamente menores que 100 nm [84]. Segundo Gleiter [85], um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direção) na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1-10 nm.

Devido a estas dimensões extremamente pequenas, os materiais nanoestruturados são estruturalmente caracterizados por uma grande fração volumétrica de contornos de grãos (ou interfaces), que corresponde a 50% do volume do material, com textura orientada ao acaso e com 50% dos átomos situados nestes contornos [86]. Estas variações nas propriedades resultam do tamanho reduzido, da forma dos cristalitos, da baixa densidade e/ou do número de coordenação nas interfaces entre os elementos estruturais.

Geralmente, os materiais nanoestruturados apresentam propriedades físicas superiores aos policristais convencionais e sólidos amorfos. Por exemplo, os materiais nanoestruturados podem exibir aumento de resistência e/ou dureza, melhor ductilidade e/ou tenacidade, módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico, e propriedades magnéticas melhoradas. No entanto, pelo fato dos materiais nanoestruturados serem metaestáveis, suas estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo-temperatura.

Podemos representar um material nanocristalino com ajuda do modelo de esferas rígidas baseado na suposição de que todos os átomos do material são da mesma espécie

química, porém formando diferentes arranjos atômicos. A estrutura será constituída por átomos em arranjo cristalino formando uma estrutura cristalina normal e por átomos em um arranjo atômico de contorno rodeados por diferentes estruturas cristalinas, como pode ser observado na Figura 2.35, em relação às regiões 1, 2 e 3.

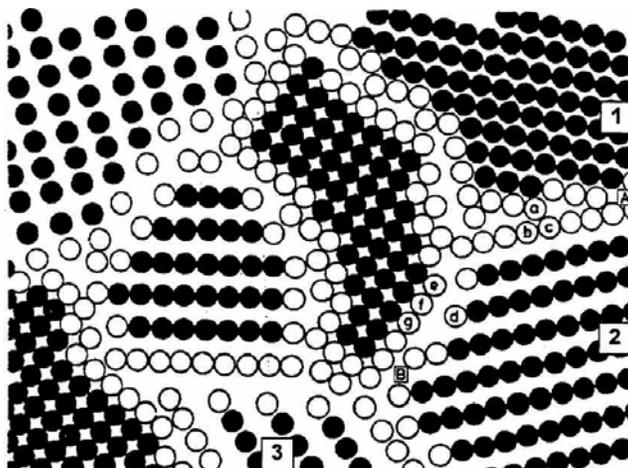


Figura 2.35 - Representação esquemática do material nanoestruturado formado por átomos com arranjo cristalino (círculos escuros) e átomos com arranjo atômico de contorno (círculos claros). Os átomos de contorno são mostrados em posições regulares da estrutura cristalina, porém na realidade, devem relaxar para formar diferentes arranjos atômicos [84].

Conforme a Figura 2.35, os cristais das regiões 1, 2 e 3, são diferentes entre si, e os átomos do contorno A têm arranjo dos átomos diferente do contorno B. Outra característica de materiais nanocristalinos está associada aos espaços interatômicos entre os átomos de contorno A (espaços ab , ac), que diferem dos átomos do contorno B (espaços df , dg).

2.6.2 – Classificação

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias.

- a) A primeira categoria compreende materiais com dimensões reduzidas e/ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos. Este tipo de estrutura pode ser obtido por várias técnicas, tais como deposição química ou

física de vapor, condensação de gás inerte, precipitação de vapor, líquido supersaturado, moagem de alta energia, etc.

- b) A segunda categoria compreende materiais em que a microestrutura é limitada a uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, *nanoclusters* de grafite recoberto com uma camada de partículas de cobalto [87]. Pode-se obter este tipo de estrutura por técnicas de deposição química ou física de vapor e irradiação laser. Sendo este último o procedimento mais aplicado para modificar a composição e/ou a estrutura atômica da superfície de um sólido em escala nanométrica.
- c) A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estruturas na escala de nanômetros. Existem várias técnicas para se obter este tipo de estrutura desde a mistura mecânica (moagem) até a deposição química ou física de vapor.

2.6.3 – Propriedades

Os materiais nanoestruturados diferem dos materiais policristalinos pelo tamanho das unidades estruturais de que são compostos e, freqüentemente, mostram propriedades que são diferentes daquelas dos materiais convencionais quando comparados para a mesma composição química. Estas mudanças incluem aumentos na condutividade elétrica em cerâmicas, na resistividade elétrica de metais e na coercividade magnética de nanopartículas. Estes materiais apresentam, também, um aumento na dureza/resistência e melhora na ductibilidade/tenacidade de metais e ligas [88], como também uma alta atividade catalítica e um aumento na eficiência luminescente de semicondutores [89].

A microestrutura, dimensões e distribuição dos grãos, morfologia de contorno de grão, contorno de interfaces e arranjo atômico formados nos produtos finais determinam essas propriedades.

2.6.4 – Métodos para a produção de materiais nanoestruturados

Em princípio, qualquer método capaz de produzir grãos muito pequenos pode ser usado para obter materiais nanoestruturados. Os seguintes métodos têm sido utilizados para a produção de materiais nanoestruturados: (a) consolidação de partículas ultrafinas sintetizadas por redução química [90, 91]; (b) cristalização de fases amorfas [92, 93]; (c) compactação de pós ultrafinos obtidos por reação / condensação em fase gasosa [94, 95]; (d) consolidação de partículas ultrafinas produzidas por evaporação [96]; (e) consolidação de partículas por reação de estado sólido em moagem com reação [97]; (f) consolidação de partículas ultrafinas produzidas por diferentes métodos de precipitação química (incluindo os métodos de sol-gel) [98]. Além destes processos, os métodos mais comuns para produção de materiais nanoestruturados estão apresentados na Tabela 2.5 [86].

Tabela 2.5 – Métodos de síntese de materiais nanoestruturados.

Fase inicial	Técnicas
Vapor	Condensação na presença de gás inerte Desintegração de catodo Plasma Deposição de vapor (física e química)
Líquido	Eletrodeposição Solidificação rápida
Sólido	Mistura mecânica / moagem Desgaste por deslizamento Erosão por centelha (eletrodo)

2.7 – A Moagem de Alta Energia

A Física dos Materiais tem continuamente direcionado suas investigações científicas para melhorias das propriedades e do desempenho dos materiais. Melhorias significantes

em propriedades mecânicas, químicas e físicas tem sido alcançadas através de modificações químicas e métodos convencionais de processamento térmico, mecânico e termoquímico. Entretanto, a demanda sempre crescente para materiais “estáveis em temperaturas mais altas”, “mais fortes”, “mais duros” e “mais leves” que os tradicionais tem levado ao desenho e desenvolvimento de materiais avançados. As indústrias de alta tecnologia têm fornecido grandes estímulos a estes esforços.

Materiais avançados podem ser definidos como aqueles que, em primeira consideração, são submetidos à síntese e controle de estrutura sistemáticos para produzir um conjunto preciso de propriedades para aplicações demandadas [99]. Atualmente, sabe-se que a estrutura e a constituição de materiais avançados podem ser melhor controlados processando-os através de condições de não-equilíbrio (ou longe-do-equilíbrio) [1]. Entre muitos destes processos, que estão em uso comercial, a solidificação rápida do estado líquido [100, 101], a fusão mecânica [102-105], o processamento a plasma [98, 106] e a deposição de vapor [98, 107] têm recebido muita atenção dos pesquisadores. O tema central em todas estas técnicas é sintetizar materiais em um estado de não-equilíbrio através da “energização” (levando o material a altas temperaturas) e do resfriamento rápido (Figura 2.36). A energização envolve a elevação (ida) do material a um estado *altamente fora do equilíbrio* (metaestável) através de alguns processos dinâmicos externos, como por exemplo, fusão direta, evaporação, irradiação, aplicação de pressão ou armazenamento de energia mecânica através da deformação plástica [108]. Geralmente, a energização pode envolver também uma possível mudança de estado de sólido para líquido ou gás. O material é então resfriado em um estado configuracionalmente “congelado”, que pode então ser usado como um precursor para se obter a constituição química e/ou microestrutura desejadas através de subsequente tratamento térmico/processamento. Assim, vem sendo

mostrado que materiais processados desta maneira possuem características físicas e mecânicas melhoradas em comparação com materiais processados de forma convencional.

A habilidade das diferentes técnicas de processamento de sintetizar estruturas metaestáveis pode ser convenientemente avaliada através da medida ou da estimativa da “distância” do equilíbrio, i.e., a máxima energia que pode ser armazenada

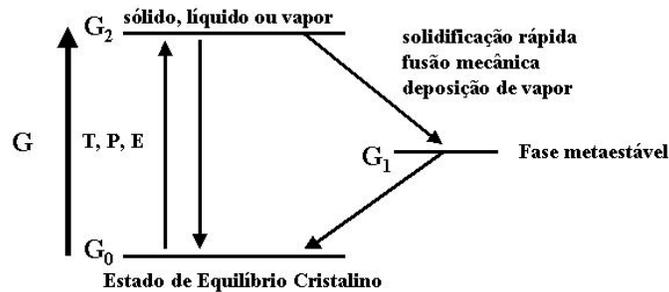


Figura 2.36 – Conceitos básicos de “energização e resfriamento” para sintetizar materiais de não equilíbrio.

além daquela da estrutura de equilíbrio/estável. Isto tem sido feito por diferentes pesquisadores para diferentes técnicas de processamento de não-equilíbrio [106, 109-111]. As técnicas de deposição por vapor e implantação de íons, por exemplo, apresentam desvios do equilíbrio bastante grandes. Entretanto, a fusão mecânica é uma técnica que leva o material processado muito mais longe do equilíbrio do que, por exemplo, a solidificação rápida, que tem mostrado um grande potencial no desenvolvimento de materiais de não-equilíbrio [1, 98, 99]. A Tabela 2.6 resume os desvios calculados para diferentes técnicas de processamento.

Nesta seção discutiremos alguns dos recentes avanços que têm ocorrido durante os últimos anos na síntese de fases de equilíbrio e ligas metaestáveis através de uma técnica de processamento simples e barata - fusão/mistura mecânica de pós de metais e óxidos metálicos.

Tabela 2.6 – Desvios do equilíbrio obtidos em diferentes técnicas de processamento de não-equilíbrio.

Técnica	Desvio máximo do equilíbrio (kJ/mol) [108, 109]
Resfriamento do estado sólido	16
Solidificação rápida	24
Fusão mecânica	30
Irradiação / implantação de íons	30
Condensação a partir do vapor	160

2.7.1 - Nomenclatura

A *Fusão Mecânica* descreve o processo em que misturas de pós (de diferentes metais, óxidos ou ligas/compostos) são moídas entre si. Neste processo, estão envolvidas transferências de materiais para se obter uma liga homogênea. Por outro lado, a moagem de pós de composições uniformes (algumas vezes estequiométricas), onde a transferência de material não é necessária para a homogeneização, vem sendo chamada de *Moagem Mecânica*.

A *Moagem de Reação* é o processo de moagem mecânica acompanhada por uma reação de estado sólido.

A *Síntese Mecanoquímica* de materiais é o nome geral dado ao processo de moagem de metais e óxidos envolvendo reações químicas que ocorre durante a moagem. Estas reações podem ser usadas, por exemplo, para reduzir óxidos e cloretos metálicos a metais puros, ligas e compostos.

Dois ou mais dos conceitos acima podem ser aplicados a um mesmo processo.

2.7.2 - O processo da fusão mecânica

O processo da fusão mecânica se inicia com a mistura dos pós dos precursores, na proporção correta para se obter a fase desejada, e a inserção destes pós (misturados) no

moinho junto com o meio de moagem (geralmente esferas de aço). Esta mistura é então moída por um tempo necessário para se alcançar um estado desejado, ou seja, quando, por exemplo, a composição de cada partícula do pó moído é a mesma da proporção dos elementos dos pós inicialmente misturados (fase desejada). A partir disso, o pó pode ser compactado e tratado termicamente para se obter a microestrutura e as propriedades desejadas. Portanto, os materiais precursores, o moinho e as variáveis do processo são componentes importantes do processo da fusão mecânica.

Os materiais precursores

Os materiais precursores utilizados no processo de fusão mecânica são facilmente encontrados, comercialmente, na forma de pós que possuem tamanhos de partículas em um intervalo de 1 - 200 μm . Entretanto, o tamanho de partícula dos pós não é um fator crítico, desde que o tamanho seja menor do que o tamanho da(s) bola(s) utilizada(s) como meio de moagem. Isto porque o tamanho de partícula do pó diminui exponencialmente com o tempo de moagem e atinge o valor de poucos micrometros em poucos minutos de moagem. Os pós precursores se apresentam em amplas categorias de metais puros, ligas, pré-ligas, óxidos e compostos refratários.

Tipos de moinhos

Diferentes tipos de equipamentos de moagem de alta energia são usados para produzir pós fundidos mecanicamente. Estes se diferenciam em sua capacidade, eficiência de moagem e arranjos adicionais para resfriamento, aquecimento, etc. A seguir apresentamos uma breve descrição de alguns modelos de moinhos disponíveis para o processo de fusão mecânica.

Moinho do tipo shaker - SPEX

O moinho do tipo *shaker* (moinhos SPEX) é uma variedade muito comum entre os moinhos comerciais (Figura 2.37) que podem moer entre 10 e 20 g de pó por vez. O modelo mais simples deste moinho possui um vaso de moagem (que contém a amostra e a(s) bola(s) de moagem) que, preso por uma trava, é oscilado energicamente para frente e para trás milhares de vezes por minuto. O movimento de sacudir para frente e para trás é combinado com movimentos laterais das extremidades do vaso de moagem. Por causa da amplitude (~ 5 cm) e da velocidade do movimento do vaso de moagem (~ 1200 rpm), as velocidades das esferas são altas (~ 5 m/s) e, conseqüentemente, a força do impacto das esferas também é grande. Portanto, este moinho pode ser considerado de alta energia.

Moinho de bolas planetário

Outro moinho muito usado em experimentos de fusão mecânica é o moinho de bolas planetário (associado aos moinhos comerciais Pulverisette), no qual poucas centenas de gramas de pó podem ser moídos a cada vez (Figura 2.38). O moinho de bolas planetário possui este nome devido ao movimento de seu vaso de moagem ser similar ao de um planeta. Ele é arranjado em um disco suporte rotativo e um mecanismo especial faz com que ele gire ao redor de seu próprio eixo. A força centrífuga produzida através da rotação do vaso de moagem ao redor de seu próprio eixo, e aquela produzida pela rotação do disco suporte, atuam, ambas, no conteúdo do vaso de moagem (o material a ser moído e as esferas de moagem). Como o vaso de moagem e o disco de suporte giram em sentidos opostos, as forças centrífugas atuam alternadamente no mesmo sentido e em sentidos opostos. Isto leva as esferas de moagem a se mover na parede interna do vaso de moagem –



Figura 2.37 – Moinho do tipo *shaker* (moinhos SPEX).



Figura 2.38 - Moinho de bolas planetário Pulverisette.

causando um efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído e das esferas de moagem decolando e viajando livremente no interior do vaso de moagem, e colidindo contra a parede interna oposta - o efeito do impacto (Figura 2.39).

Attritor

Um *attritor* (Figura 2.40) consiste de um tambor vertical com uma série de “pás” dentro dele. Colocadas progressivamente em ângulos determinados para cada uma, as pás

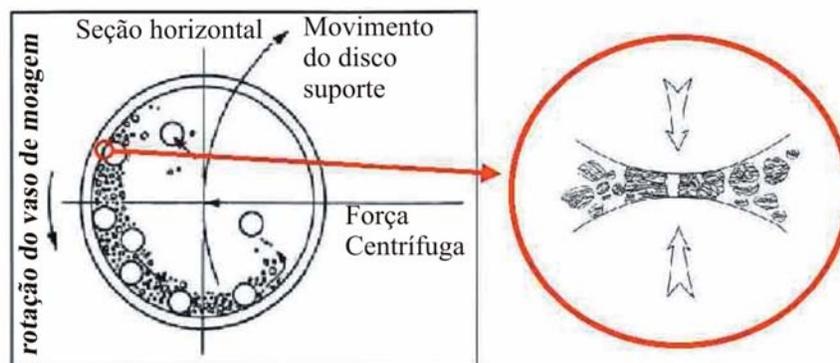


Figura 2.39 – Efeito de fricção, seguido pelo efeito do material sendo moído e das esferas de moagem decolando e viajando livremente no interior do vaso de moagem, e colidindo contra a parede interna oposta.

energizam a carga de esferas, causando redução no tamanho do pó, por causa do impacto entre as esferas; entre as esferas e as paredes do tambor e entre as esferas, o eixo agitador e as pás. Algumas reduções de tamanho aparecem através de colisões interpartículas e através do escorregamento das esferas. Um poderoso motor gira as pás, que agitam as esferas de aço ao redor do tambor.



Figura 2.40 – Moinho do tipo *attritor*.

Variáveis do processo

A fusão mecânica é um processo complexo e por isso envolve a otimização de um número de variáveis para se alcançar a fase e/ou a microestrutura desejadas. Alguns dos parâmetros mais importantes entre os que tem algum efeito na constituição final do pó serão descritos a seguir.

Tipo de moinho

Como descrito acima existem vários tipos diferentes de moinhos que são utilizados na fusão mecânica. Estes moinhos diferem na sua capacidade, velocidade de rotação e na sua habilidade de controlar a operação através da variação da temperatura de moagem e da

minimização da contaminação dos pós. Dependendo do tipo de pó, da quantidade de pó e da constituição final desejada, um determinado moinho pode ser escolhido.

Tabela 2.7 – Capacidades típicas de alguns moinhos.

Moinho	Massa de Amostra
Shaker	até 2 g
Planetário	até 250 g
Attritor	de 0,5 até 100 kg

Vaso de moagem

O material utilizado na confecção do vaso de moagem é importante porque, devido aos impactos nas paredes internas do vaso durante a moagem, certa quantidade deste material pode ser “arrancada” e, conseqüentemente, incorporada ao pó. Isto pode contaminar ou alterar a estequiometria do pó. Se o material do vaso de moagem é diferente daquele do pó, então o pó pode ser contaminado com o material do mesmo. Por outro lado, se os dois materiais são os mesmos, então a estequiometria pode ser alterada se não forem tomadas as devidas precauções para compensar a quantidade incorporada ao pó. Aço endurecido, aço ferramenta, aço-cromo endurecido, aço temperado, aço-inox, carbetto de tungstênio e outros tipos de aços são os materiais mais utilizados na confecção de vasos de moagem. Alguns materiais específicos são utilizados para situações especiais: cobre, titânio, corundum sinterizado, ytria estabilizada com zircônia, safira, ágata, porcelana, entre outros. O formato do vaso também é importante, especialmente o desenho interno do mesmo.

Velocidade de rotação

É fácil de visualizar que, quanto mais rápido o vaso girar, maior será a energia fornecida para o pó. Mas, dependendo do desenho do moinho existem certas limitações com relação a velocidade máxima que pode ser empregada. Por exemplo, em um moinho de bolas convencional o aumento da velocidade de rotação pode aumentar a velocidade com que a(s) bola(s) se move(m). Acima de uma velocidade crítica, as esferas podem ser fixadas nas paredes internas do vaso de moagem e não exercerem força de impacto nenhuma. Portanto, a velocidade máxima deve estar logo abaixo do valor crítico para que as esferas possam ter o maior peso e produzir a máxima energia de colisão.

Outra limitação para a velocidade máxima está no fato de que para altas velocidades (ou intensidades de moagem) a temperatura do vaso pode alcançar valores elevados. Isto pode ser vantajoso nos casos em que a difusão é necessária para se promover a homogeneização e/ou a fusão dos pós. Mas, em alguns casos, este acréscimo na temperatura pode ser desvantajoso, porque o mesmo acelera o processo de transformação e resulta na decomposição de soluções sólidas supersaturadas ou outras fases metaestáveis formadas durante a moagem. Da mesma forma, as altas temperaturas geradas também podem facilitar a contaminação dos pós.

Tempo de moagem

O tempo de moagem é o parâmetro mais importante. Normalmente o tempo de moagem é escolhido para produzir um estado intermediário entre os estados de fratura e fusão a frio das partículas do pó. Os tempos de moagem necessários variam dependendo do tipo de moinho utilizado, da intensidade de moagem, da razão massa de esferas – massa de amostra e da temperatura de moagem. Estes tempos são definidos para cada combinação

dos parâmetros citados acima e para cada sistema de pós em particular. Porém, o nível de contaminação aumenta e fases indesejáveis formam-se se o pó for moído por um tempo maior do que o necessário. Portanto, o pó deve ser moído somente até o tempo necessário para se formar a fase desejada e não além disso.

Meio de moagem

Quando falamos em meio de moagem, estamos falando do vaso de moagem e das esferas utilizadas na moagem. A densidade do material que será utilizado como meio de moagem deve ser grande o suficiente para que as esferas criem uma força de impacto suficiente no pó. É normalmente desejável que o vaso de moagem e as esferas de moagem sejam constituídos do mesmo material do pó que está sendo moído para se evitar contaminações com elementos indesejáveis.

O tamanho do meio de moagem também influencia a eficiência da moagem. De uma forma geral, um tamanho grande (e uma alta densidade) são desejáveis porque uma massa maior de esferas pode transferir mais energia de impacto às partículas do pó. Sabe-se que a constituição final do pó depende do tamanho do meio de moagem utilizado. Por exemplo, tem sido publicado na literatura que tamanhos de esferas pequenos favorecem a



Figura 2.41 – Exemplos de meios de moagem de moinhos do tipo (a) *shaker*, (b) planetário e (c) *attritor*.

formação de fases amorfas [112]. Estes trabalhos sugerem que esferas pequenas produzem uma ação friccional intensa, que promove a formação da fase amorfa. De fato, foi constatado que condições “suaves” de moagem (tamanhos de esferas pequenos, pequenas energias e pequenas razões massa de esferas – massa de amostra) favorecem a amorfização ou a formação de fases metaestáveis [113, 114].

Materiais Abrasivos

Quando voltamos nossa atenção para os materiais listados na parte superior da Tabela 2.8, vemos que muitos dos materiais de maior dureza enquadram-se na categoria dos compostos cerâmicos. Entre eles, a alumina e carbetos de silício são freqüentemente utilizados como abrasivos em aplicações comerciais. Embora a dureza, *de per si*, seja uma característica importante para os abrasivos, a tenacidade apresenta igual importância, especialmente quando o abrasivo é usado para polir materiais dúcteis de alta resistência. Também, como uma ação abrasiva é essencialmente uma ação de corte (Figura 2.42), desenvolvem-se altas temperaturas localizadas, e a refratariedade é um fator necessário. Felizmente, não há maiores problemas para se obter de uma maneira combinada altos valores de dureza e refratariedade, pois ligações interatômicas fortes garantem, simultaneamente, dureza e refratariedade (Tabela 2.8).

Dureza. A dureza de um material é geralmente indicada por uma de duas escalas. A *escala de Mohs* concerne à dureza dinâmica, ou dureza de corte, e ordena os materiais segundo resultados obtidos quando um material mais mole é riscado por outro mais duro. A *escala Knoop* baseia-se no grau de penetração de um material mole por um material mais duro; é somente um teste estático. Ambos os ensaios, embora intimamente relacionados,

não apresentam correlação perfeita. A escala de *Mohs* é um índice de dureza simples e grandemente empregado, porém não é satisfatória para medir a dureza dos materiais cerâmicos abrasivos, pois todos eles têm valores de dureza iguais ou superiores a 9, como se pode ver na Tabela 2.8. A escala *Knoop* é um pouco mais quantitativa, pois apresenta números disponíveis para estabelecer uma gradação da dureza.

Tenacidade. A tenacidade de diferentes materiais abrasivos depende de numerosas variáveis. Tomemos a α -Al₂O₃ como exemplo. Quando temos uma alumina pura, os grãos abrasivos (brancos) são extremamente friáveis e rompem-se facilmente sob tensões de polimento. Em contraste, uma α -Al₂O₃ contendo Fe₂O₃ e TiO₂ em solução sólida

Tabela 2.8. Dureza dos materiais abrasivos [68].

Material	Composição	Dureza Mohs	Dureza Knoop Aproximada	Temperatura de fusão, °C
Diamante	C	10	8 000	> 3 500
Carbeto de boro	B ₄ C	—	3 500	2 450
Carbeto de silício	SiC	—	3 000	>2 700
Carbeto de titânio	TiC	—	2 800	3 190
Carbeto de tungstênio	WC	—	2 100	2 770
Alumina	α -Al ₂ O ₃	9	2 000	2 050
Topázio	SiAl ₂ F ₂ O ₄	8	1 500	Dissocia-se
Quartzo	SiO ₂	7	1 000	Transforma-se
Ortoclásio	KAlSi ₃ O ₆	6	600	Dissocia-se
Apatita	Ca ₅ P ₂ O ₁₂ F	5	500	~1 400
Fluorita	CaF ₂	4	200	1 330
Calcita	CaCO ₃	3	150	Dissocia-se
Gipsita	CaSO ₂ (OH) ₄	2	50	Dissocia-se
Talco	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	1	20	Dissocia-se

(vermelho ou marrom) é apreciavelmente mais tenaz e mais resistente à abrasão e à ruptura (por razões ainda não bem esclarecidas pela experiência). A importância comercial dessa diferença entre a α - Al_2O_3 pura e suas variações implica na escolha do abrasivo certo para o fim certo. Para polir materiais duros, o grão friável é melhor, pois conserva seus cantos angulosos, muito embora isso implique num desgaste mais rápido de ambos, abrasivo e peça. Assim como para a dureza, não há também nenhum teste quantitativo razoável para a tenacidade ou friabilidade de um abrasivo, pois muitos fatores influem: resistência mecânica, ductibilidade, geometria, velocidade de corte e outros.

Razão massa de esferas – massa de amostra (REA)

A REA possui um efeito significativo no tempo necessário para se alcançar uma fase particular no pó que está sendo moído. Quanto maior for a REA, menor será o tempo de moagem necessário. Em uma REA grande, devido ao aumento na proporção do peso de esferas, o número de colisões por unidade de tempo aumenta e conseqüentemente mais

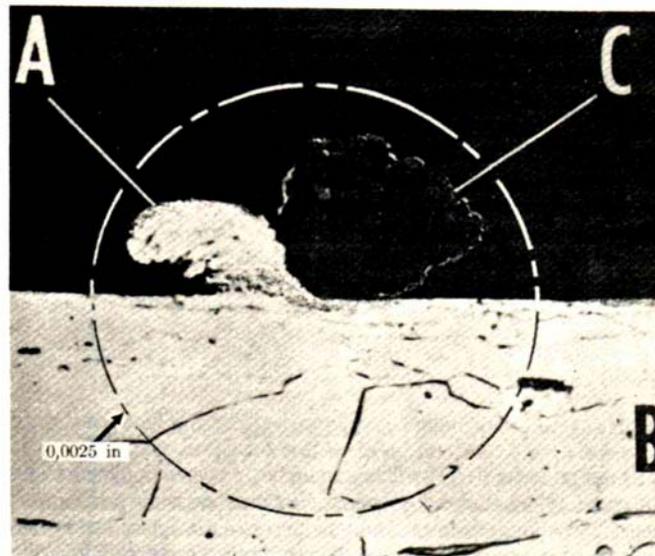


Figura 2.42. Fotografia (1000 x) da ação abrasiva. O cavaco de aço (A) está sendo retirado da peça (B) pelo grão abrasivo (C) [68].

energia é transferida para as partículas do pó e a fusão acontece mais rápida. Porém, se escolhermos uma REA excessiva, podem ocorrer reações indesejáveis.

Atmosfera de moagem

O maior efeito da atmosfera de moagem está na contaminação ou oxidação do pó. Portanto, os pós devem ser moídos em vasos que foram evacuados e/ou completados com um gás inerte como argônio ou hélio (o nitrogênio e o oxigênio reagem com pós metálicos e, conseqüentemente, não podem ser usados para prevenir contaminações durante a moagem, a menos que se esteja interessado em produzir nitretos ou óxidos). Argônio altamente puro é o ambiente mais comum para se prevenir oxidações e/ou contaminações dos pós.

Temperatura de moagem

A temperatura de moagem é outro parâmetro importante na decisão da constituição do pó moído. Desde que processos de difusão são envolvidos na formação de ligas, mesmo que o produto final seja uma solução sólida, um intermetálico, uma nanoestrutura ou uma fase amorfa, espera-se que a temperatura de moagem tenha um efeito significativo em qualquer liga.

Capítulo 3 - Descrição Experimental

Neste capítulo estão descritos os métodos utilizados na preparação e nas caracterizações estrutural e magnética das amostras do sistema $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ preparadas no presente trabalho.

3.1 Preparação das amostras

As amostras produzidas foram processadas a partir da moagem da mistura dos pós precursores de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – Acros Organics, 99,999 % (< 100 mesh) - e alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) – Vetec, 99,9 % (< 200 mesh), em um moinho de bolas do tipo planetário, de diversas maneiras.

A seguir descreveremos todas variáveis envolvidas no processo de preparação das amostras.

- **O moinho:**

O moinho de bolas utilizado é do tipo planetário, Fritsch - modelo Pulverisette 6. Este equipamento pode aplicar ao vaso de moagem, onde estão contidas as esferas e a amostra, uma rotação de 100 rpm até 600 rpm. Possui um controle eletrônico do tempo de moagem, o que nos permitiu a realização de moagens em intervalos de 1 h, com 10 minutos de interrupção entre cada intervalo de moagem. Este procedimento foi adotado para se reduzir o efeito da temperatura no resultado final da moagem, uma vez que longos e contínuos tempos de moagem levam a altas temperaturas no interior do vaso elevando, conseqüentemente, a temperatura da amostra.

- **A razão massa de esferas / massa de amostra:**

A razão massa de esferas / massa de amostra não foi uma variável neste trabalho, ou seja, ela foi mantida constante em todas as moagens (30:1).

- **O meio de moagem:**

Foram utilizados dois meios de moagem. O primeiro consistiu de um vaso de moagem, com capacidade para 80 ml de amostra, de aço-inox carregado com esferas de aço-inox. Chamaremos este meio de moagem de “meio metálico” (MM). O segundo foi formado por um vaso de moagem de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), também com 80 ml de capacidade, carregado com cilindros de zircônia (ZrO_2). Este meio chamaremos de “meio cerâmico” (MC).

- **A atmosfera de moagem:**

Todas as amostras produzidas neste trabalho foram moídas em uma atmosfera de argônio.

- **A concentração:**

Foram produzidas amostras do sistema $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ com concentração nominal de hematita, x , entre 0,01 e 0,75.

- **A velocidade de rotação:**

Na produção das amostras, variamos a velocidade de rotação do vaso de moagem e do disco suporte desde 100 rpm até 600 rpm.

- **O tempo de moagem:**

As amostras foram moídas em intervalos de tempo variando entre 3 h e 72 h.

- **Os tratamentos térmicos:**

Para um melhor entendimento da evolução das fases formadas na moagem, algumas amostras foram submetidas posteriormente a tratamentos térmicos com duração de

3.2 - As caracterizações

3.2.1 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

As Figuras 3.3 (a) e (b) mostram o esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão (MET): um canhão, que gera um feixe de elétrons de alta energia, tipicamente de 100 a 300 keV; um conjunto de lentes condensadoras (C_1 , C_2 e C_3), que transmitem o feixe até a amostra; a lente objetiva, que recombina os feixes difratados e transmitidos para a formação da imagem; e um conjunto de lentes intermediárias que projetam a imagem em uma tela ou detetor. A recombinação dos feixes difratados e transmitidos com diferentes intensidades resulta na diferença de contraste da imagem formada [115].

Todo o estudo de caracterização usando MET foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, num equipamento JEOL – JEM 2010 200kV, com resolução para imagem de ponto igual a 0,25 nm, com faixa de magnificação entre 2.000 X e 1.200.000 X e diâmetro mínimo do feixe de 1,5 nm.

Um esquema do processo de preparação das amostras analisadas no MET é apresentado na Figura 3.4. O método utilizado em nosso caso específico consistiu, primeiramente, na dispersão da amostra em cola a base de resina epóxi. Após este processo, utilizou-se a mistura cola + amostra para se fazer um “sanduíche” de pedaços de sílicio (utilizados como substrato na preparação de filmes finos). Com o “sanduíche” pronto, em uma politriz, diminuiu-se a espessura do mesmo até 100 μm e, em um equipamento de polimento esférico (Dimpler), diminuiu-se a espessura da região central da amostra até ~ 20 μm . Na sequência, através do processo de polimento iônico da superfície (a superfície da

amostra foi bombardeada com um feixe de íons de argônio em um *ion milling*), produziu-se um pequeno furo no centro da região mais fina da amostra. A partir disso, observou-se as partículas presas à cola da borda do furo.

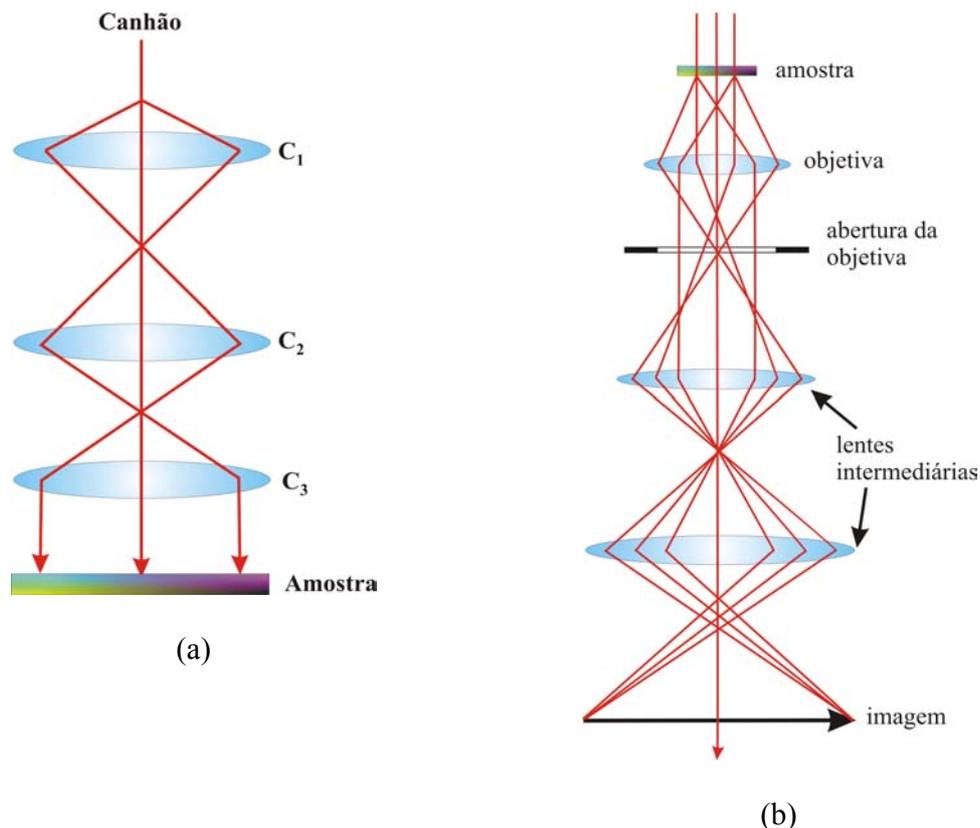


Figura 3.3 – (a) e (b): esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão [115].

3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura utilizado, conforme pode ser visto na Figura 3.5, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. Um feixe de elétrons com cerca de 20 keV, gerado em um canhão similar ao do MET, é desmagnificado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Este feixe é focalizado sobre a amostra, e

mediante bobinas defletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da mesma. Como consequência, uma série de sinais são emitidos, dos quais destacam-se os elétrons secundários com cerca de 50 eV. Estes elétrons são captados por um detector cuja resposta modula o brilho de uma tela, e que é varrido em sincronismo com o feixe eletrônico. Portanto, a cada ponto da amostra corresponde um ponto da tela, e nele é mapeada a

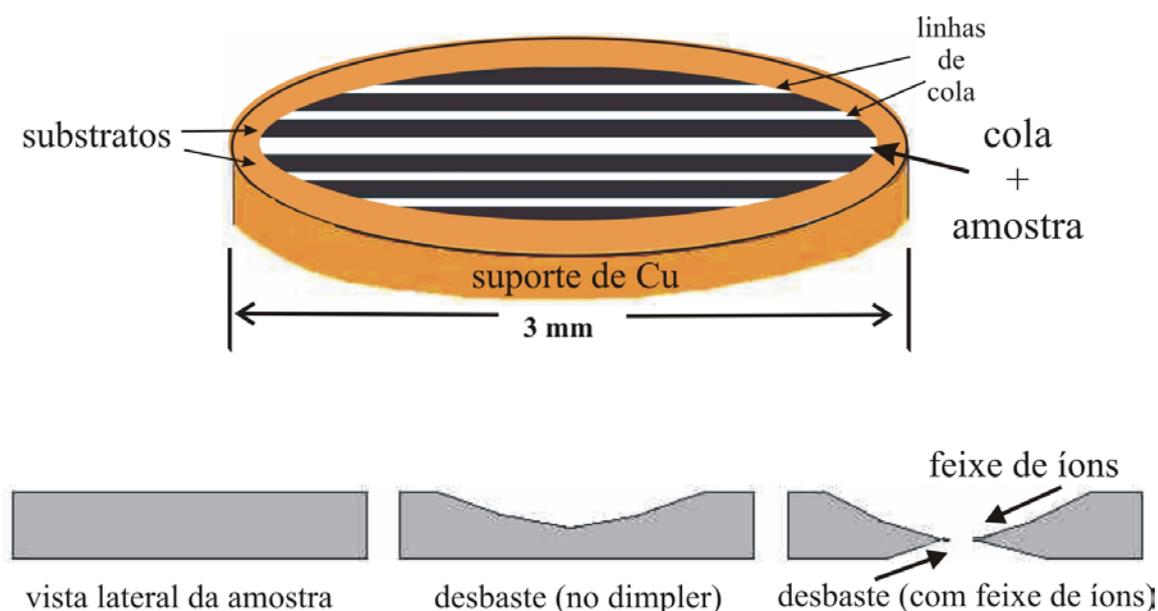


Figura 3.4 – Esquema mostrando a geometria da amostra preparada para microscopia eletrônica de transmissão.

resposta do objeto ao feixe de excitação. O aumento é obtido pela relação entre a área varrida sobre a amostra, e a área da tela.

Os estudos usando MEV foram realizados no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, num equipamento Shimadzu SS-550.

3.2.3 - Difração de Raios – X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro automatizado SIEMENS - modelo D-500, operando na geometria convencional $\theta-2\theta$, no

Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$), com cristal monocromador de grafite no feixe secundário e todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente. No procedimento de análise dos difratogramas obtidos e na indexação dos picos de reflexão das várias fases observadas utilizou-se o método de Rietveld [116,117].

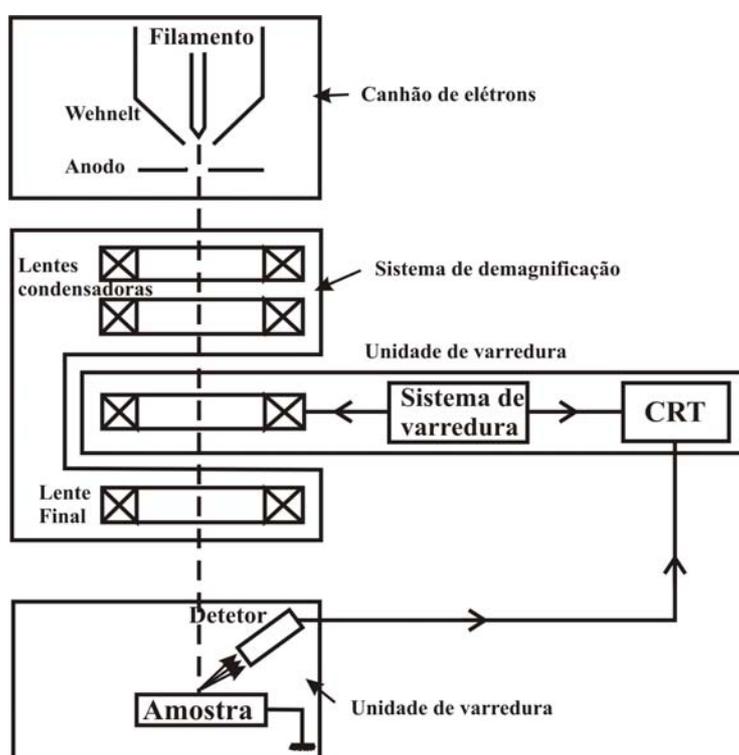


Figura 3.5 – Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.

O Método de Rietveld. Perfil Calculado

O método Rietveld é uma ferramenta amplamente usada para caracterização estrutural de compostos cristalinos. Sua utilização vem crescendo desde a sua criação na década de 60, existindo atualmente inúmeros programas computacionais dedicados à implementação desse método de refinamento estrutural. Entre esses programas destaca-se,

devido ao seu grande uso na literatura, o Programa FullProf [18] que além de ser de fácil utilização é continuamente atualizado (veja o site <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>) e totalmente livre.

O Método de Rietveld consiste do refinamento de uma estrutura cristalina através da minimização da diferença quadrática ponderada entre os padrões observado (y_i) e calculado ($y_{c,i}$) contra o vetor de parâmetros $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_p)$ (Figura 3.6). A função minimizada no Método de Rietveld é:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i \{y_i - y_{c,i}(\alpha)\}^2.$$

A curva teórica contém parâmetros estruturais, tais como dimensões de célula unitária e posições atômicas, de modo que o procedimento de ajuste resulta no refinamento dos parâmetros inicialmente utilizados. Neste contexto, um padrão de difração de pó pode ser coletado na forma numérica para um conjunto discreto de ângulos de espalhamento. Vamos chamar esta variável de espalhamento de T . Então, o padrão de difração de pó é geralmente dado por dois arranjos $\{T_i, y_i\}_{i=1, \dots, n}$. O perfil pode ser modelado utilizando contagens calculadas no i -ésimo passo através da soma das contribuições das reflexões de Bragg vizinhas com o *background*:

$$y_{c,i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{\mathbf{h}} I_{\phi, \mathbf{h}} \Omega(T_i - T_{\phi, \mathbf{h}}) + b_i$$

O vetor \mathbf{h} ($= \mathbf{H}$, ou $\mathbf{H} + \mathbf{k}$) rotula as reflexões de Bragg, o símbolo subscripto ϕ indica a fase e varia de 1 até o número total de fases presentes no modelo. O termo fase é sinônimo de “um mesmo procedimento para o cálculo de intensidades integradas”, $I_{\phi, \mathbf{h}}$. A expressão geral para a intensidade integrada é:

$$I_{\phi, \mathbf{h}} = \{LAPCF^2\}_{\phi, \mathbf{h}}$$

O significado dos diferentes termos das equações apresentadas acima é o seguinte:

- S_ϕ é o fator de escala da fase ϕ ;
- L_h contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
- F_h é o fator de estrutura;
- A_h é a correção de absorção;
- P_h é a função de orientação preferencial;
- Ω é a função de perfil da reflexão que modela tanto os efeitos instrumentais como da amostra;
- C_h inclui correções especiais (não linearidade, eficiências, correções especiais de absorção, extinção, etc);
- b_i é a contagem do *background*.

Decomposição do padrão total (Profile Matching)

Além de refinamento estrutural, o método Rietveld permite a identificação de fases presentes na amostra, através de indexação dos picos de Bragg. Este procedimento, que é conhecido também como ajuste de Le Bail [118], não necessita nenhuma informação estrutural exceto parâmetros de célula unitária e parâmetros de resolução. Um método similar desenvolvido por Pawley utiliza o método dos mínimos quadrados com vínculos [119]. Uma discussão a respeito do algoritmo de *profile matching* utilizado neste método de refinamento pode ser encontrada na referência [120]. Este método torna os dados de entrada mais simples e aumenta consideravelmente o campo de aplicação do refinamento do perfil do padrão do pó. No programa FullProf este modo de refinamento pode ser utilizado através de um *profile matching* com fator de escala constante. Neste modo de refinamento,

o fator de escala não pode ser variado e as intensidades integradas são refinadas individualmente utilizando iterativamente a fórmula de Rietveld para se obter as intensidades integradas observadas.

Para se obter parâmetros estruturais como, por exemplo, posições atômicas e ocupação de sítios e as quantidades relativas entre as fases presentes em uma amostra, necessitamos de uma boa estatística e um pequeno passo na obtenção do difratograma experimental. Como nem todos os padrões obtidos nesta tese obedecem a estes requisitos, utilizamos o *profile matching* com fator de escala constante no refinamento dos mesmos. Mesmo com padrões “não-ideais”, os parâmetros de rede e as larguras de linha (utilizadas no cálculo do tamanho de partícula) podem ser obtidos com valores bastante confiáveis.

A fórmula de Scherrer

O tamanho médio de partícula (A) pode ser obtido através do alargamento das linhas de DRX utilizando-se a fórmula de Scherrer. Esta fórmula descreve, a partir da largura corrigida de uma linha de DRX, em um ângulo θ , o tamanho médio de partícula de um domínio perpendicular ao plano hkl :

$$A_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda do raio-X, b é o alargamento da linha de DRX a meia altura e K é um fator de forma. Por facilidade vamos considerar as partículas esféricas ($K = 1$). Para se obter valores precisos de A_{hkl} deveríamos considerar a contribuição das tensões estruturais. Entretanto, a fórmula de Scherrer não leva este fato em conta. Portanto, ela nos fornece apenas uma estimativa de A_{hkl} .

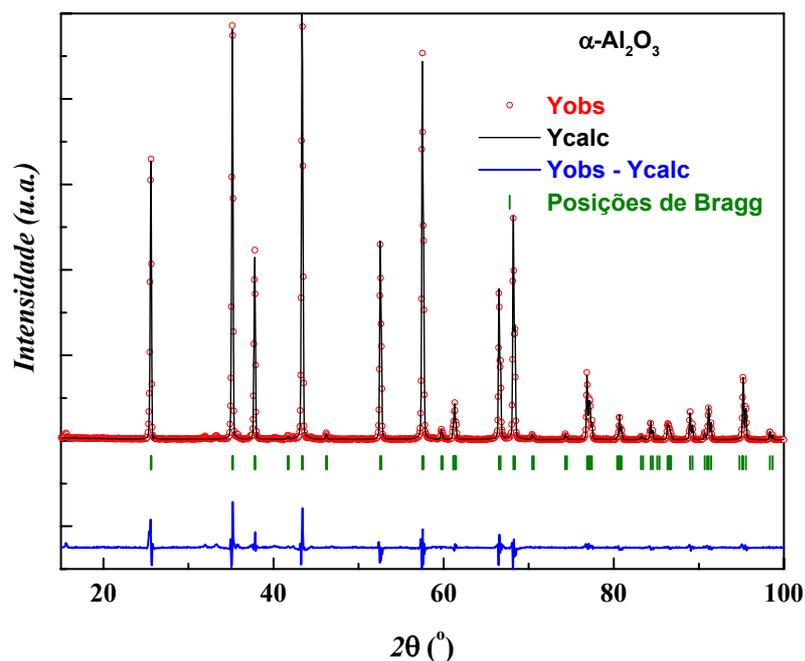


Figura 3.6 – Difratograma de raios-X ajustado pelo método de Rietveld.

3.2.4 - Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado operou na geometria de transmissão, utilizando uma onda triangular para o transdutor de velocidade e no intervalo de temperatura de 5 – 300 K.

A fonte de radiação utilizada foi o ^{57}Co em matriz de Rh, cuja intensidade, no início dos experimentos, era de 25 mCi. O ^{57}Co tem um esquema de desintegração conforme o apresentado na Figura 3.7, e a transição utilizada na observação do efeito Mössbauer foi a de 14,4 keV, como é usual no caso da sonda ^{57}Fe .

Tendo simetria cúbica e não originando campo magnético nos sítios de ^{57}Co ($^{57}\text{Fe}^{exc.}$), a matriz de Rh possibilita a emissão de uma só linha, sem haver desdobramentos quadrupolar ou magnético.

O equipamento utilizado na obtenção dos espectros Mössbauer das amostras estudadas no presente trabalho está descrito na Figura 3.8. As medidas em baixas temperaturas foram realizadas acoplando-se o equipamento descrito na Figura 3.8 em um criostato similar ao apresentado na Figura 3.9.

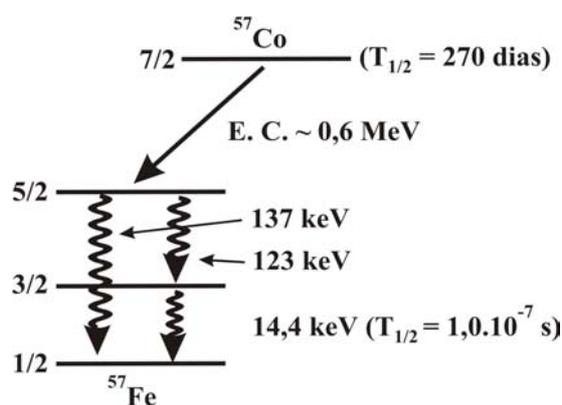


Figura 3.7 – Esquema de desintegração do ^{57}Co .

Os ajustes teóricos dos espectros experimentais obtidos através da espectroscopia Mössbauer foram realizados através do programa comercial NORMOS. O NORMOS é um programa de aplicação orientado para ajuste de dados de espectroscopia Mössbauer, capaz de ajustar linhas espectrais lorentzianas discretas, bem como distribuições nos campos hiperfinos. Com o NORMOS é igualmente possível ajustar individualmente os subespectros referentes a cada sítio que, quando somados, representam todo o espectro observado.

3.2.5 Magnetômetro de amostra vibrante

Na análise magnética das amostras produzidas utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante, o qual permite a obtenção de curvas de histerese magnética. O campo aplicado foi variado de -15 kOe a $+15$ kOe, com as amostras em temperatura ambiente.

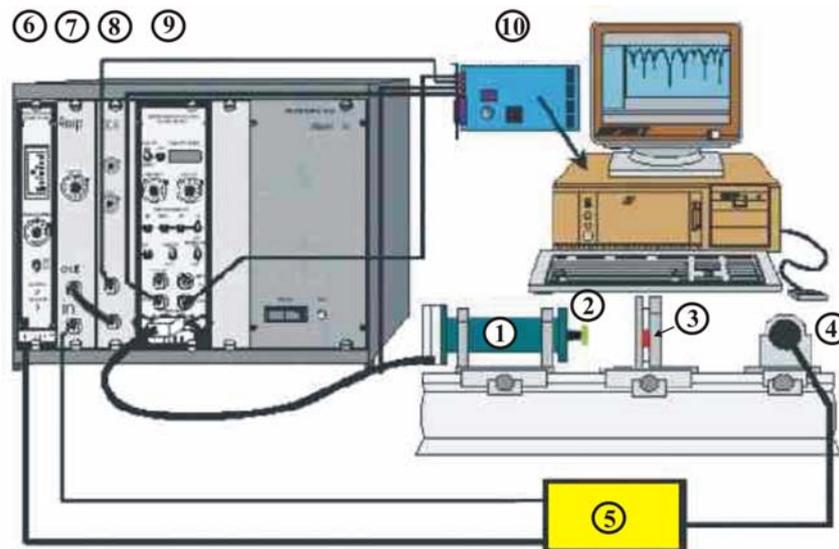


Figura 3.8 – Espectrômetro Mössbauer: 1) transdutor de velocidade; 2) fonte de ^{57}Co ; 3) amostra; 4) detector (contador proporcional); 5) pré-amplificador; 6) fonte de tensão; 7) amplificador; 8) analisador monocanal; 9) controlador do transdutor de velocidade; 10) analisador multicanal (placa MCS – *multichannel scaler*).

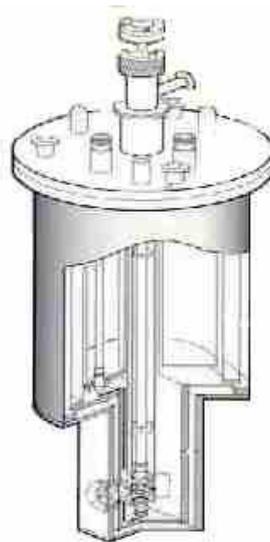


Figura 3.9 – Criostato Janis utilizado na realização de medidas em baixas temperaturas.

O equipamento utilizado está representado esquematicamente na Figura 3.10. A amostra a ser medida é colocada em movimento relativo às bobinas leitoras. Deste movimento, resulta a variação do fluxo magnético, o qual induz uma tensão nas bobinas leitoras. Esta tensão será proporcional ao momento magnético instantâneo da amostra.

Desta forma, este magnetômetro pode ser usado para determinar a magnetização dos materiais em função de um campo aplicado. Este magnetômetro está junto ao Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

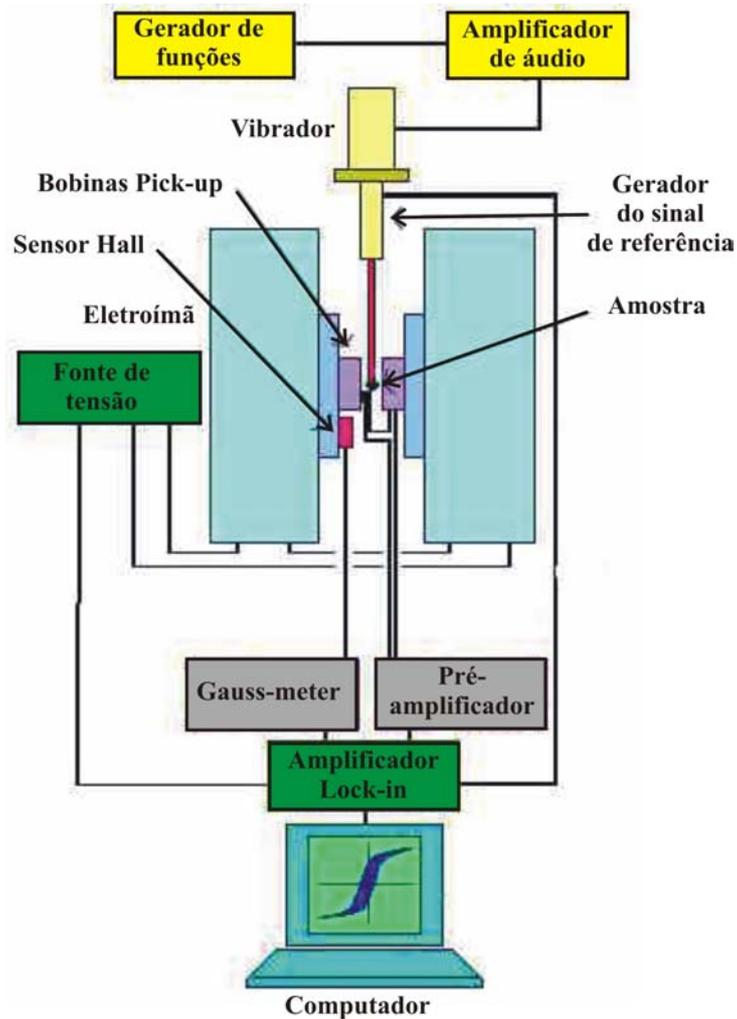


Figura 3.10 – Representação esquemática de um magnetômetro de amostra vibrante.

3.2.6 - Magnetômetro SQUID

Para determinar a susceptibilidade magnética em função da temperatura de algumas amostras utilizamos um magnetômetro SQUID (Quantum Design).

O magnetômetro SQUID utilizado usa como elemento principal de detecção o SQUID RF (*superconducting quantum interference devices*) e pode alcançar uma sensibilidade para variações de momento magnético de até 10^{-9} emu.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Dividiremos o capítulo de resultados em duas partes: caracterizações estruturais em amostras preparadas em meios de moagem metálico (MM) e cerâmico (MC), e caracterizações magnéticas.

4.1 – Estudos estruturais - Meio de moagem metálico

4.1.1 – Estudo em função da concentração de hematita

A Figura 4.1 mostra micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para diferentes concentrações de hematita e alumina, moídas durante 24 h no MM. De uma forma geral, as amostras observadas mostram partículas aglomeradas de diferentes tamanhos, alguns com tamanhos menores que 100 nm. Podemos verificar que, com o aumento da concentração de hematita, os tamanhos dos agregados diminuem.

A Figura 4.2 mostra a micrografia de campo claro para $x = 0,10$, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 4.3 mostra a micrografia de campo escuro para a mesma região da Figura 4.2. Comparando estas duas micrografias, podemos ver partículas com diâmetros menores que 10 nm e, considerando os contrastes obtidos, associamos estas partículas mais claras da Figura 4.3 a partículas nanoestruturadas que contém majoritariamente ferro.

As Figura 4.4(a) mostra o padrão de difração de elétrons para a mesma região mostrada nas Figuras 4.2 e 4.3. A Figura 4.4(b) apresenta o mesmo padrão da Figura 4.4(a) redesenhado com uma intensificação dos anéis de difração. Neste padrão foram identificados planos referentes a uma estrutura hexagonal do tipo corundum (grupo espacial

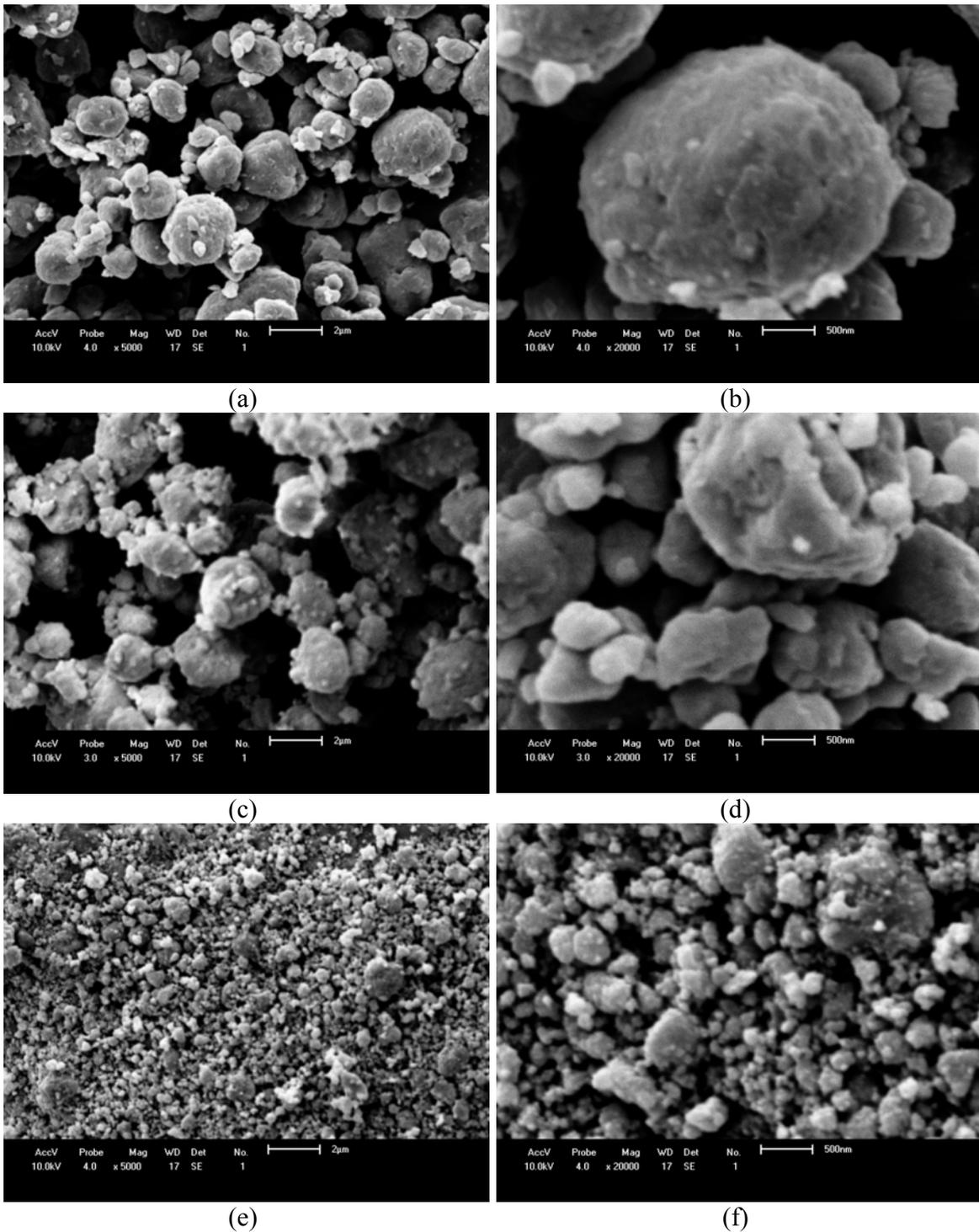


Figura 4.1 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para (a) $x = 0,10 - 5000X$, (b) $x = 0,10 - 20000X$, (c) $x = 0,25 - 5000X$, (d) $x = 0,25 - 20000X$, (e) $x = 0,50 - 5000X$ e (f) $x = 0,50 - 20000X$.

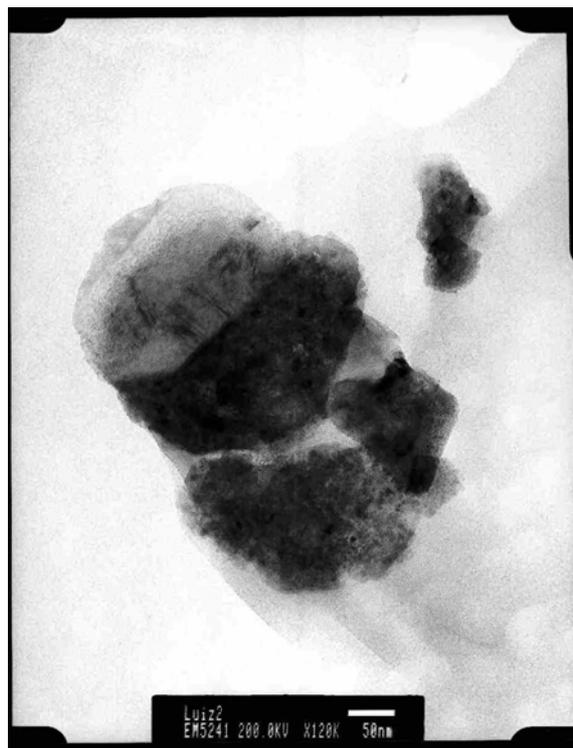


Figura 4.2 – Micrografia de campo claro para $x = 0,10$ - 120000X.

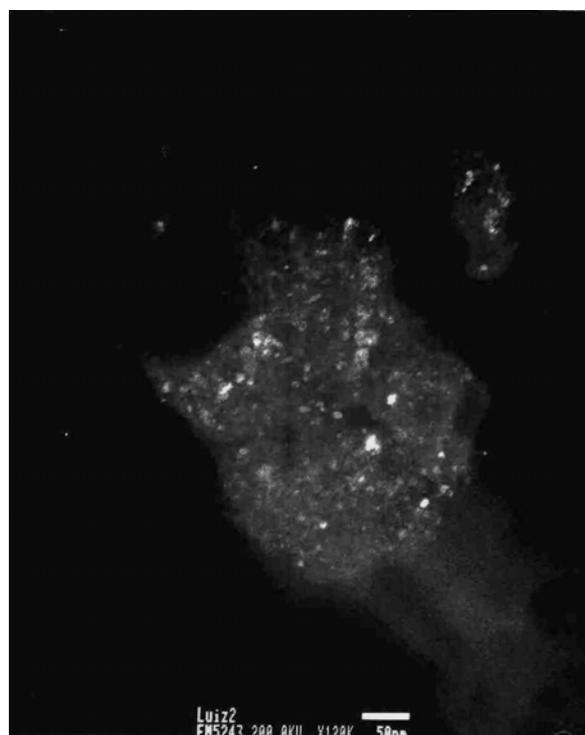


Figura 4.3 – Micrografia de campo escuro, para $x = 0,10$ - 120000X.

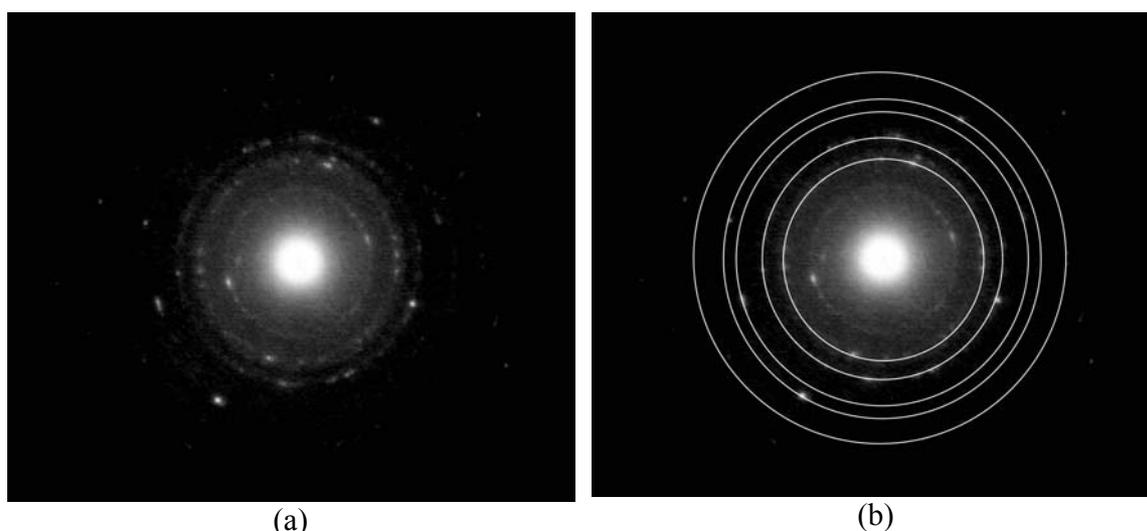


Figura 4.4 – (a) Padrão de difração de elétrons para $x = 0,10$ e (b) os respectivos anéis da estrutura hexagonal (corundum).

Tabela 4.1 - As razões entre os planos atômicos medidos e os respectivos valores teóricos da hematita e do corundum.

Hkl	$(d_n/d_1)_{\text{exp}}$	$(d_n/d_1)_{\text{exp}} - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 10-0173)	$(d_n/d_1)_{\text{exp}} - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS: 33-0664)
0 1 2
1 0 4	0,7336	0,7335	0,7328
1 1 3	0,6053	0,5993	0,5994
0 2 4	0,5007	0,5001	0,4994
1 1 6	0,4623	0,4602	0,4598

R-3c). As razões entre as distâncias interplanares adjacentes referentes a estes planos, comparadas com os valores teóricos da hematita e do corundum, são apresentadas na Tabela 4.1. O fato do padrão não ser formado por “pontos” discretos, mas por anéis, é uma forte evidência da existência de uma estrutura nanométrica.

Os padrões obtidos na difração de raios-X, refinados via método de Rietveld, das amostras $0,02 \leq x \leq 0,50$, moídas durante 24 h no MM, são mostrados na Figura 4.5. Como pode ser visto para $x = 0,02$ (Figura 4.5(a)), os picos de difração foram identificados como

sendo do α -Al₂O₃ e do α -Fe. O padrão de difração devido ao α -Fe é observado até $x = 0,15$ (Figura 4.5(d)). Acreditamos que o α -Fe origina-se da abrasão do vaso e das bolas de aço inox. Isto porque as amostras com x pequeno são predominantemente compostas de α -Al₂O₃, um óxido extremamente abrasivo (veja a seção 2.7.3). Para confirmar este fato, uma amostra contendo apenas α -Al₂O₃ foi moída por 24 h à 300 rpm, a qual mostrou traços de contaminação por α -Fe. Por outro lado, os picos de difração de α -Fe₂O₃ começam a ser identificados a partir de $x = 0,12$.

Com a concentração inicial de α -Fe₂O₃ compreendida entre $0,15 < x \leq 0,50$, somente α -Al₂O₃ e picos alargados de α -Fe₂O₃ podem ser observados nos padrões (Figuras 4.5(e) – 4.5(g)). O alargamento dos picos de difração de α -Fe₂O₃ é associado com uma efetiva redução no tamanho de partícula (ver Tabela 4.2), bem como com tensões internas no cristal devido a defeitos, entre outros o alumínio substituindo o ferro neste óxido. O mesmo pode ser dito do alargamento dos picos de α -Al₂O₃, com ferro substituindo o alumínio. De fato, estas situações são freqüentemente alcançadas através do processo de moagem de alta energia e levam a formação de estados fora do equilíbrio ($\Delta H > 0$) [8, 9] como, por exemplo, soluções sólidas estendidas. O tamanho médio de partícula foi calculado através da fórmula de Scherer (veja a seção 3.2.3), desprezando o alargamento das linhas devido às tensões internas e considerando as partículas esféricas. Estima-se que os desvios com relação aos valores verdadeiros, gerados com estas aproximações, não afetam significativamente as conclusões decorrentes dos valores obtidos.

No sistema hematita-alumina, a situação de íons de ferro substituindo íons de alumínio na alumina e íons de alumínio substituindo íons de ferro na hematita implica na formação de soluções sólidas. Como vimos na seção 2.4.1, devido ao processo de

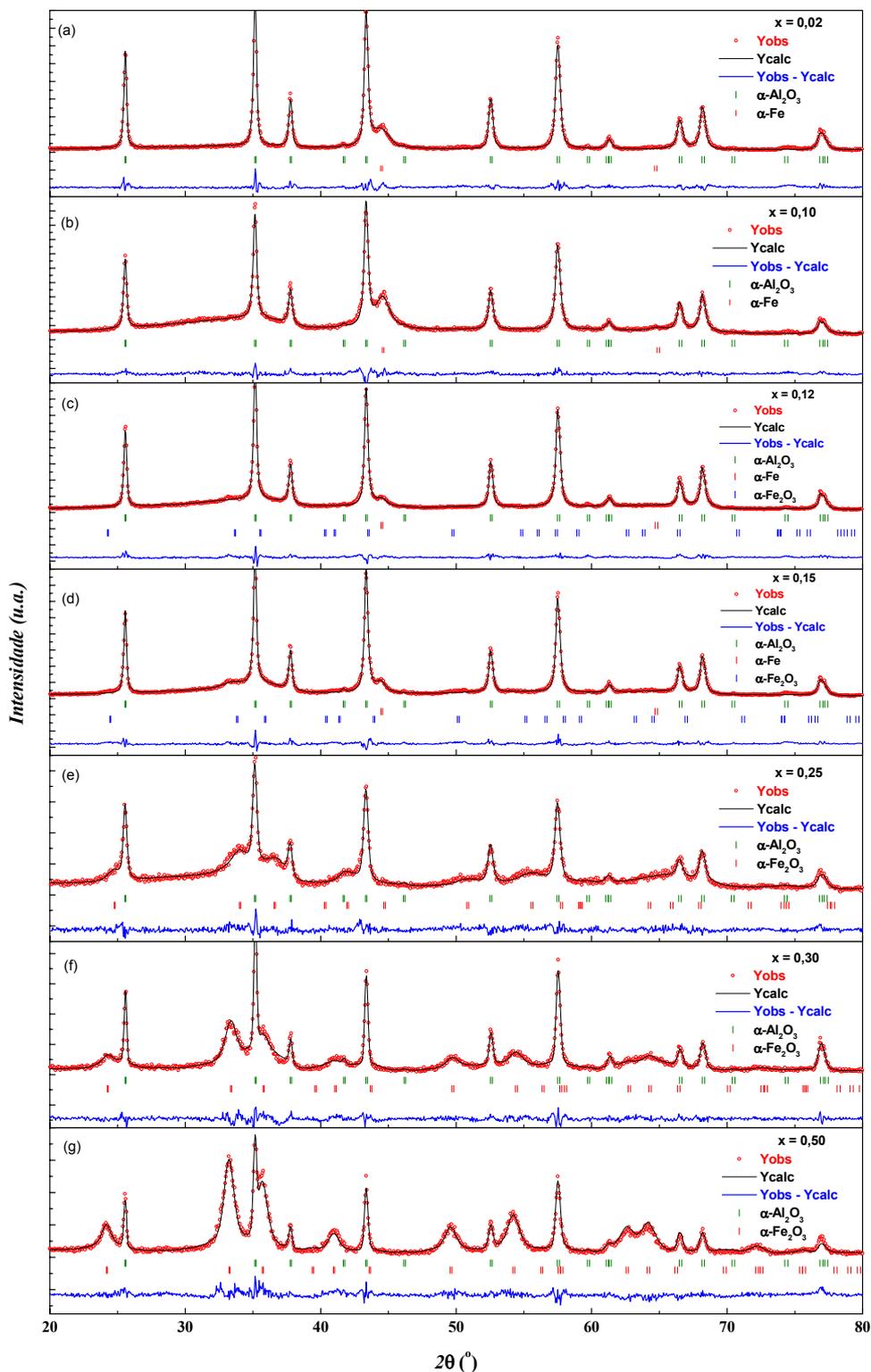


Figura 4.5 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $0,02 \leq x \leq 0,50$.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para $0,02 \leq x \leq 0,50$.

x			α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -Fe (<i>Im3m</i>)
0,02	Parâmetros	a , Å	4,761(1)	2,87(1)
	Rede	c , Å	12,991(2)
		V , Å ³	255,1(1)	23,7(1)
	Parâmetros	Al/Fe, x	0	0
	Posicionais	Al/Fe, y	0	0
		Al/Fe, z	0,3519 (5)	0
		O, x	0,3110 (4)
		O, y	0
		O, z	0,25
	Frações (%)		99,3	0,7
Tamanho médio de partícula (nm)		99,0	7,2	
0,10	Parâmetros	a , Å	4,762(1)	2,87(1)
	Rede	c , Å	12,994(2)
		V , Å ³	255,2(1)	23,7(1)
	Parâmetros	Al/Fe, x	0	0
	Posicionais	Al/Fe, y	0	0
		Al/Fe, z	0,3522 (6)	0
		O, x	0,3106 (1)
		O, y	0
		O, z	0,25
	Frações (%)		99,3	0,7
Tamanho médio de partícula (nm)		62,0	7,8	
0,12	Parâmetros	a , Å	4,762(1)	5,05(1)	2,88(1)
	Rede	c , Å	12,992(2)	13,42(2)
		V , Å ³	255,1(1)	296,7(1)	23,9(1)
	Parâmetros	Al/Fe, 6c, x	0	0	0
	Posicionais	Al/Fe, 6c, y	0	0	0
		Al/Fe, 18f, z	0,3518 (5)	0,3587 (1)	0
		O, 18h, x	0,3157 (2)	0,4428 (1)
		O, 18h, y	0	0
		O, 18h, z	0,25	0,25
	Frações (%)		99,0	0,7	0,3
Tamanho médio de partícula (nm)		89,0	15,0	11,2	

Tabela 4.2 – continuação.

x			α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -Fe (<i>Im3m</i>)
0,15	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,762(1)	5,03(1)	2,88 (1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,993(2)	13,34(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,1(1)	291,8(1)	23,9 (1)
	Parâmetros	Al/Fe, x	0	0	0
		Al/Fe, y	0	0	0
	Posicionais	Al/Fe, z	0,3518 (5)	0,3587 (1)	0
		O, x	0,3157 (2)	0,4468 (1)
		O, y	0	0
		O, z	0,25	0,25
	Frações (%)		98,0	1,9	0,1
Tamanho médio de partícula (nm)		90,4	8,3	17,5	
0,25	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,765(1)	4,91(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	13,002(2)	13,00(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,6(1)	280,4(1)
	Parâmetros	Al/Fe, x	0	0
		Al/Fe, y	0	0
	Posicionais	Al/Fe, z	0,3507 (5)	0,3515 (4)
		O, x	0,3171 (1)	0,3111 (5)
		O, y	0	0
		O, z	0,25	0,25
	Frações (%)		69,4	30,6
Tamanho médio de partícula (nm)		42,0	6,9	
0,30	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,762(1)	5,01(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,994(2)	13,67(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,2(1)	297,7(1)
	Parâmetros	Al/Fe, x	0	0
		Al/Fe, y	0	0
	Posicionais	Al/Fe, z	0,3503 (5)	0,3558 (5)
		O, x	0,3339 (5)	0,3282 (1)
		O, y	0	0
		O, z	0,25	0,25
	Frações (%)		75,84	24,16
Tamanho médio de partícula (nm)		86,3	12,2	

Tabela 4.2 – continuação.

x			α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -Fe (<i>Im3m</i>)
0,50	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,762(1)	5,03(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,994(2)	13,72(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,2(1)	300,4(1)
Parâmetros	Al/Fe, x	0	0	
	Al/Fe, y	0	0	
Posicionais	Al/Fe, z	0,3503 (1)	0,3540 (5)	
	O, x	0,3046 (6)	0,3286 (4)	
	O, y	0	0	
	O, z	0,25	0,25	
Frações (%)		63,4	36,6	
Tamanho médio de partícula (nm)		70,3	12,9	

minimização da energia, esta situação leva à formação de dois intervalos de soluções sólidas monofásicas, uma “pobre em ferro” (α -($\text{Fe}_{\Delta Y}\text{Al}_{1-\Delta Y}$)₂O₃) e outra “rica em ferro” (α -($\text{Fe}_{1-\Delta W}\text{Al}_{\Delta W}$)₂O₃), e um intervalo intermediário onde as mesmas coexistem. Em situações de equilíbrio, estas soluções sólidas apresentam $\Delta H_{\text{mix}} < 0$. Porém, como já foi dito, o processo de moagem pode levar estas soluções sólidas parcialmente (ou totalmente) a estados de não equilíbrio ($\Delta H > 0$), ou seja, pode levar a soluções sólidas estendidas.

Em nosso trabalho, estas soluções sólidas “pobre em ferro” e “rica em ferro” serão chamadas de α -SSP e α -SSR, respectivamente. A existência destas soluções sólidas pode ser observada através da alteração nas intensidades relativas dos picos de difração (Figura 4.5) e, também, através da variação dos parâmetros de rede da hematita e da alumina. A alteração de intensidade de picos de difração pode ser melhor evidenciada comparando-se o difratograma da alumina precursora (Figura 4.6(a)) com os picos da alumina nas amostras moídas. De fato, pode-se observar uma mudança nas intensidades como, por exemplo, o que ocorre com o pico 1 1 3 ($2\theta = 43,33^\circ$).

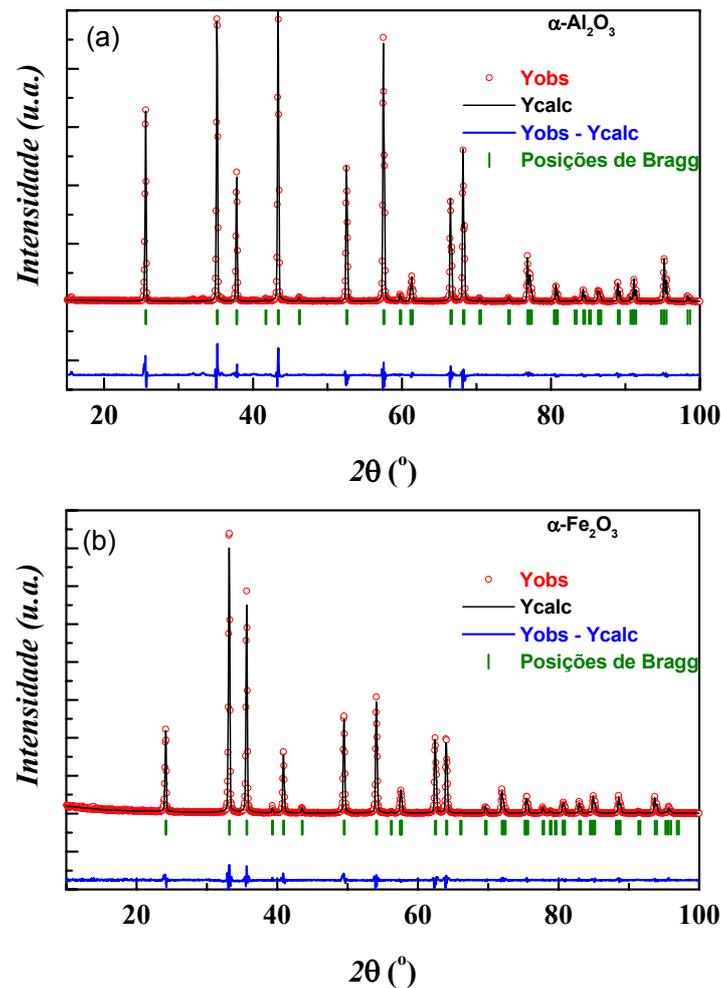


Figura 4.6 – Padrões de difração de raios-X dos óxidos precursores utilizados na preparação das amostras, refinados pelo método de Rietveld.

A Figura 4.7 mostra a evolução dos parâmetros de rede em função da concentração inicial de hematita. Podemos ver que os parâmetros de rede da solução sólida rica em ferro diminuem até $x = 0,25$ e, a partir desta concentração, voltam a aumentar até valores próximos da hematita precursora ($x = 0,50$). Ao contrário, os parâmetros de rede da solução sólida pobre em ferro aumentam (com uma variação nos valores absolutos muito menor) com o aumento da concentração de hematita, também, até $x = 0,25$ e voltam a diminuir até valores que se aproximam daqueles da alumina precursora ($x = 0,50$). O comportamento acima descrito dos parâmetros de rede sugere que, quando x se aproxima de 0,25, é

aumentada a eficiência do processo de dissolução de uma fase na outra, já que ocorre uma brusca redução (aumento) no volume da célula unitária da fase α -SSR (α -SSP). Isto se deveria a um complexo processo cinético que induz uma substituição maximizada de Fe (Al) pelo Al (Fe) na rede desta fase para aquela concentração inicial total.

Os espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para as amostras produzidas são mostrados na Figura 4.8, com as respectivas distribuições (histogramas) de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e interações quadrupolares (ΔE_Q). Os parâmetros hiperfinos obtidos da análise espectral estão listados na Tabela 4.4. Como pode ser observado, os espectros para as amostras com $x \leq 0,12$ (Figuras 4.8(a)-(c)) foram ajustados com dois sítios discretos (um singlete e um dubleto) e distribuições de B_{hf} e ΔE_Q , cada um com o seu próprio δ . Para $x = 0,02$ e $0,10$, o componente magnético possui

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos no refinamento dos padrões de difração de raios-X dos óxidos precursores utilizados na preparação das amostras.

α -Al ₂ O ₃	Parâmetros	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
	Rede	4,7600(1)	12,994(2)	254,98(1)
	Parâmetros	Al, 6c, x	Al, 6c, y	Al, 18f, z
	Posicionais	0	0	0,3522 (5)
		O, 18h, x	O, 18h, y	O, 18h, y
	0,3055 (1)	0	0,25.	
α -Fe ₂ O ₃	Parâmetros	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
	Rede	5,0353(1)	13,753(2)	301,98(1)
	Parâmetros	Fe, 6c, x	Fe, 6c, y	Fe, 18f, z
	Posicionais	0	0	0,35534
		O, 18h, x	O, 18h, y	O, 18h, z
	0,30375	0	0,25	

parâmetros hiperfinos, δ e B_{hf}^{max} (i.e., o campo mais provável) próximos àqueles do ferro *bulk* (α -Fe), corroborando com os resultados de DRX, que mostram a presença de ferro nestas amostras. As linhas alargadas do subspectro magnético podem ser atribuídas a uma distribuição no tamanho das partículas de ferro e a distorções na rede promovidas pelo processo de moagem. O processo repetitivo de quebra das partículas pode, também, produzir um material com um tamanho de grão muito pequeno, nanoestruturado, em

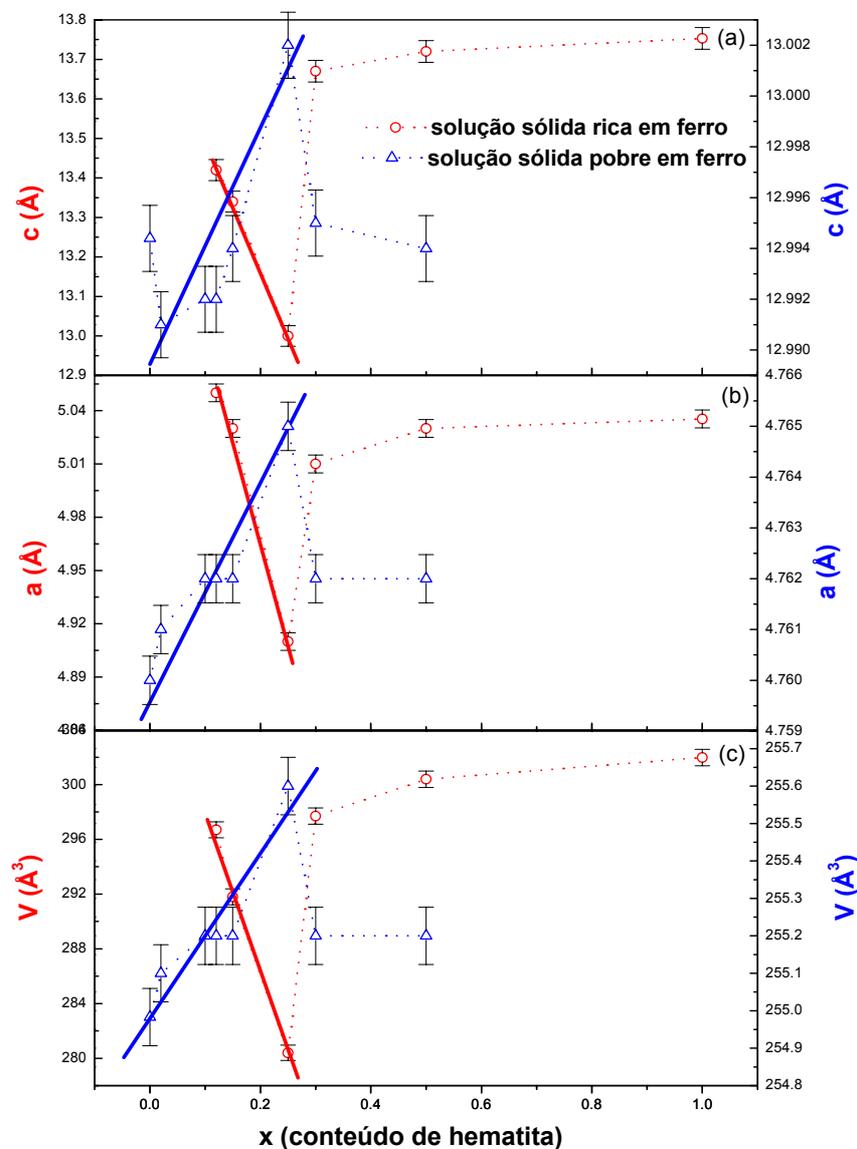


Figura 4.7 – Parâmetros de rede obtidos no refinamento dos padrões de difração de raios-X para $0,02 \leq x \leq 0,50$.

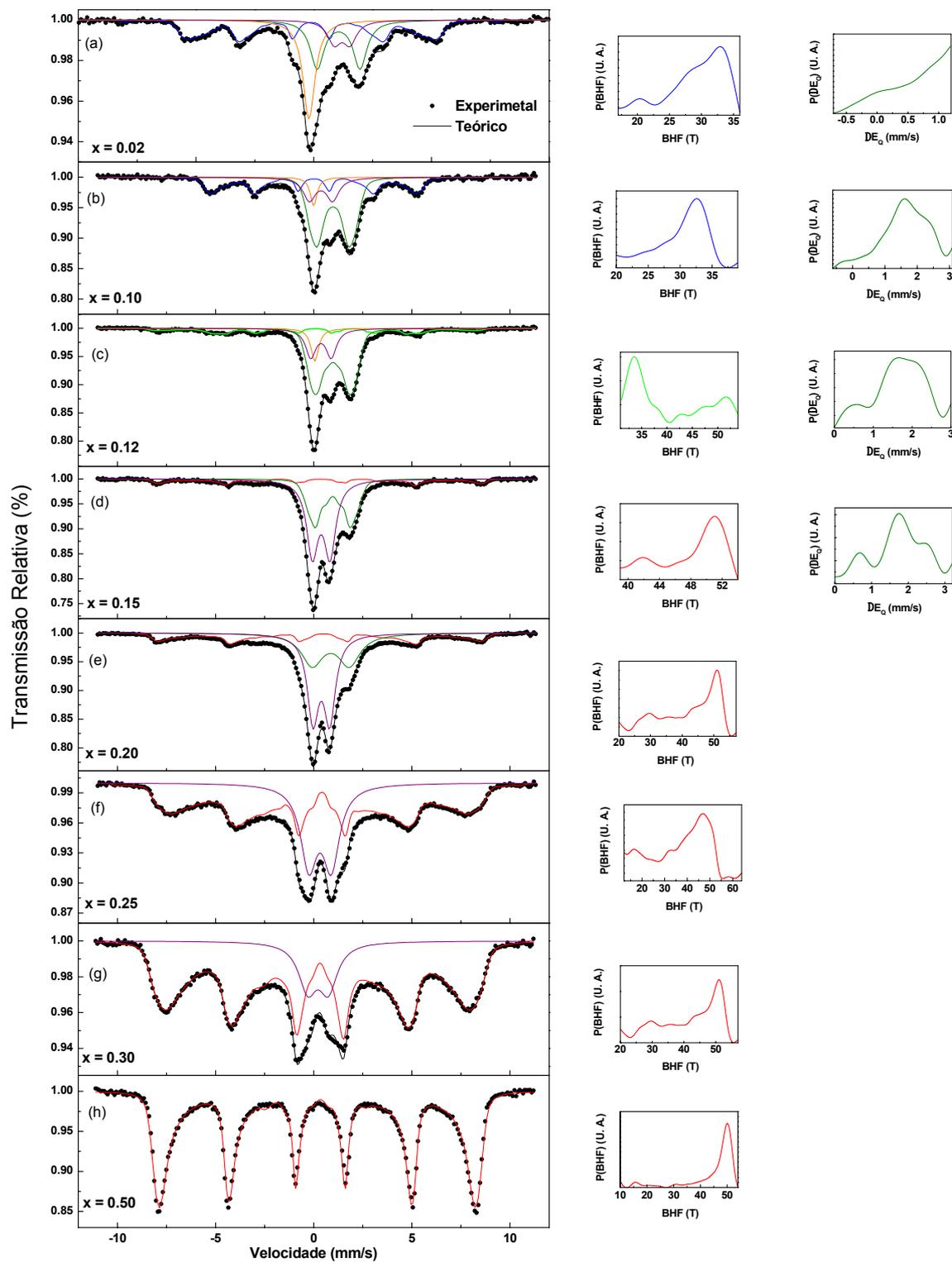


Figura 4.8 – Espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no MM.

concordância com os resultados de DRX. Estes materiais nanoestruturados são produtos típicos do processo de moagem de alta energia [8-11]. Com esta possibilidade em mente, e para uma melhor qualidade nos ajustes dos espectros, procedeu-se a inserção de um singlete entre os outros subspectros. Vários autores têm detectado este singlete em sistemas do tipo ferro-alumina ou alumínio-hematita moídos [66, 121, 122], em amostras de ferro implantado em alumina [123-126] e filmes finos de $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ *as-sputtered* [126], entretanto, até agora, não existe um consenso na interpretação desta fase. Ela pode ser creditada a nanoprecipitados de α -Fe não-magnético, resultantes da redução no tamanho de partícula induzida pela moagem e, provavelmente, com algum alumínio dissolvido, ou a γ -Fe, estabilizado por pressão na alumina. A mesma fase foi encontrada por Paesano *et al.* em estudos de fusão e de moagem do sistema $\text{Fe}_Z(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-Z}$ [65, 66]. Eles observaram que, junto com o ferro nas formas nanoestruturada e *bulk*, o óxido espinélio $\text{FeAl}_2\text{O}_3+Y$ (hercinita) formou-se para todas as concentrações de ferro, Z , no intervalo de $0,02 \leq Z \leq 0,60$. Assim como nestes trabalhos, aqui também uma distribuição de ΔE_Q com um único δ foi empregada para consistentemente ajustar esta contribuição quadrupolar. A distribuição pode ser justificada pelo fato de que a hercinita é um espinélio inverso, no qual o ferro possui muitas vizinhanças distintas. Além disso, defeitos na rede cristalina como tensões e/ou a grande razão área/volume das partículas, originados através do processo de moagem, também contribuem para “espalhar” o desdobramento quadrupolar. Os parâmetros hiperfinos obtidos (veja a Tabela 4.4) são, de fato, razoavelmente comparáveis com aqueles da fase espinélio (hercinita) reportados por outros autores [64]. Enquanto o δ para este óxido misto é consistente com o íon Fe^{2+} , o outro componente quadrupolar (i.e., o dubleto discreto) apresenta parâmetros hiperfinos que correspondem ao ferro trivalente. Lembrando

que a moagem pode “quebrar” as partículas até a escala nanométrica, como visto através do alargamento dos picos de DRX (Tabela 4.2), e dissolver mutuamente α -Fe₂O₃ e α -Al₂O₃, o dubleto pode ser atribuído a uma solução sólida paramagnética “pobre em ferro”, α -(Fe_{ΔY}Al_{1-ΔY})₂O₃, onde o ferro substitui o alumínio na matriz de alumina. Misturado com a alumina em uma concentração inicial relativamente pequena, o óxido de ferro precursor

Tabela 4.4 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no MM.

x	Subespectros	B _{hf} (T)	δ ^a (mm/s) (± 0,02)	ΔE _Q (mm/s) (± 0,02)	Área (%) (± 0,1)	Largura de linha ^b (mm/s)
0,02	distribuição de B _{hf}	29,2 ^c	0,00	0,00	38,4
	dubleto - Fe ³⁺	0,37	1,17	05,3	0,77
	distrib. ΔE _Q - Fe ²⁺	1,01	1,68 ^d	38,3
	singleto	0,00	17,9	0,67
0,10	distribuição de B _{hf}	30,1 ^c	0,00	0,00	29,5
	dubleto - Fe ³⁺	0,37	1,18	16,3	0,77
	distrib. ΔE _Q - Fe ²⁺	0,98	1,64 ^d	48,7
	singleto	0,00	05,4	0,40
0,12	distribuição de B _{hf}	37,6 ^c	0,03	0,05	15,5
	dubleto - Fe ³⁺	0,37	1,04	19,4	0,63
	distrib. ΔE _Q - Fe ²⁺	0,98	1,62 ^d	56,7
	singleto	0,06	08,3	0,46
0,15	distribuição de B _{hf}	42,7 ^c	0,32	-0,06	13,2
	dubleto - Fe ³⁺	0,38	0,89	51,2	0,69
	distrib. ΔE _Q - Fe ²⁺	0,97	1,73 ^d	35,6
0,20	distribuição de B _{hf}	41,5 ^c	0,39	-0,20	22,5
	dubleto - Fe ³⁺	0,39	0,70	31,9	0,85
	dubleto - Fe ²⁺	0,86	1,88	45,5	1,32
0,25	distribuição de B _{hf}	36,8 ^c	0,35	-0,13	67,2
	dubleto - Fe ³⁺	0,32	1,14	32,8	1,01
0,30	distribuição de B _{hf}	39,0 ^c	0,37	-0,14	83,8
	dubleto - Fe ³⁺	0,32	1,16	16,2	1,27
0,50	distribuição de B _{hf}	44,5 ^c	0,37	-0,15	100,0

^arelativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^ba largura de linha utilizada nas distribuições foi fixada em 0,3 mm/s;

^ccampo magnético hiperfino médio;

^ddesdobramento quadrupolar médio.

pode ser consumido em poucas horas de moagem. Isto explica porque não existem evidências de hematita na forma magneticamente ordenada (*bulk*) remanescente que possa ser detectada via espectroscopia Mössbauer (EM) ou difração de raios-X nas amostras com $x < 0,12$.

Considerando agora a amostra com $x = 0,12$ (Figura 4.8(c)), para a qual os mesmos componentes subspectrais dos casos anteriores foram usados no procedimento de ajuste, não apenas um máximo destacado pode ser observado na distribuição de campos magnéticos mas dois máximos, centrados em torno de 32 T e 50 T. A contribuição magnética total é, agora, uma combinação entre o ferro *bulk* (32 T) e outro sítio magnético (50 T), ambas as fases tensionadas pelo processo de moagem. Os dois componentes quadrupolares distintos são associados, como anteriormente, com a hercinita (distribuição de ΔE_Q) e com α -SSP (dubleto discreto).

Para $x > 0,12$, a contribuição magnética de 50 T cresceu, enquanto o ferro (nano + *bulk*), nos limites de resolução da EM, está virtualmente ausente. De acordo com a nossa proposição apontada acima, considerando que o ferro se origina do vaso de moagem e das esferas, isto significa que a contaminação de α -Fe agora é pequena em comparação com a quantidade de óxido de ferro, sendo muito difícil de ser detectada.

Por outro lado, para $x = 0,20$ (Figura 4.8(e)), a contribuição quadrupolar Fe^{2+} da hercinita continua presente, através de um dubleto de linhas significativamente alargadas, substituindo a distribuição de ΔE_Q utilizada para $x < 0,20$. Superposto a este dubleto e mostrando um crescimento evidente com x , está o dubleto Fe^{3+} referente à fase α -SSP. Os parâmetros hiperfinos, bem como o perfil da distribuição magnética que, para $x = 0,20$, alcança ~21% da área espectral total, revelam, agora mais evidente do que para $x = 0,12$, a

remanência do óxido de ferro precursor. Provavelmente com algum alumínio substituindo o ferro na matriz de hematita. Isto também foi evidenciado pelo alargamento das linhas no padrão de DRX, pela variação das intensidades destas linhas e pela variação nos parâmetros de rede. Portanto, uma solução sólida “rica em ferro”, $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta}\text{WAl}_{\Delta}\text{)}_2\text{O}_3$, é proposta, ocorrendo com concentrações variáveis de ferro através da amostra e, como um resultado do processo de moagem, com estrutura pobremente cristalizada. Em nossa opinião, hematita substituída com alumínio é encontrada acima $x \sim 0,12$ porque não é possível, como ocorre para pequenos valores de x , completamente dissolver, depois de 24 h de moagem, tal fração de óxido de ferro em óxido de alumínio.

Estritamente falando, os componentes $\alpha\text{-SSP}$ e $\alpha\text{-SSR}$ não constituem necessariamente duas fases cristalográficas diferentes mas soluções sólidas isoestruturais com diferentes intervalos de concentração de ferro, similarmente às fases previstas no diagrama de fases de equilíbrio deste sistema binário de óxidos [79]. Isto implica que o aparato de moagem utilizado com a configuração selecionada não promoveu uma solubilidade mútua completa entre os óxidos, entretanto soluções sólidas metaestavelmente estendidas em ambos os extremos de composição [83]. Devido a limitações na solubilidade mútua mostradas pelo sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no estado de equilíbrio, um espaço entre os intervalos de composição pode ser esperado para processo de mistura de não-equilíbrio como a moagem de alta energia. Em outras palavras, acreditamos que uma monofase de óxido de ferro-alumínio composicionalmente balanceada não foi alcançada com as condições de moagem aplicadas.

Na concentração intermediária $x = 0,25$ (Figura 4.8(f)), o espectro Mössbauer obtido é muito diferente daqueles previamente discutidos. De fato, o sexteto atribuído à $\alpha\text{-SSR}$ é

muito mais intenso permanecendo, entretanto, bastante alargado. Sua distribuição de campo hiperfino é típica de uma fase magnética na qual uma redução no tamanho de partícula até um monodomínio é alcançada, porém sem completamente reduzir o tamanho de partícula abaixo do volume de bloqueio, V_B , a partir do qual uma transição de fase magnética (AFM ou FMF \Rightarrow SPM) acontece [8]. Como uma consequência, efeitos de relaxação podem estar ocorrendo e levando a menores valores médios de campo (relativos ao campo da hematita *bulk*, 51,5 T), $\langle B_{hf} \rangle$ (veja a Tabela 4.2). Além disso, o campo magnético hiperfino mais provável B_{hf}^{max} (ver a inserção na Figura 4.8(f)) decresceu em relação a hematita *bulk* porque a substituição do ferro por um átomo não-magnético (i.e., por alumínio) causa uma redução do campo magnético hiperfino, como previamente descrito por de Grave *et al.* (seção 2.5) [42, 81, 127].

Pode-se discutir a respeito da possível formação de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como já foi reportado para transformações de fase induzidas via moagem de alta energia na hematita [8, 69], e cujo B_{hf} é de ~ 50 T em temperatura ambiente. Se os resultados de EM são ambíguos neste ponto, os resultados de DRX não o são, desde que o padrão da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não foi identificado no difratograma da Figura 4.5(d).

Uma mudança adicional e relevante neste espectro (Figura 4.8(f)) é a ausência do componente atribuído à hercinita, visto que somente um dubleto (Fe^{3+}) foi necessário para ajustar o mesmo, junto com a distribuição de campo magnético hiperfino. O dubleto, previamente assinalado como sendo a fase $\alpha\text{-SSP}$, mostrou alguma variação nos parâmetros hiperfinos, menores para δ e maiores para ΔE_Q , com o aumento da concentração inicial de óxido de ferro. Isto indica que o perfil intrínseco da concentração de ferro pode estar

mudando com x nesta solução sólida, certamente aumentando a concentração de ferro na mesma.

Para a concentração $x = 0,30$ (Figura 4.8(g)), o espectro Mössbauer medido foi ajustado com uma distribuição bastante alargada de campo magnético hiperfino, atribuída à α -SSR, e um dubleto (Fe^{3+}) relativo à fase α -SSP.

Finalmente, o espectro da amostra com composição $x = 0,50$ (Figura 4.8(h)) apresenta somente uma distribuição de campo magnético hiperfino atribuída à fase α -SSR, novamente com um máximo posicionado em torno de 50 T, mas com linhas menos alargadas do que aquelas das amostras com $x = 0,20$, 0,25 e 0,30. Isto mostra que as partículas da solução sólida rica em ferro são maiores nesta concentração inicial e/ou menos interações Fe-Fe são afetadas pela presença de átomos de alumínio. O B_{hf}^{\max} deste espectro corresponde àqueles reportados para a hematita, nos quais a redução do tamanho de partícula e alguma substituição por alumínio enfraqueceram a magnitude do campo hiperfino [8-11, 42, 81, 127]. A presença da solução sólida é corroborada através do padrão de DRX (Figura 4.5 (g)), onde linhas intensas, porém alargadas, são observadas. Uma tentativa de se adicionar o dubleto Fe^{3+} demonstrou que tal contribuição é de no máximo

Tabela 4.5 – Fases presentes nas amostras moídas no meio metálico em função da concentração de hematita.

x = 0,02	x = 0,10	x = 0,12	x = 0,15
α -SSP	α -SSP	α -SSP	α -SSP
α -SSR	α -SSR	α -SSR	α -SSR
α -Fe	α -Fe	α -Fe	α -Fe
FeAl_2O_4	FeAl_2O_4	FeAl_2O_4	FeAl_2O_4
Fe – nanoestruturado	Fe – nanoestruturado	Fe – nanoestruturado	Fe – nanoestruturado
x = 0,20	x = 0,25	x = 0,30	x = 0,50
α -SSP	α -SSP	α -SSP	α -SSP
α -SSR	α -SSR	α -SSR	α -SSR
FeAl_2O_4			

1%. Esta virtual ausência revela que, nesta composição, as partículas do óxido de ferro precursor estão pouco dissolvidas na alumina.

4.1.2 – Estudo em função do tempo de moagem

Micrografias (MEV) obtidas para 24 h e 72 h de moagem, para $x = 0,10$, são mostradas na Figura 4.9. Podemos observar que a morfologia é semelhante àquela da Figura 4.1 e que, com o aumento do tempo de moagem, os tamanhos dos agregados aumentam.

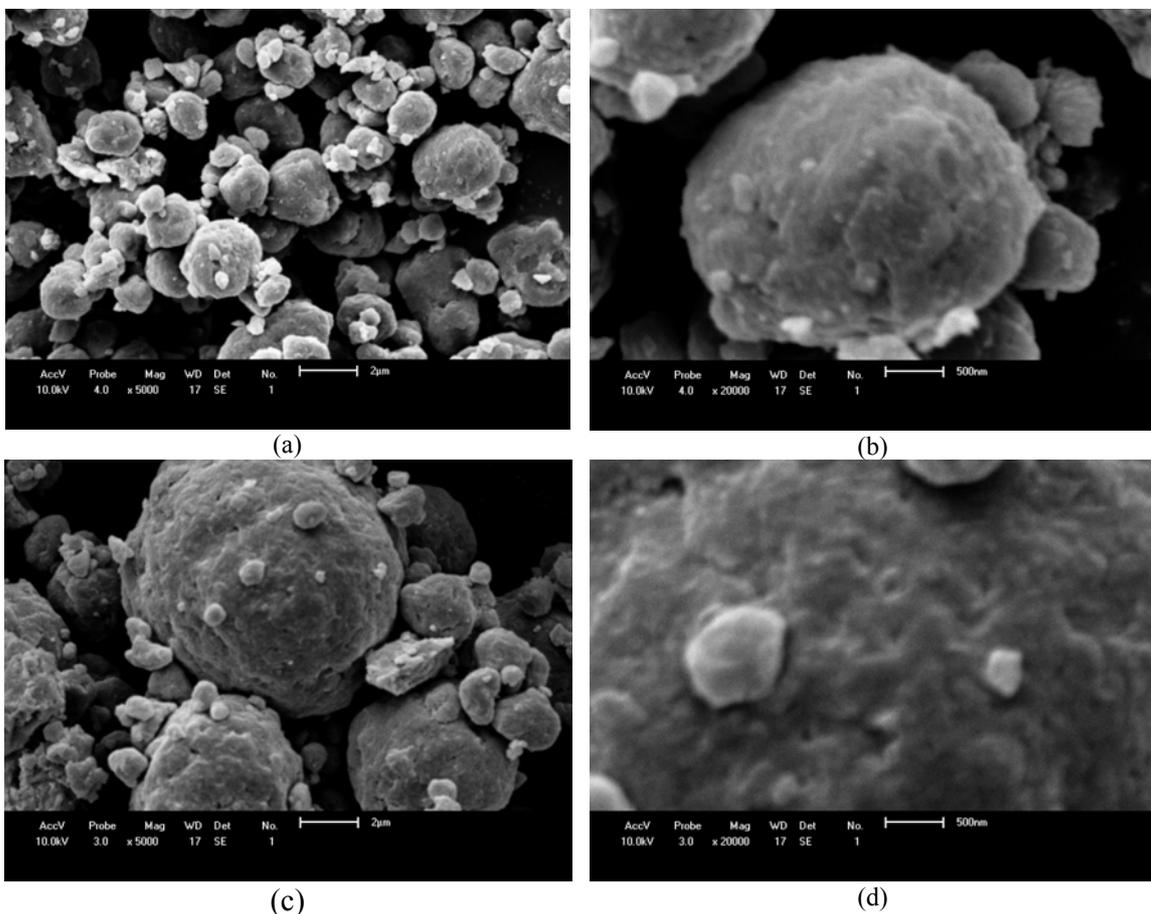


Figura 4.9 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para amostras com $x = 0,10$ (a) 24 h – 5000X, (b) 24 h – 20000X, (c) 72 h – 5000X e (d) 72 h – 20000X.

Os padrões de DRX para as amostras com $x = 0,10$ e $0,25$, moídas em diferentes tempos, estão dispostos nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Um alargamento

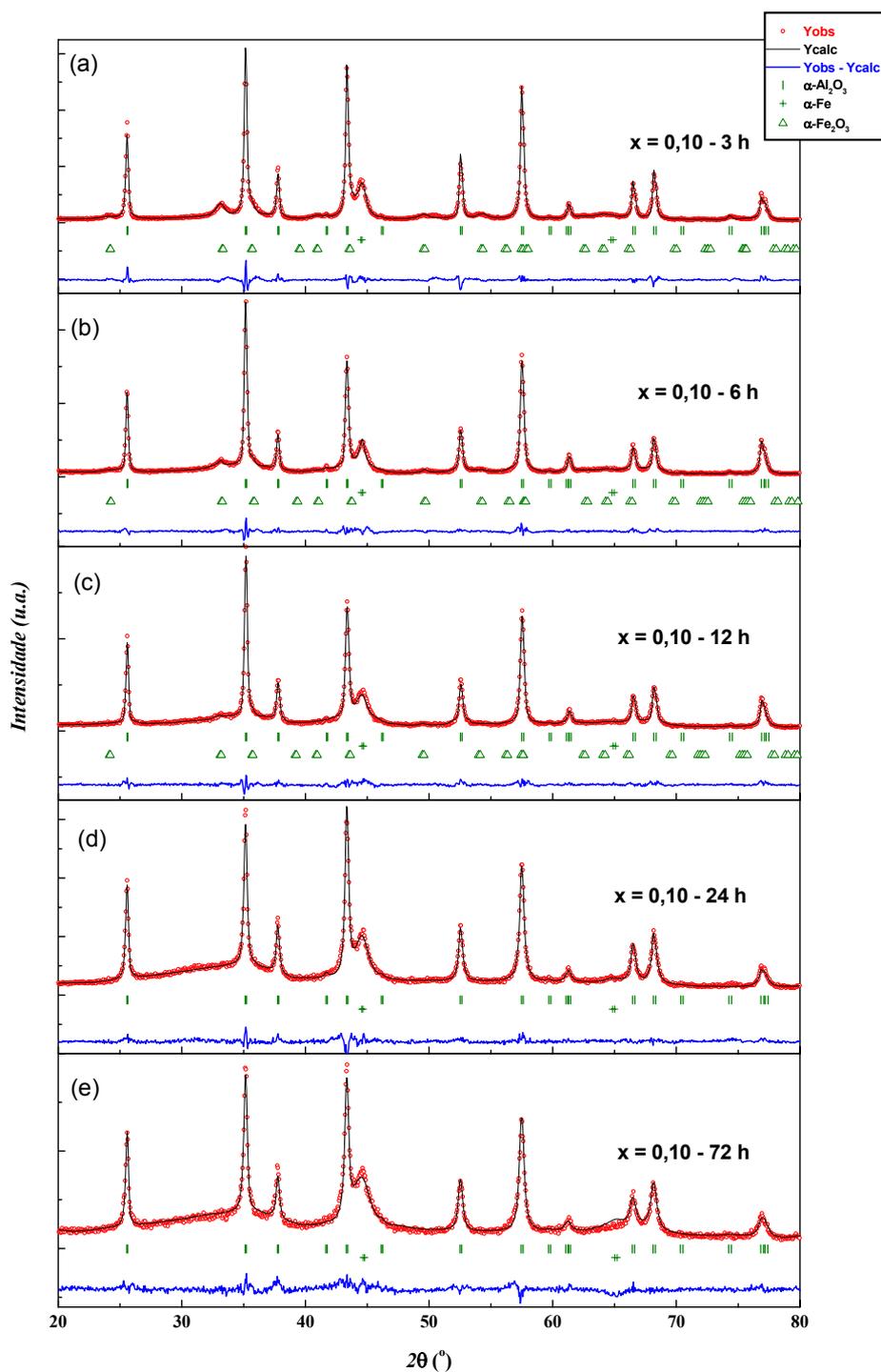


Figura 4.10 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $x = 0,10$ em tempos entre 3 h e 72 h.

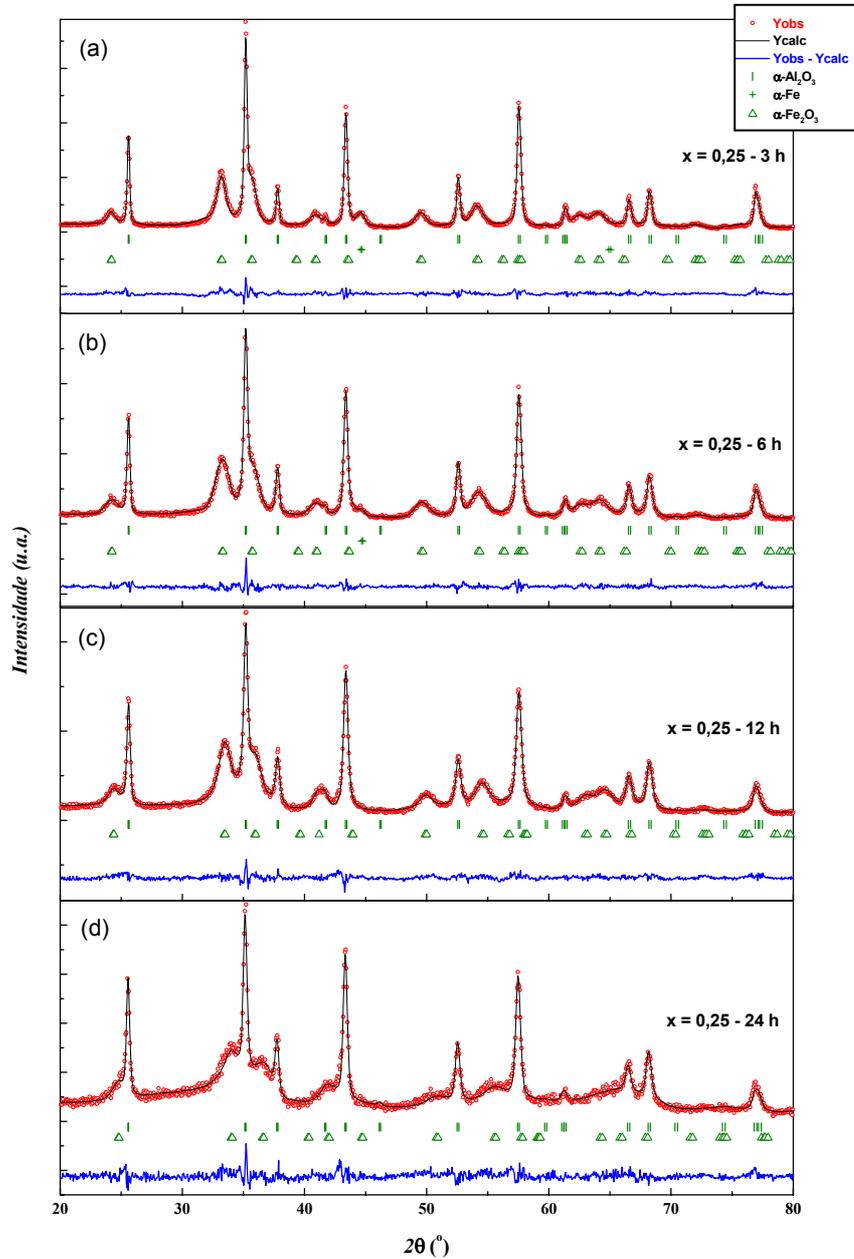


Figura 4.11 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ em tempos entre 3 h e 24 h.

progressivo dos picos de difração pode ser observado em ambas as figuras, indicando um decréscimo contínuo no tamanho de partícula e/ou um acréscimo das tensões internas com o tempo de moagem (ver Figuras 4.12 e 4.13). Ainda, nos difratogramas para as amostras

com $x = 0,10$, é possível identificar a presença majoritária da alumina, junto às linhas do ferro (ver Tabela 4.6). A ocorrência de ferro metálico pode ser atribuída, novamente, à abrasão da alumina no vaso de moagem e nas bolas [66, 128]. Picos com menor intensidade de α -SSR podem ser vistos até $t = 12$ h (Figura 4.10(c)); depois deste tempo, este óxido é virtualmente exaurido.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,10$.

Tempo de moagem		α -SSP ($R-3c$)	α -SSR ($R-3c$)	α -Fe ($Im3m$)	
3 h	Parâmetros				
		$a, \text{Å}$	4,760(1)	5,02(1)	2,88(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,991(2)	13,78(2)
		$V, \text{Å}^3$	254,3(1)	301,3(1)	23,8(1)
	Frações (%)	98,4	< 2	< 2	
	Tamanho médio de partícula (nm)	>100	14,5	14,1	
6 h	Parâmetros				
		$a, \text{Å}$	4,761(1)	5,03(1)	2,88(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,992(2)	13,74(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,0(1)	301,2(1)	23,8(1)
	Frações (%)	98,7	< 2	< 2	
	Tamanho médio de partícula (nm)	94,4	14,1	13,9	
12 h	Parâmetros				
		$a, \text{Å}$	4,761(1)	5,03(1)	2,88(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,992(2)	13,58(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,1(1)	297,9(1)	23,8(1)
	Frações (%)	99,7	< 1	< 1	
	Tamanho médio de partícula (nm)	94,6	11,6	11,9	
24 h	Parâmetros				
		$a, \text{Å}$	4,762(1)	2,87(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,994(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,2(1)	23,6(1)
	Frações (%)	99,9	< 1	
	Tamanho médio de partícula (nm)	92,5	7,8	
72 h	Parâmetros				
		$a, \text{Å}$	4,764(1)	2,87(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,992(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,5(1)	23,6(1)
	Frações (%)	99,9	> 1	
	Tamanho médio de partícula (nm)	60,8	6,1	

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram a evolução dos parâmetros de rede em função do tempo de moagem, para as amostras com $x = 0,10$. Podemos ver que os parâmetros de rede, c e V , de α -SSR (Figuras 4.14 (b) e 4.14 (c)) diminuem de forma aproximadamente linear até $t = 12$ h (a partir deste tempo esta solução solida não é mais observada). Por outro lado, o parâmetro a cresce até $t = 12$ h (Figura 4.14 (a)). Da mesma forma, os parâmetros de rede de α -SSP aumentam com o tempo de moagem até $t = 72$ h (Figura 4.15).

Para as amostras com $x = 0,25$, as estruturas do tipo α -SSP e α -SSR podem ser observadas em toda a série, ou seja, até 24 h de moagem. À exceção de traços de ferro,

Tabela 4.7 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para amostras com $x = 0,25$.

Tempo de moagem			α -SSP ($R-3c$)	α -SSR ($R-3c$)	α -Fe ($Im3m$)
3 h	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,760(1)	5,04(1)	2,87(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,990(2)	13,75(2)
		$V, \text{Å}^3$	254,9(1)	302,1(1)	23,6(1)
	Frações (%)		86,3	13,6	< 1
Tamanho médio de partícula (nm)		86,2	13,7	14,8	
6 h	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,761(1)	5,02(1)	2,87(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,993(2)	13,73(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,1(1)	300,1(1)	23,1(1)
	Frações (%)		86,1	13,9	< 1
Tamanho médio de partícula (nm)		54,8	9,7	13,7	
12 h	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,762(1)	4,99(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	12,994(2)	13,66(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,2(1)	294,7(1)
	Frações (%)		81,7	18,3
Tamanho médio de partícula (nm)		49,4	9,4	
24 h	Parâmetros	$a, \text{Å}$	4,765(1)	4,91(1)
	Rede	$c, \text{Å}$	13,002(2)	13,00(2)
		$V, \text{Å}^3$	255,6(1)	280,4(1)
	Frações (%)		69,4	30,6
Tamanho médio de partícula (nm)		42,0	6,9	

perceptíveis nos difratogramas das Figuras 4.11(a) e 4.11(b), nenhuma outra fase (além das citadas acima) pode ser claramente identificada nos difratogramas. As Figuras 4.16 e 4.17 mostram a evolução dos parâmetros de rede em função do tempo de moagem, para as amostras com $x = 0,25$. Nota-se que os parâmetros de rede de α -SSR (Figura 4.16) diminuem de forma aproximadamente linear até $t = 24$ h. Ao contrário, os parâmetros de rede de α -SSP (Figura 4.17) aumentam com o tempo de moagem até $t = 24$ h.

Os espectros Mössbauer para as amostras com $x = 0,10$ são mostradas na Figura 4.18 e os parâmetros hiperfinos, obtidos através dos ajustes, estão dispostos na Tabela 4.8. Para $t = 3$ h e 6 h, os espectros foram ajustados com uma distribuição de campo magnético

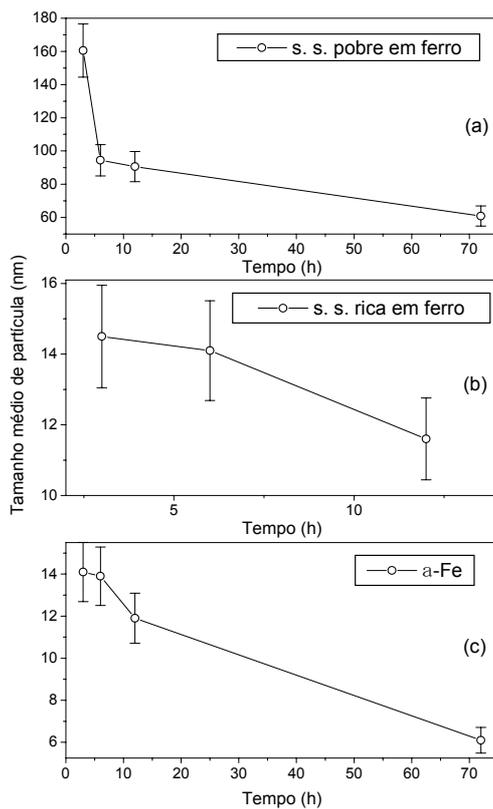


Figura 4.12 – Evolução do tamanho médio de partícula, em função do tempo de moagem, das fases presentes nas amostras com $x = 0,10$.

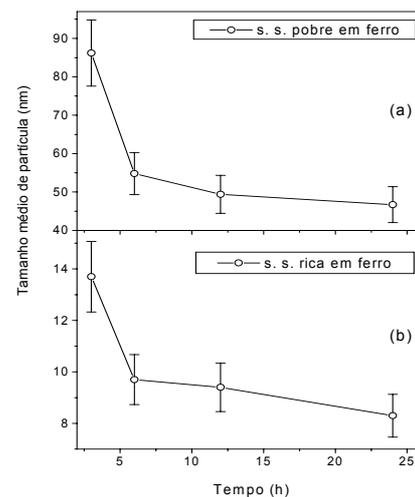


Figura 4.13 – Evolução do tamanho médio de partícula, em função do tempo de moagem, das fases presentes nas amostras com $x = 0,25$.

hiperfino, um sexteto discreto e dois dubletos. A distribuição está relacionada com α -SSR, como verificado anteriormente para as amostras com várias concentrações diferentes moídas por 24 h [128], e o sexteto discreto com o α -Fe magnético, confirmando a contaminação apontada nas medidas de DRX. O componente paramagnético Fe^{2+} é atribuído à hercinita (FeAl_2O_4). A presença da hercinita constitui uma evidência extra para a ocorrência de ferro, desde que a formação deste espinélio requer ferro metálico livre, disponível para a reação. A ausência de linhas devido à hercinita nos difratogramas de raios-X pode ser atribuída ao tamanho dos grãos de hercinita, provavelmente muito pequenos para serem vistos por DRX. O outro dubleto (Fe^{3+}) é relacionado a α -SSP, como mostrado anteriormente na seção 4.1.1 [128].

Para $t = 12$ h (Figura 4.18(c)), além dos subspectros anteriores, um singletto relacionado ao α -Fe não-magnético foi utilizado no ajuste. Esta contribuição, apesar de

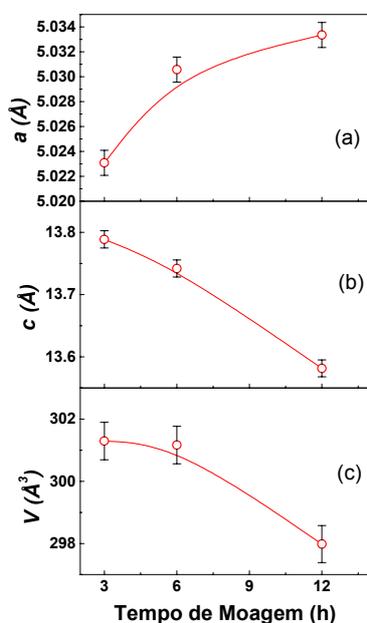


Figura 4.14 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida rica em ferro para as amostras com $x = 0,10$.

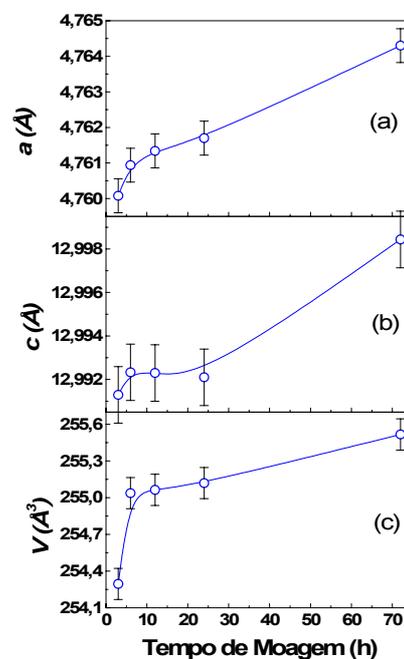


Figura 4.15 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida pobre em ferro para as amostras com $x = 0,10$.

mostrar a menor área relativa entre os subspectros, também favorece a suposição de contaminação apontada acima. Para a amostra com $x = 0,10$, moída 12 h, a relação entre o sexteto discreto e a distribuição de campo magnético hiperfino foi invertida no ajuste do espectro e é vista através da mudança nas áreas subspectrais de ambos os sítios. Como uma consequência, a distribuição é, agora, maior em torno de 32 T, que é próximo do campo magnético hiperfino mais provável do α -Fe, e o sexteto mostra um campo hiperfino enfraquecido da hematita (veja a Tabela 4.8).

Com o acréscimo do tempo de moagem, ou seja, para $t = 24$ h e 72 h, o sexteto relacionado (depois de 12 h de moagem) a α -SSR desaparece completamente. Entretanto,

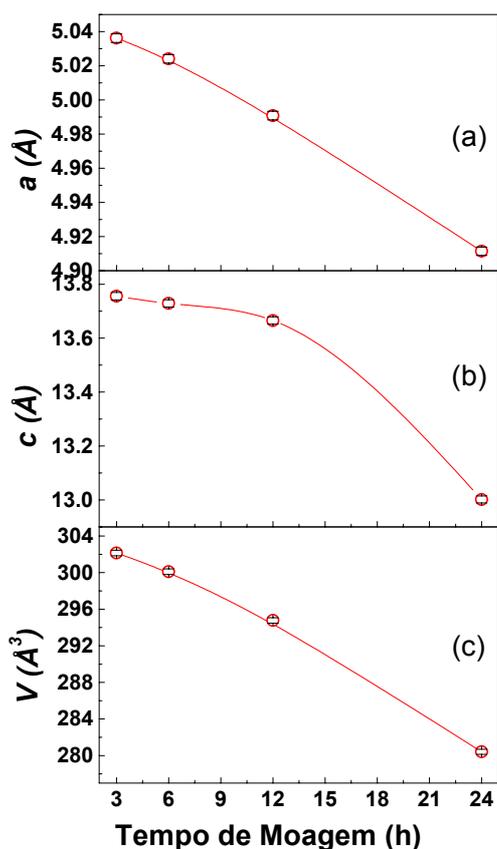


Figura 4.16 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida rica em ferro para as amostras com $x = 0,25$.

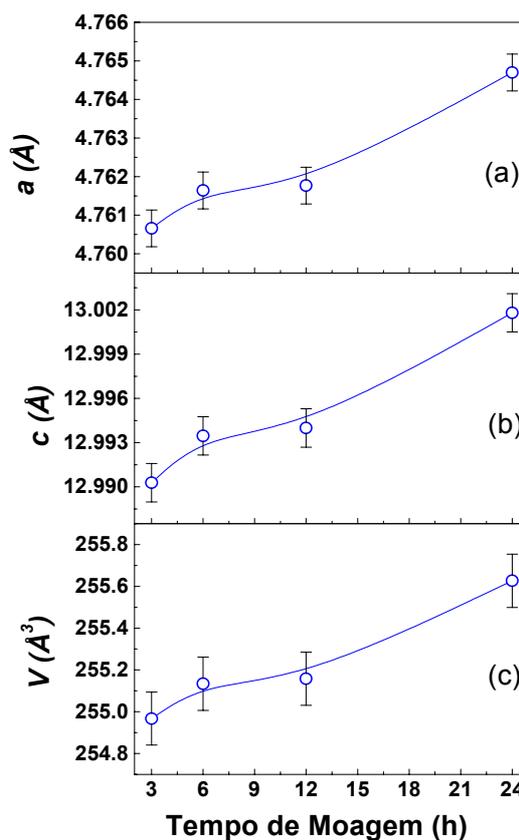


Figura 4.17 – Evolução dos parâmetros de rede, em função do tempo de moagem, da solução sólida pobre em ferro para as amostras com $x = 0,25$.

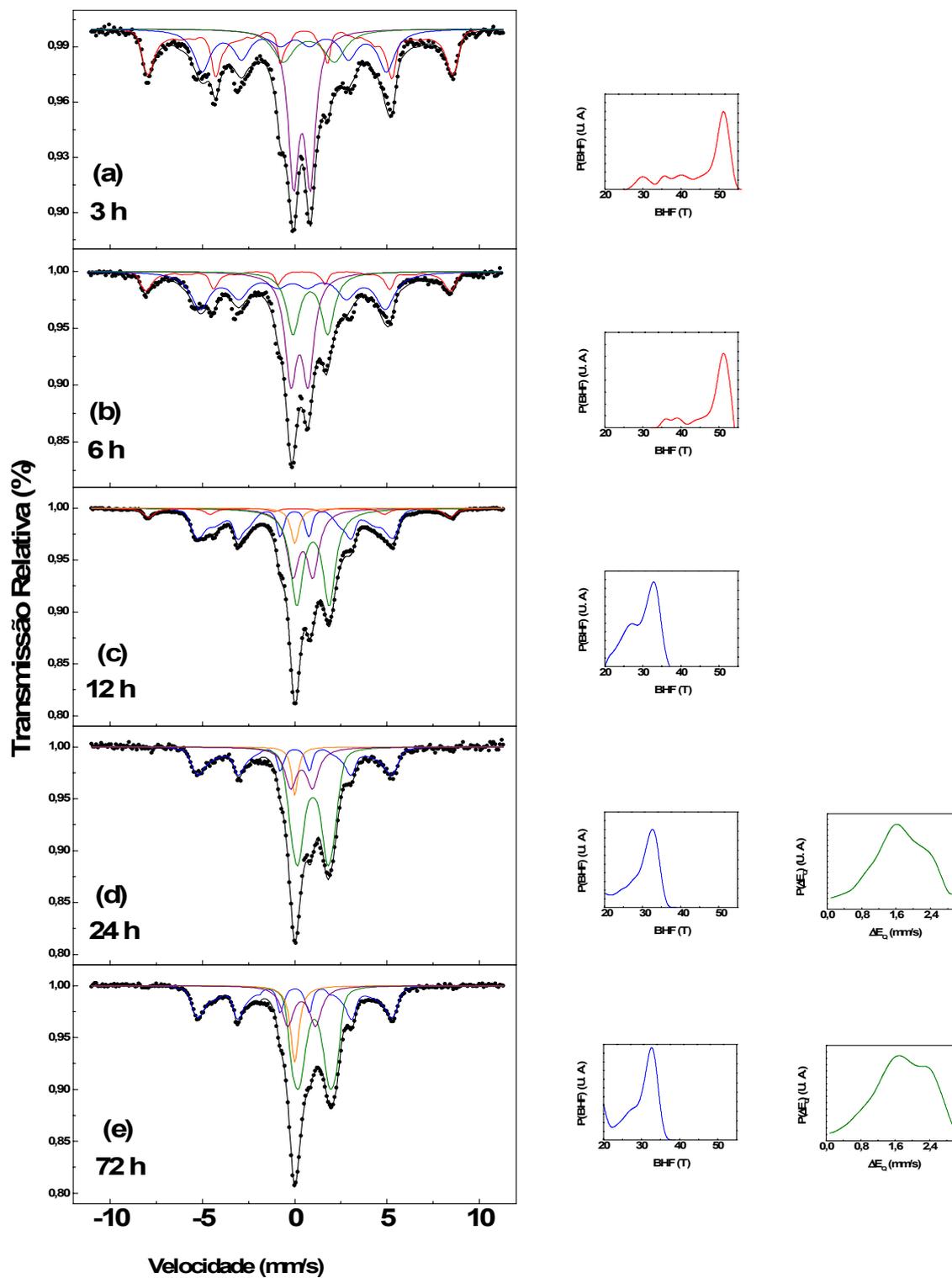


Figura 4.18 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10$ em tempos entre 3 h e 72 h.

uma distribuição de B_{hf} em torno de 32 T continua presente, em concordância com os resultados de DRX. Em ambos os casos, o subespectro da hercinita foi considerado como uma distribuição de ΔE_Q , e os seus respectivos histogramas são comparáveis com aqueles obtidos por Paesano *et al.* via fusão de ferro e alumina [65].

Para as amostras com $x = 0,25$ (veja a Figura 4.19), os espectros foram ajustados (veja os parâmetros hiperfinos na Tabela 4.9) com uma distribuição de campo magnético hiperfino (Fe^{3+}) e um dubleto (Fe^{3+}) correspondendo, respectivamente, a α -SSR e α -SSP. Isto indica que, até 36 h, a moagem atua somente para dissolver hematita na alumina e alumina em hematita. Exceto para quantidades residuais verificadas pela difração de raios-X para as amostras moídas por 3 h e 6 h, não existem evidências da presença de ferro metálico ou de uma fase espinélio.

Vale a pena considerar a possibilidade de o dubleto de Fe^{3+} atribuído a fase α -SSP ser constituído de um componente superparamagnético derivado da fase α -SSR, desde que várias horas de moagem podem reduzir o tamanho de partícula de parte desta fase abaixo do volume de bloqueio. Entretanto, os valores para o desdobramento quadrupolar, determinados para as contribuições designadas como sendo das soluções sólidas, são tão pouco dissimilares entre si que confundem-se no mesmo subespectro não magnético, sendo pouco provável o relacionamento entre ambos os componentes (ou seja, rico em ferro e pobre em ferro).

A evolução das áreas subespectrais para as amostras com $x = 0,10$ como função do tempo de moagem é mostrada na Figura 4.20(a). Pode ser observado que as áreas relativas das soluções sólidas, que alcançam 28 (± 2)% para 3 h de moagem, decrescem quase continuamente com o tempo de moagem. A solução sólida rica em ferro, em particular,

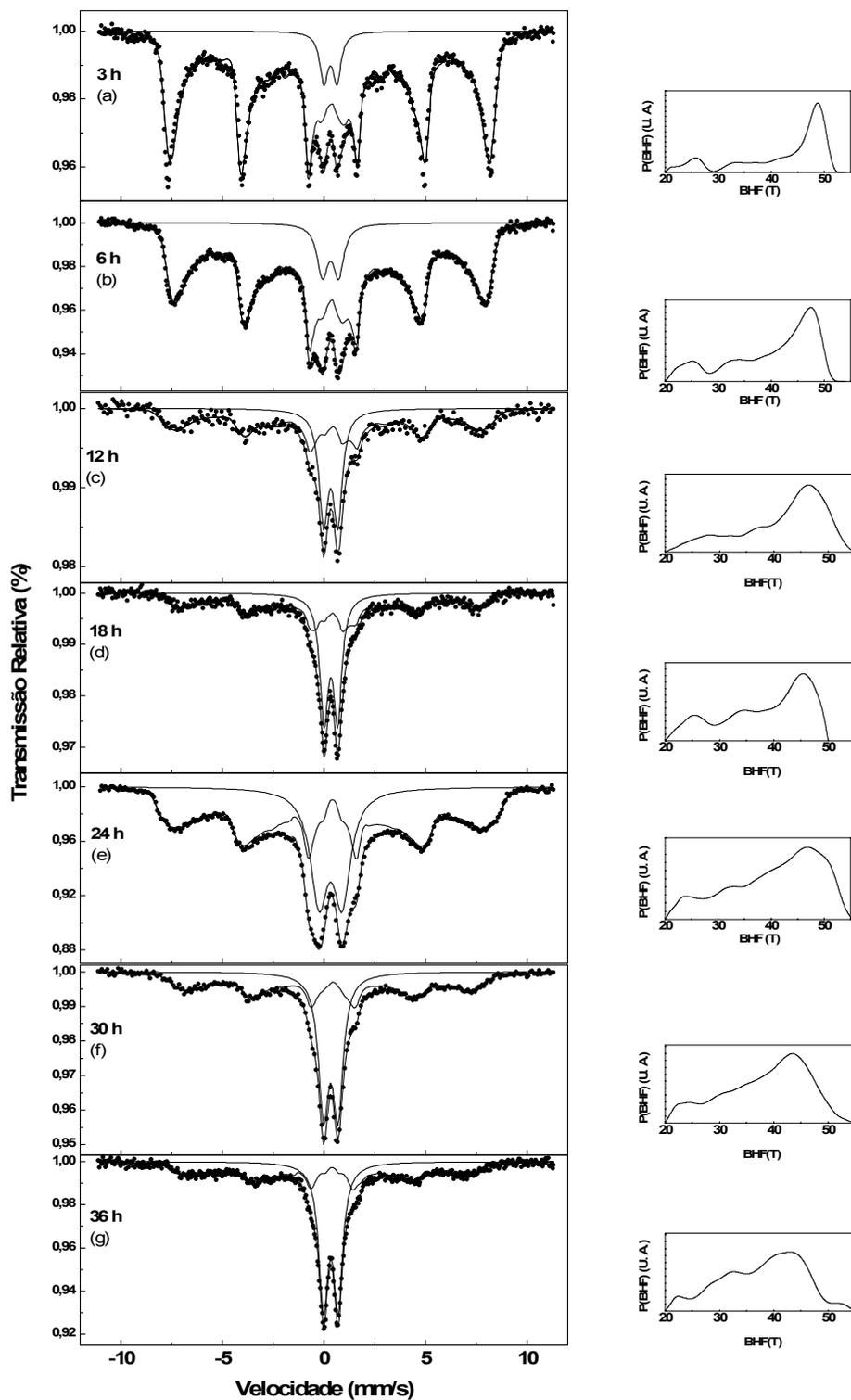


Figura 4.19 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ em tempos entre 3 h e 36 h.

desaparece para $t \geq 12$ h, em coincidência com a emergência de α -Fe não-magnético. Enquanto a área subspectral do singlete de α -Fe aumenta linear e suavemente, a fração de α -Fe magnético mantém-se em $33 (\pm 2)\%$ para cada tempo de moagem. Por outro lado, a área subspectral relativa à hercinita aumenta com o tempo de moagem até 24 h. Depois disso, a pequena queda verificada na sua quantidade relativa pode ser explicada através de uma eventual redução de alumina livre acessível para a reação, enquanto a incorporação de ferro através da contaminação não é cessada. De fato, o sistema continua evoluindo até 72h.

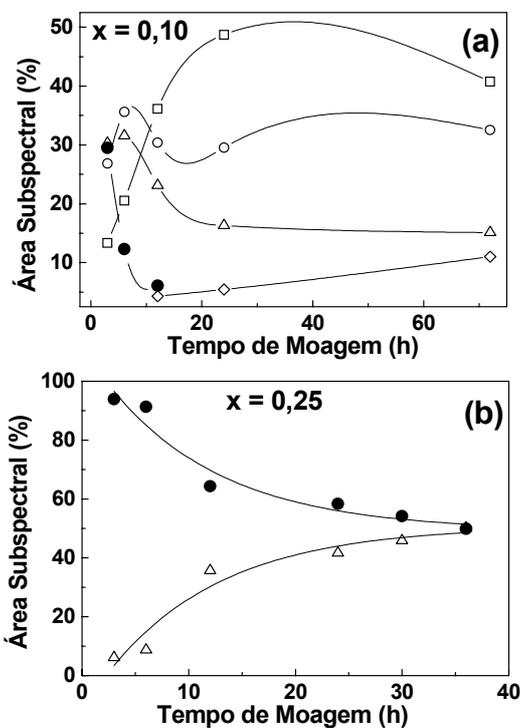


Figura 4.20 – Área subspectral como uma função do tempo de moagem para (a) $x = 0,10$ e (b) $x = 0,25$ moídas no MMI. \square = dubleto Fe^{2+} , \circ = α -Fe, \triangle = dubleto Fe^{3+} , $+$ = solução sólida rica em ferro (Fe_2O_3), \square = ferro nanoestruturado, \blacksquare = solução sólida rica em ferro (Fe_2O_3), \blacktriangle = dubleto Fe^{3+} .

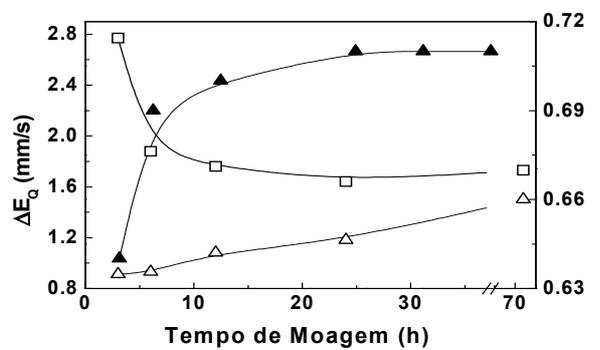


Figura 4.21 – Desdobramento quadrupolar como uma função do tempo de moagem para (a) $x = 0,10$ e (b) $x = 0,25$ moídas no MM. \triangle = dubleto Fe^{2+} , \square = dubleto Fe^{3+} (solução sólida pobre em ferro), \circ = dubleto Fe^{3+} (solução sólida pobre em ferro).

As áreas subspectrais Mössbauer como uma função do tempo de moagem para as amostras com $x = 0,25$ são mostradas na Figura 4.20(b). Pode ser observado que a área

relativa de α -SSP aumenta monotonicamente com o tempo de moagem às custas de α -SSR, até cada uma delas representar 50 % de toda a área subspectral. Isto significa, supondo iguais fatores f para ambas as fases, que depois de muitas horas de moagem, elas possuem aproximadamente a mesma quantidade atômica de ferro. Uma simples estimativa, assumindo adicionalmente

Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer para as amostras $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,10}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,90}$ submetidas à moagem.

Tempo de Moagem	Subespectro	B_{HF} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de Linha ^b (mm/s)
3 h	Distribuição de B_{HF}	45,0 ^c	0,40	-0,20	29,5
	Sexteto	31,0	0,00	-0,04	26,8	1,06
	Dubleto - Fe^{3+}	0,39	0,91	30,3	0,68
	Dubleto - Fe^{2+}	0,76	2,77	13,4	1,38
6 h	Distribuição de B_{HF}	48,2 ^c	0,39	-0,19	12,3
	Sexteto	31,1	0,00	0,00	35,6	1,24
	Dubleto - Fe^{3+}	0,37	0,93	31,5	0,77
	Dubleto - Fe^{2+}	0,96	1,88	20,6	0,84
12 h	Sexteto	50,5	0,20	0,11	6,1	0,71
	Distribuição de B_{HF}	29,8 ^c	0,00	0,03	30,4
	Dubleto - Fe^{3+}	0,43	1,08	23,1	0,78
	Dubleto - Fe^{2+}	0,99	1,76	36,1	0,82
	Singleto	0,00	4,3	0,52
24 h	Distribuição de B_{HF}	30,1 ^c	0,00	0,00	29,5
	Dubleto - Fe^{3+}	0,37	1,18	16,3	0,77
	Distribuição de ΔE_Q	0,98	1,64 ^d	48,7
	Singleto	0,00	05,4	0,40
72 h	Distribuição de B_{HF}	29,7 ^c	0,00	0,00	32,5
	Dubleto - Fe^{3+}	0,37	1,50	15,7	0,77
	Distribuição de ΔE_Q	1,06	1,73 ^d	40,8
	Singleto	0,00	11,0	0,54

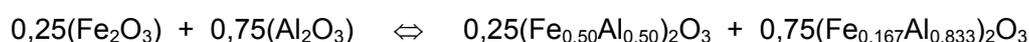
^a relativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^b A largura de linha utilizada nas distribuições foram fixadas em 0,3 mm/s;

^c Campo magnético hiperfino médio;

^d Desdobramento quadrupolar médio.

que o material foi completamente convertido nas duas soluções sólidas apontadas acima, cada uma com sua própria concentração (ou seja, com sua concentração homogênea), mostra que o grau mínimo de substituição para a alumina substituída com ferro é 14,3%, quando $x = 0,25$. A mesma análise estequiométrica mostra que para se manter, depois de 36 h de moagem da fração molar original, ou seja, 0,25, a fase “mais rica” em ferro teve 50% de seu conteúdo inicial de ferro mecanicamente transferido à fase pobre em ferro, inicialmente alumina pura, em uma reação representada por:



Para $0,50 < \Delta W \leq 0,75$, a quantidade desta fase cresce e a fase “mais pobre” diminui. Ao contrário, para fases realmente ricas em ferro, ou seja, para $\Delta W < 0,50$, a fração molar

Tabela 4.9 – Parâmetros hiperfinos Mössbauer para as amostras $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$ submetidas à moagem.

Tempo de moagem	Subespectro	B_{HF} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de Linha ^b (mm/s)
3 h	Distribuição de B_{HF}	44,0 ^c	035	-0,17	93,9
	Dubleto - Fe^{3+}	0,35	0,64	06,1	0,48
6 h	Distribuição de B_{HF}	32,2 ^c	0,36	-0,15	91,3
	Dubleto - Fe^{3+}	0,32	0,69	8,7	0,62
12 h	Distribuição de B_{HF}	32,5 ^c	0,33	-0,26	64,3
	Dubleto - Fe^{3+}	0,32	0,70	35,7	0,54
24 h	Distribuição de B_{HF}	33,4 ^c	0,33	-0,13	58,4
	Dubleto - Fe^{3+}	0,34	0,71	41,6	0,49
30 h	Distribuição de B_{HF}	33,3 ^c	0,33	-0,23	54,2
	Dubleto - Fe^{3+}	0,33	0,71	45,8	0,60
36 h	Distribuição de B_{HF}	33,5 ^c	0,27	-0,25	49,9
	Dubleto - Fe^{3+}	0,33	0,71	50,1	0,54

^a relativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^b A largura de linha utilizada nas distribuições foram fixadas em 0,3 mm/s;

^c Campo magnético hiperfino médio.

remanescente é sempre menor do que 0,25. Na nossa opinião, isto é o que efetivamente acontece.

A evolução do desdobramento quadrupolar com o tempo de moagem para a hercinita (dubleto de Fe^{2+}) e para α -SSP (dubleto de Fe^{3+}) é mostrada na Figura 4.21. Para as amostras com $x = 0,10$, pode ser observado que o valor de ΔE_Q para o Fe^{2+} decresce com o tempo de moagem, indicando que um re-arranjo atômico acontece na direção da simetria cúbica para os sítios A e B da hercinita. Em outras palavras, isto sugere um grau de cristalização crescente para a fase espinélio, simultaneamente a sua formação. Por outro lado, valor de ΔE_Q para o Fe^{3+} cresce linearmente, significando um desordenamento progressivo na rede atômica de α -SSP para esta série de amostras. Também para as amostras com $x = 0,25$, o ΔE_Q para o Fe^{3+} cresce com o tempo de moagem, embora em um curto intervalo de variação ($\sim 10\%$), mostrando uma tendência a um valor constante ($\sim 0,71$ mm/s) depois de 12 h de moagem. Este aspecto particular adicionado àquele da evolução das áreas subspectrais revela que um sistema muito mais estabilizado via moagem de alta energia é alcançado para $x = 0,25$.

Tabela 4.10 – Fases presentes nas amostras moídas no meio metálico em função do tempo de moagem.

x = 0,10					
3 h	6 h	12 h	24 h	72 h	
α -SSP					
α -SSR					
α -Fe					
FeAl_2O_4	FeAl_2O_4	FeAl_2O_4	FeAl_2O_4	FeAl_2O_4	
		Fe-nano	Fe-nano	Fe-nano	
x = 0,25					
3 h	6 h	12 h	24 h	30 h	48 h
α -SSP	α -SSP				
α -SSR	α -SSR				
α -Fe	α -Fe				

4.1.3 – Tratamentos térmicos

Para um melhor entendimento da evolução das fases formadas na moagem, algumas amostras foram submetidas posteriormente a tratamentos térmicos com duração de 24 h, em temperaturas de 500 e 1000 °C, e em atmosferas de argônio e oxigênio.

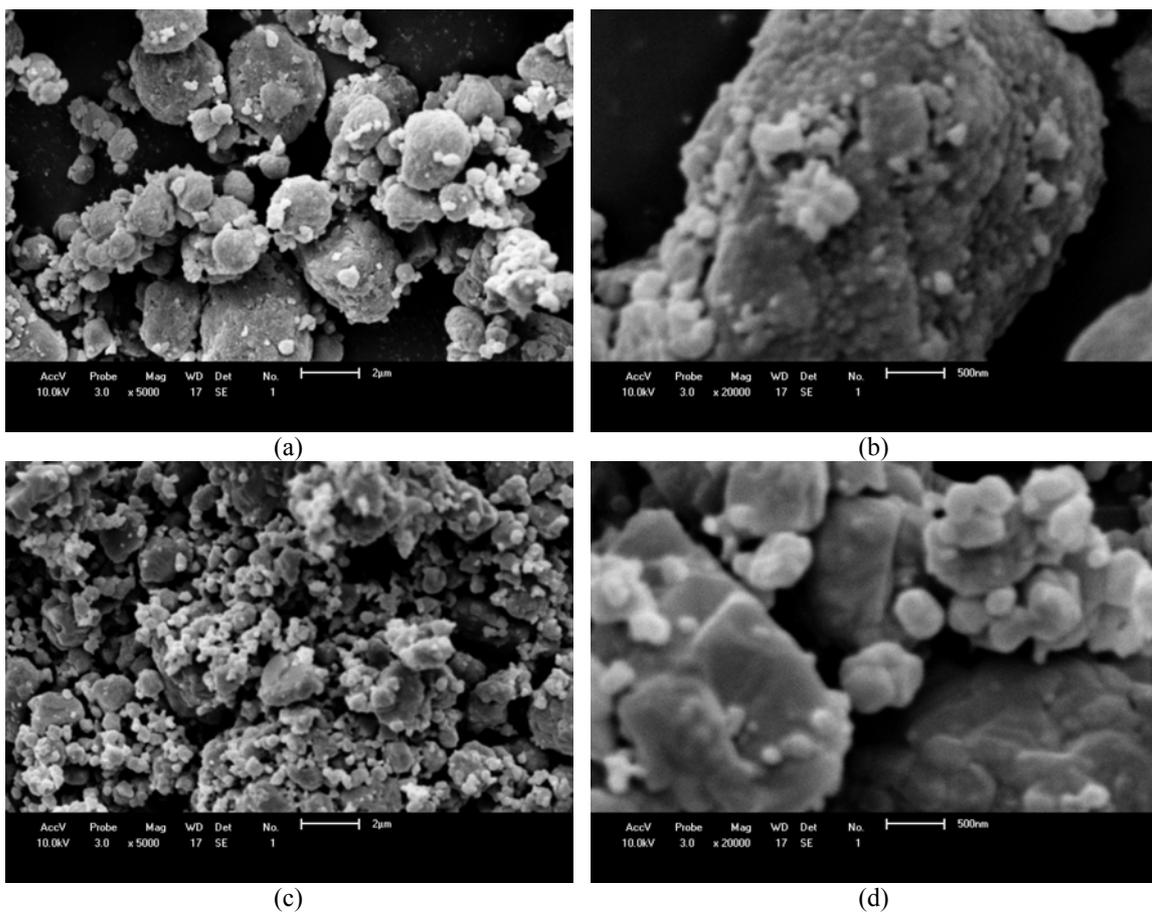


Figura 4.22 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para as amostras com $x = 0,25$ ((a) 5000X e (b) 20000X) e $x = 0,50$ ((c) 5000X e (d) 20000X) tratadas em 1000 °C em atmosfera de argônio.

Micrografias (MEV) obtidas para $x = 0,25$ e $x = 0,50$ (moidas durante 24 h) tratadas em 1000 °C em atmosfera de argônio são mostradas na Figura 4.22. Podemos observar que as partículas dos aglomerados mostrados na Figura 4.1 fundem-se causando um aumento no tamanho de partícula.

Os padrões de DRX para a amostra com $x = 0,10$, tratada em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio, estão dispostos na Figura 4.23. Em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, podemos observar, além de uma fase com a estrutura de α -SSP (grupo espacial $R\bar{3}c$), uma fase com a estrutura de um espinélio com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, que pode ser associado tanto à hercinita como à magnetita, ou a uma solução sólida entre estes espinélios $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{S}}\text{Al}_{\Delta\text{S}})_3\text{O}_4$. Em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

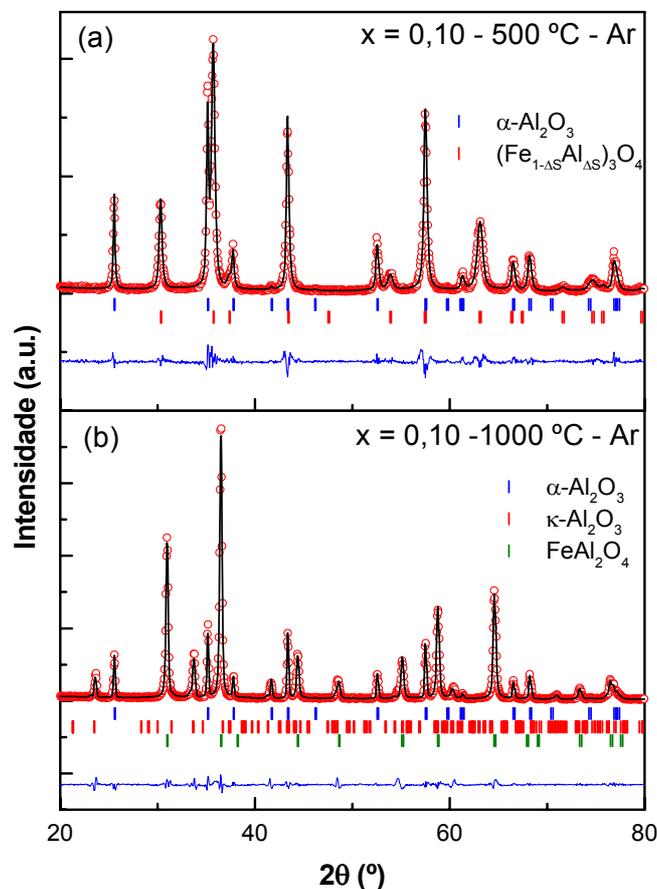


Figura 4.23 - Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,10$, tratada em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio.

observamos três fases distintas: α -SSP, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é uma fase com estrutura pseudo-hexagonal compacta com um empilhamento dos átomos de oxigênio na forma ABAC [129], e a fase do tipo espinélio com grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

A Figura 4.24 mostra os padrões de DRX para as amostras com $x = 0,10$, tratadas em 500 °C e 1000 °C, em uma atmosfera de oxigênio. A amostra tratada em 500 °C apresenta quatro fases distintas: α -SSP, α -SSR, uma fase do tipo espinélio com grupo espacial $Fd3m$ e a fase FeAlO_3 (grupo espacial $Pna2_1$). Na amostra tratada em 1000 °C as únicas fases identificadas foram α -SSP e α -SSR.

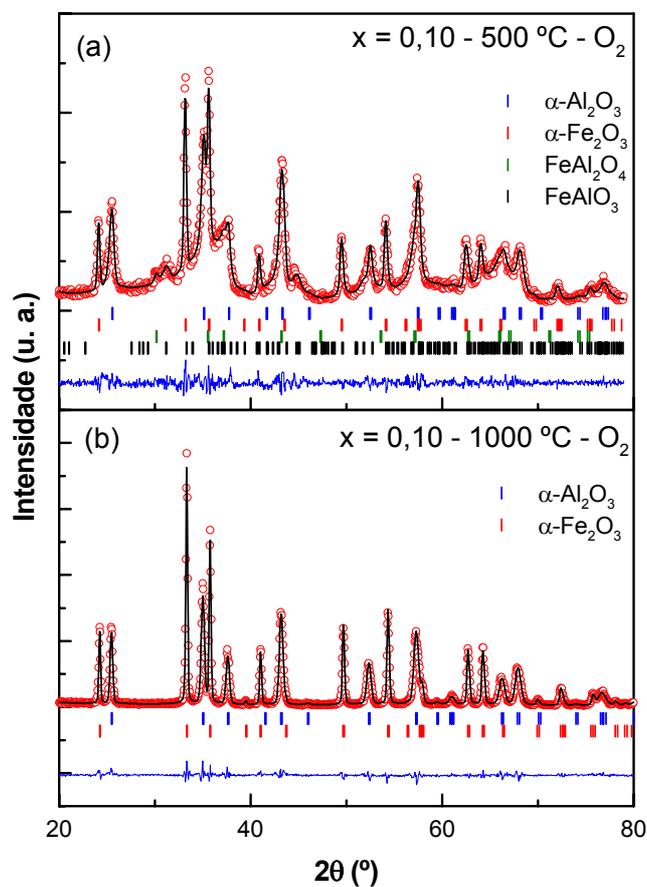


Figura 4.24 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,10$, tratada em 500 °C e 1000 °C em atmosfera de oxigênio.

Os difratogramas para as amostras com $x = 0,25$, tratadas em 500 °C e 1000 °C em atmosfera de argônio, estão dispostos na Figura 4.25. Em 500 °C, além das fases encontradas em $x = 0,10$ (500 °C – argônio), encontramos as fases $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Fe}$,

originadas por separação de fases a partir de α -SSP e α -SSR. Para 1000 °C observa-se a fase α -SSP e a fase do tipo espinélio.

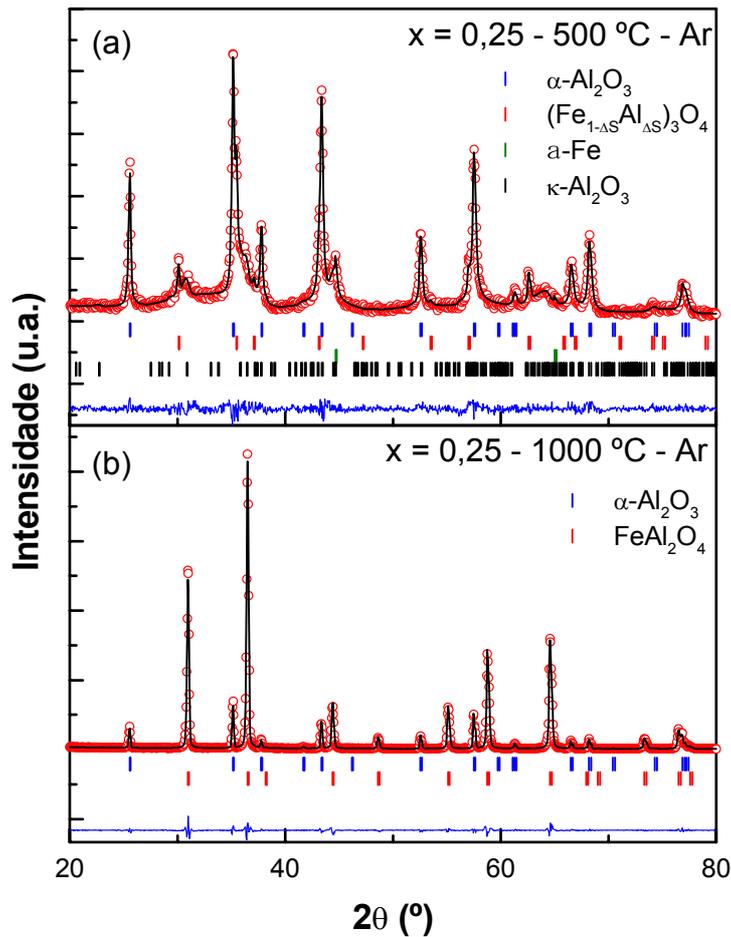


Figura 4.25 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,25$, tratada em 500 °C e 1000 °C em atmosfera de argônio.

Os difratogramas para as amostras com $x = 0,25$, tratadas em 500 °C e 1000 °C em atmosfera de oxigênio, estão dispostos na Figura 4.26. Tanto para 500 °C como para 1000 °C, as únicas fases identificadas foram α -SSP e α -SSR.

A amostra com $x = 0,50$ (Figura 4.27), tratada em 1000 °C numa atmosfera de argônio, apresenta três fases distintas: α -SSP, α -SSR e uma fase com estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pna2_1$) que é associada a uma magnetita (Fe_3O_4) que tem a

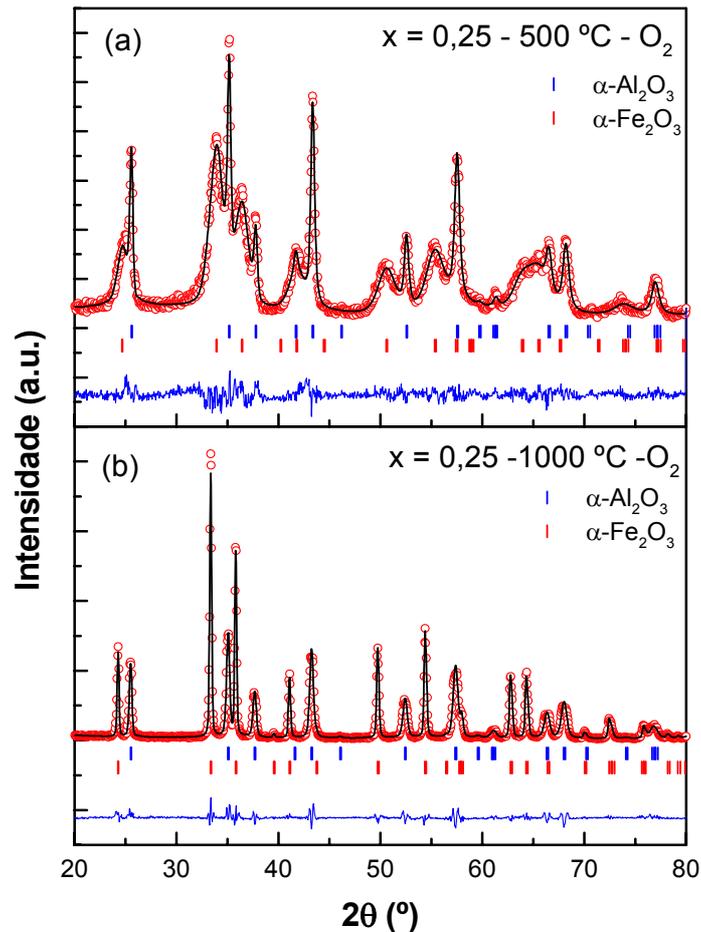


Figura 4.26 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,25$, tratada em 500 °C e 1000 °C em atmosfera de oxigênio.

sua transição de Verwey deslocada para cima da temperatura ambiente [130-132], diferentemente da magnetita cúbica.

Os parâmetros de rede, obtidos através dos refinamentos dos padrões de DRX das Figuras 4.23, 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27, estão dispostos na Tabela 4.11.

Os espectros Mössbauer para as amostras tratadas em 500 °C, numa atmosfera de argônio, são mostrados na Figura 4.28. Para $x = 0,10$, o espectro foi ajustado com uma distribuição de campo magnético hiperfino, um sexteto discreto e um dubleto (Fe^{2+}). Estas contribuições estão relacionadas com os sítios A e B de uma solução sólida do tipo espinélio, $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{S}}\text{Al}_{\Delta\text{S}})_3\text{O}_4$, como verificado anteriormente via DRX (Figura 4.23). O componente paramagnético Fe^{2+} é atribuído à hercinita (FeAl_2O_4). Os espectros das amostras com $x = 0,25$ e $x = 0,50$ foram ajustados com três sextetos discretos, dois dubletos (Fe^{2+}) e um singlete. Os sextetos foram atribuídos aos sítios A e B da solução sólida ($\text{Fe}_{1-\Delta\text{S}}\text{Al}_{\Delta\text{S}})_3\text{O}_4$ e ao α -Fe. Os dois dubletos são atribuídos à hercinita e o singlete ao α -Fe nanoestruturado.

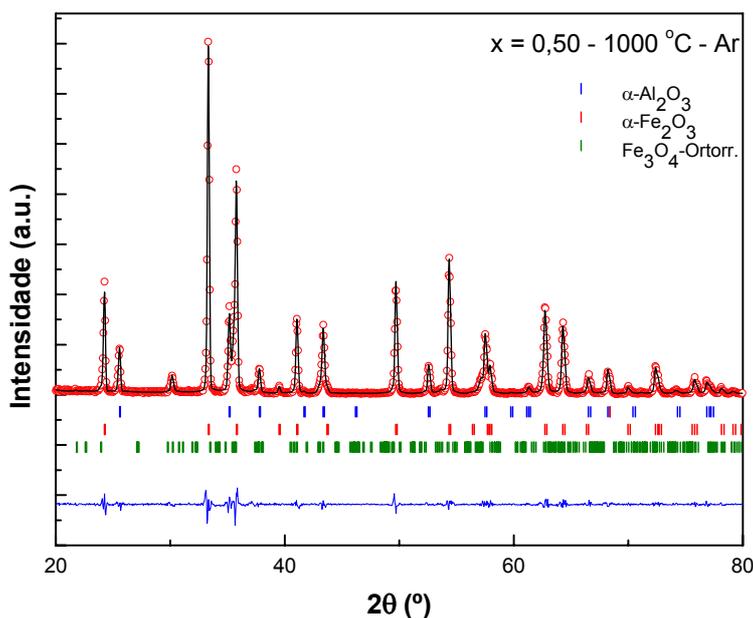


Figura 4.27 – Padrão de difração de raios-X, refinado pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,50$, tratada em 1000 °C em atmosfera de argônio.

A Figura 4.29 mostra os espectros das amostras $x = 0,25$ e $0,50$ tratadas em 500 °C numa atmosfera de oxigênio. Para ajustar o espectro de $x = 0,25$ foram utilizadas uma

distribuição de campo magnético hiperfino e uma de desdobramento quadrupolar. Estas duas contribuições correspondem a α -SSR e α -SSP, respectivamente, o que também é comprovado pela medida de DRX (Figura 4.26). O ajuste da amostra com $x = 0,50$ foi obtido com uma distribuição de campo magnético hiperfino e um sexteto discreto. Isto sugere uma mistura entre hematita e/ou SSR e a solução sólida $(\text{Fe}_{1-\Delta}\text{Al}_{\Delta})_3\text{O}_4$ ortorrômbica, ou seja, com a transição de Verwey acima da temperatura ambiente.

Tabela 411 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,10$ moídas no MM tratadas térmicamente.

Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAl_2O_4 (<i>Fd3m</i>)			
x = 0,10 500 °C argônio	Parâmetros Rede	<i>a</i> , Å	4,762(1)	8,334(1)		
		<i>c</i> , Å	12,995(2)		
		<i>V</i> , Å ³	255,2(1)	578,9(1)		
Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	κ - Al_2O_3 (<i>Pna2₁</i>)	FeAl_2O_4 (<i>Fd3m</i>)		
x = 0,10 1000 °C argônio	Parâmetros Rede	<i>a</i> , Å	4,759(1)	4,804(1)	8,160(1)	
		<i>b</i> , Å	8,358(1)	
		<i>c</i> , Å	13,995(2)	9,087(1)	
		<i>V</i> , Å ³	254,9(1)	364,9(1)	543,4(1)	
Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)	FeAl_2O_4 (<i>Fd3m</i>)	FeAlO_3 (<i>Pna2₁</i>)	
x = 0,10 500 °C oxigênio	Parâmetros Rede	<i>a</i> , Å	4,768(1)	5,036(1)	8,376(1)	5,038(1)
		<i>b</i> , Å	8,441(1)
		<i>c</i> , Å	13,001(2)	13,742(2)	9,153(1)
		<i>V</i> , Å ³	255,9(1)	301,9(1)	587,6(1)	389,3(1)
Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)			
x = 0,10 1000 °C oxigênio	Parâmetros Rede	<i>a</i> , Å	4,779(1)	5,010(1)		
		<i>c</i> , Å	13,041(2)	13,679(2)		
		<i>V</i> , Å ³	258,0(1)	298,4(1)		

Os espectros Mössbauer para $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$, com um tratamento térmico em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio, estão dispostos na Figura 4.30. Os espectros das

Tabela 4.12 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,25$ moídas no MM tratadas térmicamente.

Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAl_2O_4 (<i>Fd3m</i>)	α -Fe (<i>Im3m</i>)	FeAlO_3 (<i>Pna2_1</i>)
x = 0,25 500 °C argônio	Parâmetros Rede				
	a, Å	4,759(1)	8,390(1)	2,86(1)	5,013(1)
	b, Å	8,493(1)
	c, Å	12,992(1)	9,239(1)
V, Å ³	254,8(1)	590,5(1)	23,5(1)	393,4(1)	
Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAl_2O_4 (<i>Fd3m</i>)		
x = 0,25 1000 °C argônio	Parâmetros Rede				
	a, Å	4,760(1)		8,158(1)	
	c, Å	12,994(1)		
V, Å ³	254,9(1)		542,9(1)		
Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)		
x = 0,25 500 °C oxigênio	Parâmetros Rede				
	a, Å	4,762(1)		4,935(1)	
	c, Å	12,989(1)		13,452(1)	
V, Å ³	255,1(1)		283,8(1)		
Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)		
x = 0,25 1000 °C oxigênio	Parâmetros Rede				
	a, Å	4,774(1)		5,014(1)	
	c, Å	13,025(1)		13,667(1)	
V, Å ³	257,1(1)		297,6(1)		

Tabela 4.13 – Resultados obtidos no refinamento do padrão de difração de raios-X para a amostra com $x = 0,50$ moída no MM tratadas térmicamente em atmosfera de argônio.

Amostra	Fases →	α -SSP (<i>R-3c</i>)	α -SSR (<i>R-3c</i>)	Fe_3O_4 (<i>Pmca</i>)
x = 0,50 1000 °C argônio	Parâmetros Rede			
	a, Å	4,758(1)	5,015(1)	6,001(1)
	b, Å	5,914(1)
	c, Å	12,993(1)	13,676(1)	15,740(1)
V, Å ³	254,8(1)	298,0(1)	558,7(1)	

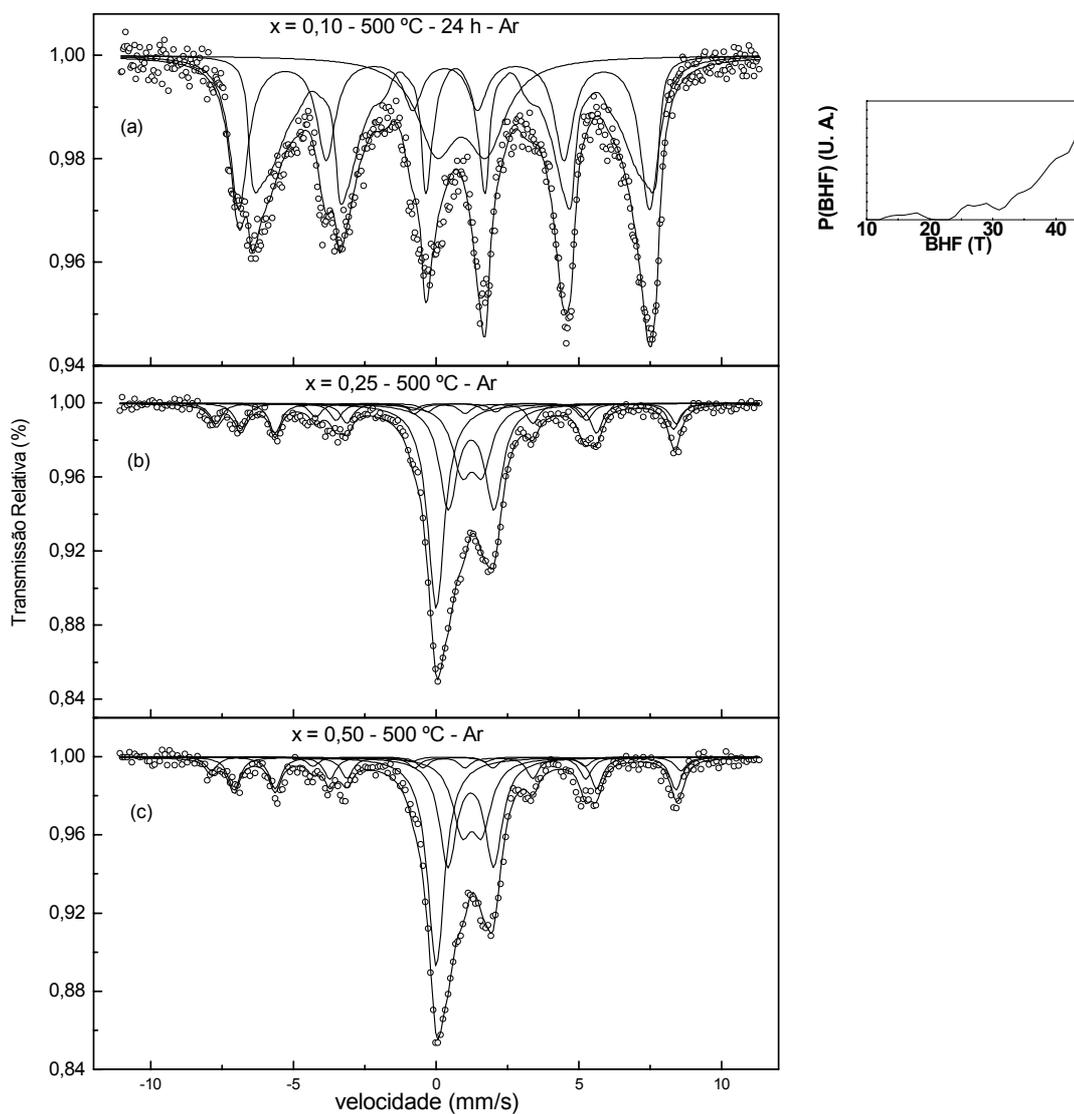


Figura 4.28 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10$, $0,25$ e $0,50$ tratadas em 500 °C numa atmosfera de argônio.

amostras com $x = 0,10$ e $0,25$ foram ambas ajustados com uma distribuição de desdobramento quadrupolar. Estes espectros mostram que todo o ferro disponível na amostra foi consumido na formação de hercinita (FeAl_2O_4). O espectro da amostra com $x = 0,50$ foi ajustado com uma distribuição de campo magnético hiperfino e, como sugerido pela medida de DRX, pode, também, ser uma mistura entre hematita e/ou SSR e a solução

sólida $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{S}}\text{Al}_{\Delta\text{S}})_3\text{O}_4$ ortorrômbica.

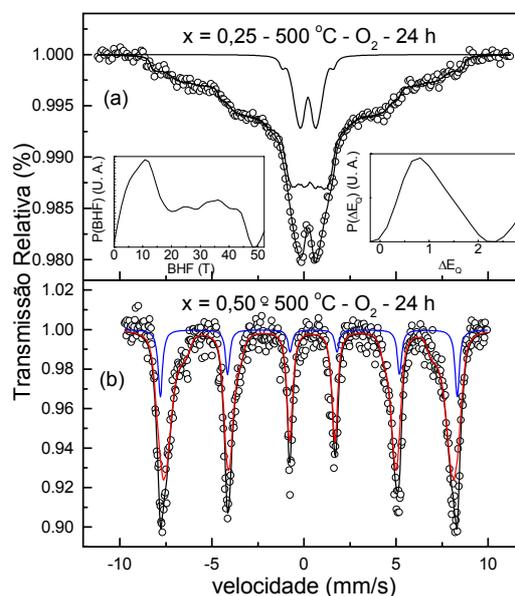


Figura 4.29 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ e $0,50$ tratadas em 500 °C numa atmosfera de oxigênio.

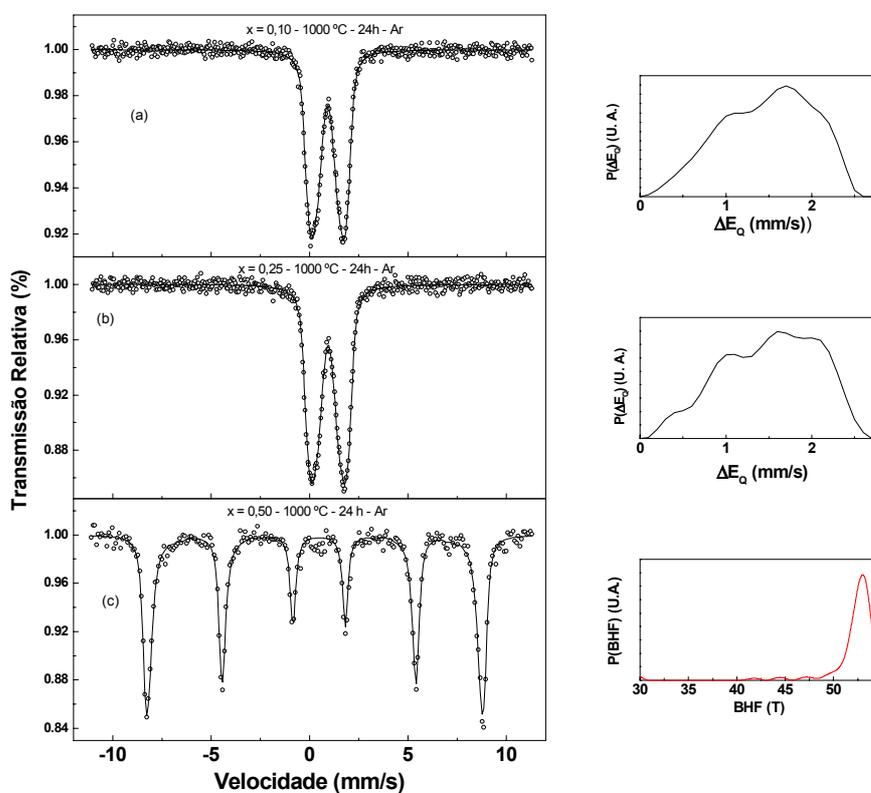


Figura 4.30 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10$, $0,25$ e $0,50$ tratadas em 1000 °C numa atmosfera de argônio.

Na Figura 4.31 são apresentados os espectros para as amostras com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa atmosfera de oxigênio. Os espectros para $x = 0,10$ e $x = 0,25$ foram ajustados com um sexteto, um dubleto (Fe^{3+}) e um pequeno singlete. O espectro para $x = 0,50$ foi ajustado com um sexteto e um dubleto (Fe^{3+}). O sexteto é atribuído a α -SSR e o dubleto a α -SSP.

Os parâmetros hiperfinos, obtidos através dos ajustes dos espectros das Figuras 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31, estão dispostos na Tabela 4.14.

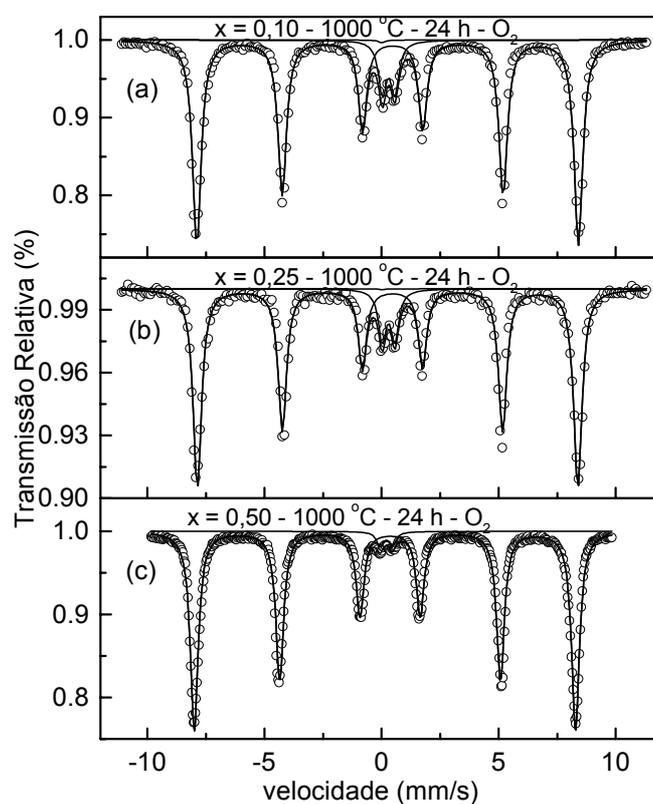


Figura 4.31 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de oxigênio.

Tabela 4.14 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras moídas no MM com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas termicamente.

Temperatura / Atmosfera	Subspectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de linha ^b (mm/s)
x = 0,10						
500 °C	distribuição de B_{hf}	37,4 ^c	0,65	-0,04	47,3
Argônio	sexteto	44,6	0,29	-0,03	32,9	0,78
	doubleto – Fe^{2+}	0,89	1,74	19,8	1,6
1000 °C	distrib. $\Delta E_Q - Fe^{2+}$	0,92	1,48 ^d	100
1000 °C	sexteto	50,5	0,37	-0,21	90,2	0,44
Oxigênio	dubleto – Fe^{3+}	0,30	0,53	9,6	0,40
	singleto	0,00	0,2	0,30
x = 0,25						
500 °C Argônio	Sexteto 1	50,0	0,40	-0,10	7,5	0,50
	Sexteto 2	48,0	0,71	-0,10	9,4	0,50
	Sexteto 3	34,9	0,06	-0,14	10,9	0,50
	dubleto 1 – Fe^{2+}	1,22	1,60	27,7	0,75
	dubleto 2 – Fe^{2+}	1,25	0,70	17,7	0,80
	singleto	0,00	26,7	0,72
500 °C	distribuição de B_{hf}	23,9 ^c	0,35	-0,09	88,1
Oxigênio	distrib. $\Delta E_Q - Fe^{3+}$	0,32	1,09 ^d	11,9
1000 °C	distrib. $\Delta E_Q - Fe^{2+}$	0,95	1,51 ^d	100
1000 °C	sexteto	50,4	0,36	-0,21	90,1	0,43
Oxigênio	dubleto – Fe^{3+}	0,30	0,54	9,9	0,39
x = 0,50						
500 °C Argônio	Sexteto 1	51,0	0,40	-0,10	5,0	0,50
	Sexteto 2	48,0	0,71	-0,10	11,7	0,50
	Sexteto 3	34,9	0,06	-0,14	11,2	0,50
	dubleto 1 – Fe^{2+}	1,21	1,60	27,1	0,72
	dubleto 2 – Fe^{2+}	1,25	0,69	18,5	0,80
	singleto	0,00	26,5	0,72
500 °C	distribuição de B_{hf}	47,8 ^c	0,35	-0,19	85,8
Oxigênio	sexteto 2	50,0	0,39	-0,26	14,2	0,28
1000 °C	distribuição de B_{hf}	52,1 ^c	0,37	-0,22	100
1000 °C	sexteto	50,5	0,36	-0,22	97,2	0,40
Oxigênio	dubleto – Fe^{3+}	0,31	0,52	2,8	0,36

^arelativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^bA largura de linha utilizada nas distribuições foram fixadas em 0,3 mm/s;

^cCampo magnético hiperfino médio;

^dDesdobramento quadrupolar médio.

Tabela 4.15 – Fases obtidas no tratamento térmico das amostras moídas no meio metálico.

x = 0,10			
500 °C – Ar	500 °C – O₂	1000 °C – Ar	1000 °C – O₂
α -SSP (Fe _{1-ΔSAlΔS}) ₃ O ₄	α -SSP α -SSR (Fe _{1-ΔSAlΔS}) ₃ O ₄ FeAlO ₃	α -SSP FeAl ₂ O ₄ κ -Al ₂ O ₃	α -SSP α -SSR
x = 0,25			
500 °C – Ar	500 °C – O₂	1000 °C – Ar	1000 °C – O₂
α -SSP α -SSR FeAl ₂ O ₄ (Fe _{1-ΔSAlΔS}) ₃ O ₄ FeAlO ₃ α -Fe Fe – nano	α -SSP α -SSR	α -SSP FeAl ₂ O ₄	α -SSP α -SSR
x = 0,50			
500 °C – Ar	500 °C – O₂	1000 °C – Ar	1000 °C – O₂
α -SSP α -SSR Fe ₃ O ₄	α -SSR FeAl ₂ O ₄ (Fe _{1-ΔSAlΔS}) ₃ O ₄ Fe – nano	α -SSP α -SSR Fe ₃ O ₄	α -SSP α -SSR

4.1.4 – Estudo em função da Energia (velocidade de rotação)

Os padrões de DRX para as amostras submetidas a diferentes velocidades de rotação estão dispostos na Figura 4.32. A amostra com $x = 0,25 - 200$ rpm (Figura 4.32(a)) apresenta uma fase do tipo α -SSP e outra do tipo α -SSR. Note que o α -SSR sofre uma redução no tamanho de partícula muito maior que o α -SSP. Em $x = 0,25 - 400$ rpm (Figura 4.32b), podemos observar uma profunda modificação no padrão de difração. Agora notamos a presença de três fases distintas: α -Fe, κ -Al₂O₃ e um espinélio com grupo espacial *Fd3m*. Como dito anteriormente, a presença de α -Fe e do espinélio sugere uma contaminação da amostra por parte do vaso de moagem. A mesma mudança acontece nas

amostras com $x = 0,50$, moídas em velocidades maiores que 300 rpm. A amostra com $x = 0,50 - 400$ rpm (Figura 4.32c) apresenta duas fases, α -SSP e um espinélio com grupo espacial $Fd3m$. Em $x = 0,50 - 600$ rpm (Figura 4.32c) observamos a presença de α -Fe, κ - Al_2O_3 e do espinélio. Novamente, o surgimento tanto do α -Fe como do espinélio está relacionado à contaminação.

Os espectros Mössbauer para as amostras com $x = 0,25$ são apresentados na Figura 4.33. O espectro da amostra moída em 200 rpm (Figura 4.33(a)) apresenta uma distribuição de campo magnético hiperfino com o valor de $B_{hf}^{máx}$ próximo àquele da hematita. Além

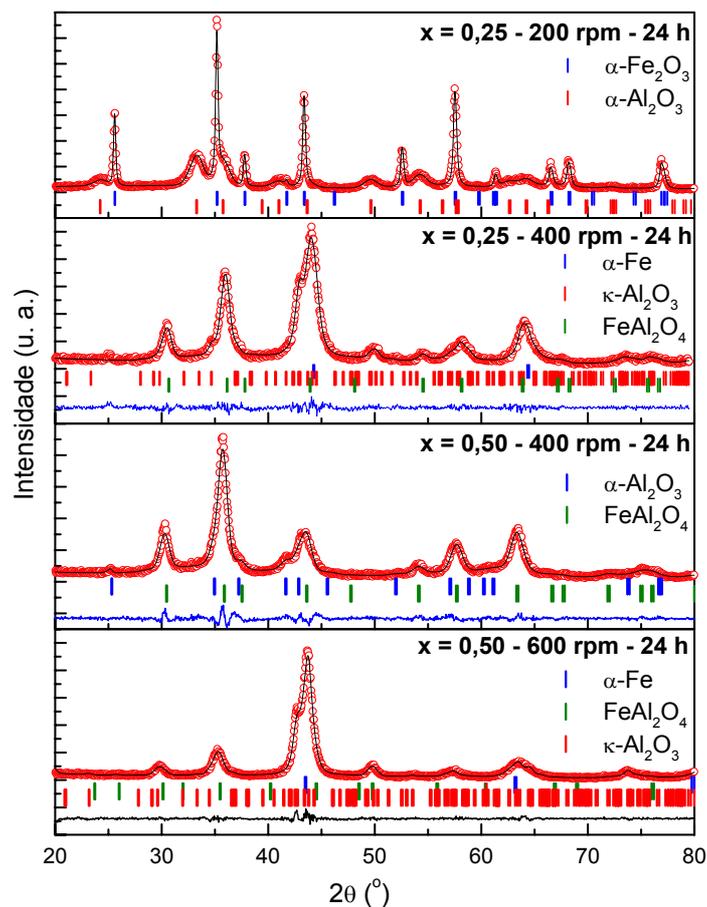


Figura 4.32 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ e $0,50$ em diferentes velocidades de rotação.

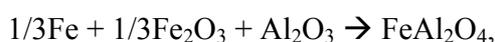
desta distribuição, podemos observar um dubleto referente a íons Fe^{3+} . Estas duas contribuições podem ser associadas a α -SSR e α -SSP, respectivamente. O espectro da amostra moída em 400 rpm (Figura 4.33(c)) apresenta uma mudança significativa em relação ao anterior. Este é constituído de uma distribuição de B_{hf} , com $B_{\text{hf}}^{\text{máx}}$ próximo ao do

Tabela 4.16 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,25$ e $0,50$ em diferentes velocidades de rotação.

Amostra	Fases →	α -SSP ($R-3c$)	FeAl_2O_4 ($Fd3m$)	
x = 0,25 200 rpm	Parâmetros Rede			
	a, Å	4,761(1)	5,024(1)	
	c, Å V, Å ³	12,988(1) 254,9(1)	13,719(1) 299,9(1)	
Amostra	Fases →	α -Fe ($Im3m$)	κ - Al_2O_3 ($Pna2_1$)	FeAl_2O_4 ($Fd3m$)
x = 0,25 400 rpm	Parâmetros Rede			
	a, Å	2,89(1)	4,878(1)	8,245(1)
	b, Å	8,418(1)
	c, Å V, Å ³ 24,1(1)	8,873(1) 364,4(1) 560,6(1)
Amostra	Fases →	α -SSP ($R-3c$)	FeAl_2O_4 ($Fd3m$)	
x = 0,50 400 rpm	Parâmetros Rede			
	a, Å	4,830(1)	8,030(1)	
	c, Å V, Å ³	13,012(1) 262,9(1) 572,5(1)	
Amostra	Fases →	α -Fe ($Im3m$)	κ - Al_2O_3 ($Pna2_1$)	FeAl_2O_4 ($Fd3m$)
x = 0,50 600 rpm	Parâmetros Rede			
	a, Å	2,94(1)	4,918(1)	8,394(1)
	b, Å	8,466(1)
	c, Å V, Å ³ 25,4(1)	8,903(1) 370,7(1) 591,4(1)

α -Fe, de uma distribuição de ΔE_Q , com parâmetros hiperfinos que podem ser atribuídos à hercinita, e um singleto, que é atribuído ao α -Fe nanoestruturado.

Para $x = 0,50 - 400$ rpm (Figura 4.34(b)), foram obtidos um singlete e uma distribuição de ΔE_Q (Fe^{2+}), revelando novamente a presença do α -Fe nanoestruturado e da hercinita, respectivamente. Como o sexteto da hematita (Figura 4.34(a)) desapareceu, podemos dizer que esta foi totalmente consumida. A formação da hercinita, corroborada pela difração de raios-X (Figura 4.32(c)), tem agora a hematita incluída em uma reação do tipo



na qual o ferro foi totalmente consumido. Por outro lado, esta reação é condicionada a existência de ferro metálico, nanoestruturado ou *bulk*, disponível para a reação. Portanto, entendemos que o aumento da velocidade de rotação aumenta a quantidade de

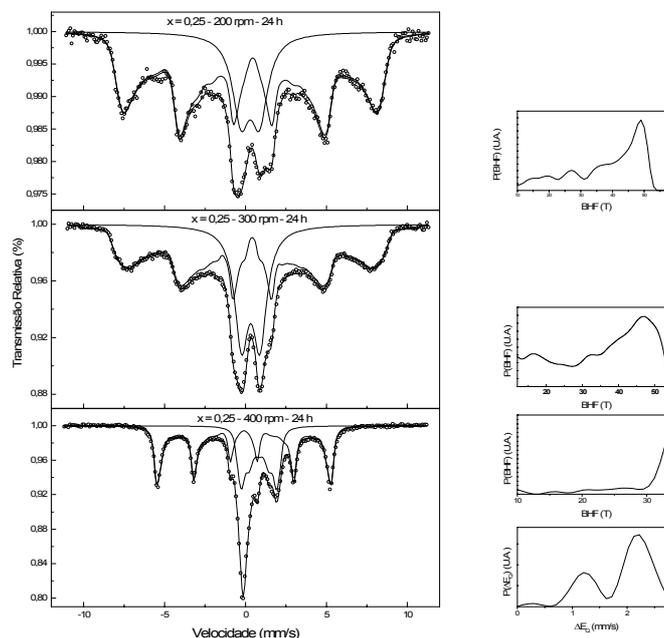


Figura 4.33 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,25$ em $\omega = 200, 300$ e 400 rpm.

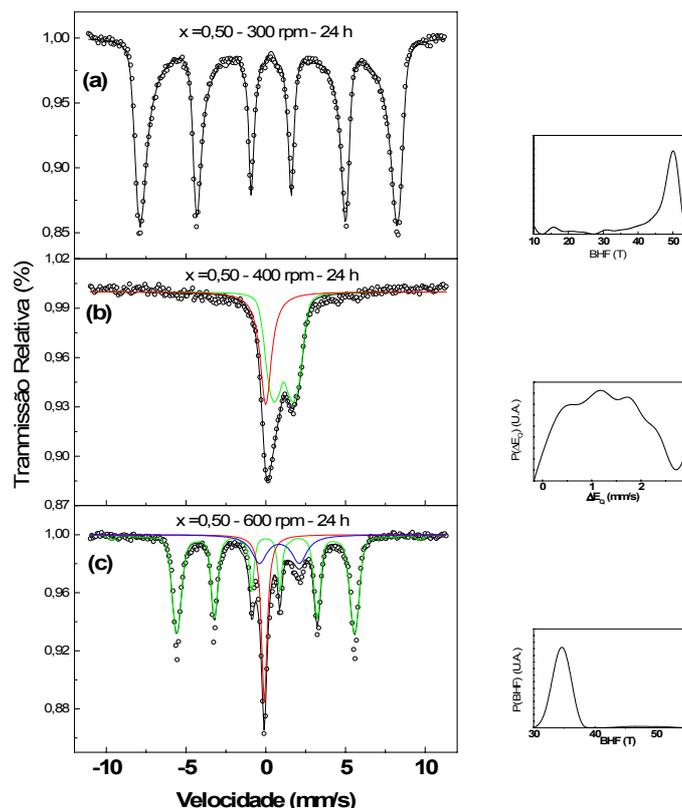


Figura 4.34 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MM com $x = 0,50$ em $\omega = 300, 400$ e 600 rpm.

Tabela 4.17 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras das Figuras 4.33 e 4.34

Amostra	Subspectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de linha ^b (mm/s)
x = 0,25 200 rpm	distribuição - B_{hf}	38,1 ^c	0,37	-0,15	77,4
	dubleto - Fe^{3+}	0,29	1,14	22,6	1,25
x = 0,25 400 rpm	distribuição - B_{hf}	29,5 ^c	0,01	0,0	49,9
	dist. $\Delta E_Q - Fe^{2+}$	0,94	1,66 ^d	30,6
	singleto	0,00	19,5	0,56
x = 0,50 400 rpm	dist. $\Delta E_Q - Fe^{2+}$	1,13	1,29 ^d	65,1
	singleto	0,00	39,9	0,85
x = 0,50 600 rpm	distribuição - B_{hf}	36,0 ^c	0,00	-0,01	62,6
	dubleto - Fe^{2+}	0,85	-2,50	17,5	1,15
	singleto	0,02	19,9	0,43

^a relativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^b A largura de linha utilizada nas distribuições foram fixadas em 0,3 mm/s;

^c Campo magnético hiperfino médio;

^d Desdobramento quadrupolar médio.

contaminação de α -Fe, levando a formação de hercinita.

Em $x = 0,50$ – 600 rpm Figura 4.34c) podemos ver claramente este efeito. O aumento na velocidade de rotação levou a um aumento considerável na quantidade de ferro na amostra, chegando a 82,5 % da área total do espectro.

Os parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes dos espectros mostrados nas Figuras 4.33 e 4.34 estão listados na Tabela 4.17.

Tabela 4.18 – Fases presentes nas amostras moídas no meio metálico em função da velocidade de rotação.

x = 0,25		
200 rpm	350 rpm	400 rpm
α -SSP α -SSR	α -SSP α -SSR	FeAl ₂ O ₄ α -Fe Fe – nanoestruturado κ -Al ₂ O ₃
x = 0,50		
300 rpm	400 rpm	600 rpm
α -SSP α -SSR	α -SSP FeAl ₂ O ₄ Fe – nanoestruturado	FeAl ₂ O ₄ α -Fe Fe – nanoestruturado κ -Al ₂ O ₃

4.2 – Estudos estruturais - Meio de moagem cerâmico

4.2.1 – Estudo em função da concentração de hematita

A Figura 4.35 mostra micrografias obtidas por MEV para a amostra com $x = 0,50$, moída durante 24 h. As imagens mostram partículas aglomeradas em agregados de diferentes tamanhos, que alcançam desde aqueles com 500 nm até alguns menores que 100 nm.

Os padrões obtidos na difração de raios-X (refinados), das amostras com $x = 0,10$, $0,25$ e $x = 0,50$, moídas durante 24 h, são mostrados na Figura 4.36. Para estas três amostras, vemos picos de difração significativamente alargados, referentes a α -SSR e α -SSP, respectivamente, e à fase ortorrômbica FeAlO_3 . Estas fases estão superpostas ao padrão de uma estrutura muito distorcida (amorfa) que foi subtraído nos refinamentos. Através do aumento da concentração inicial de hematita, a reação via moagem

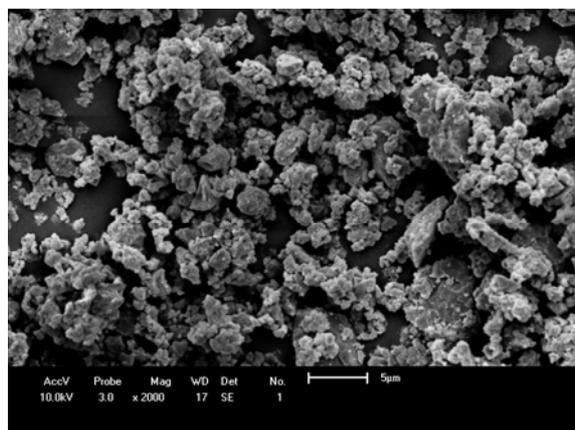


torna-se predominante, entretanto, sem completamente exaurir as fases precursoras. Como no meio de moagem metálico, a dissolução de hematita (alumina) em alumina (hematita) pode ser esperada. Em outras palavras, α -SSR e α -SSP podem estar presentes. Através dos valores obtidos no refinamento (Tabela 4.19), podemos ver que os parâmetros de rede de α -SSR (principalmente c e V) se aproximam daqueles da hematita à medida que x aumenta. Por outro lado, os parâmetros de rede encontrados para α -SSP estão muito próximos daqueles encontrados para a alumina precursora (veja a Tabela 4.3). Para $x = 0,50$ as fases FeAlO_3 , α -SSR e α -SSP representam, respectivamente, 42%, 37% e 21% da fração bem cristalizada da amostra. Os parâmetros de rede obtidos no refinamento para a fase FeAlO_3 são comparáveis aos valores publicados por Bouree *et al.* [27].

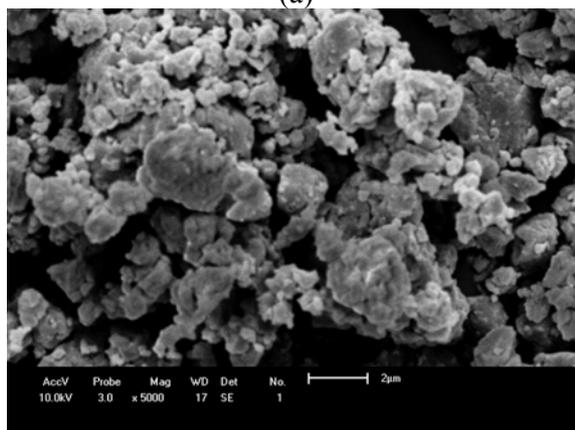
Os espectros Mössbauer das amostras produzidas, medidos em temperatura ambiente, com as respectivas distribuições (histogramas) de campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}) e interações quadrupolares (ΔE_Q) são mostrados na Figura 4.37. Os parâmetros hiperfinos obtidos da análise espectral estão listados na Tabela 4.20.

Os espectros para as amostras com $x \leq 0,25$ (Figuras 4.37(a)-(c)) foram ajustados

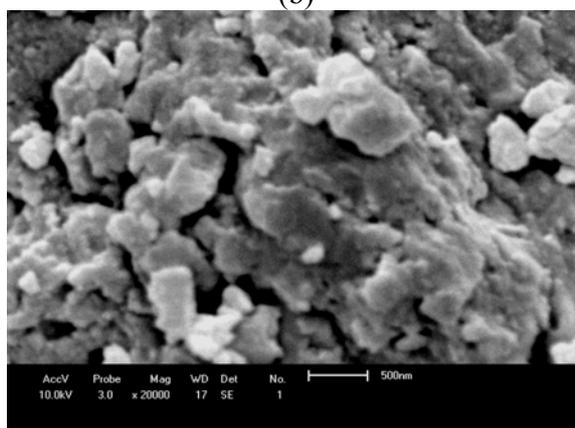
com um único dubleto Fe^{3+} . De acordo com os resultados obtidos na DRX, este dubleto é formado pela superposição dos quatro sítios; chamados de Fe1, Fe2, Al1 e Al2(paramagnéticos em temperatura ambiente), da fase FeAlO_3 , por α -SSR com tamanho



(a)



(b)



(c)

Figura 4.35 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para (a) $x = 0,50 - 2000X$, (b) $x = 0,50 - 5000X$ e (c) $x = 0,50 - 20000X$.

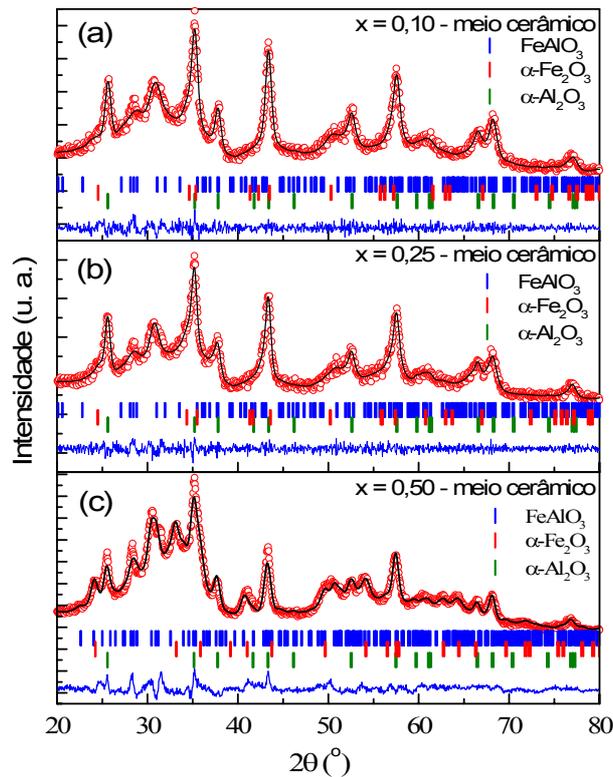


Figura 4.36 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para as amostras moídas no MC com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$.

de partícula muito reduzido (veja a Tabela 4.19) – superparamagnetismo - e por α -SSP, também com tamanho de partícula muito reduzido. Portanto, para se obter uma melhor descrição desta superposição, o espectro da amostra com $x = 0,50$ foi ajustado com uma distribuição de ΔE_Q e, como pode ser visto na inserção da Figura 4.37(d), a distribuição obtida é bem alargada, confirmando a existência de várias contribuições quadrupolares na formação deste espectro. Para as amostras com $x = 0,60$ e $0,75$, além do dubleto Fe^{3+} obtido nas amostras anteriores, uma contribuição magnética, que foi ajustada com uma distribuição de B_{hf} , é observada. Esta contribuição é atribuída a α -SSR com tamanho de partícula acima do tamanho crítico da transição superparamagnética.

Tabela 4.19 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$, moídas no meio cerâmico.

Amostra	Fases →	$\text{FeAlO}_3 (Pna2_1)$	$\alpha\text{-SSR} (R-3c)$	$\alpha\text{-SSP} (R-3c)$
x = 0,10	Parâmetros Rede			
	a, Å	4,935(1)	5,081(1)	4,760(1)
	b, Å	8,829(1)
	c, Å	9,135(1)	12,833(1)	12,970(1)
	V, Å ³	398,1(1)	287,0(1)	254,5(1)
Tamanho médio de partícula	7,3	8,7	16,8	
Amostra	Fases →	$\text{FeAlO}_3 (Pna2_1)$	$\alpha\text{-SSR} (R-3c)$	$\alpha\text{-SSP} (R-3c)$
x = 0,25	Parâmetros Rede			
	a, Å	4,945(1)	5,061(1)	4,760(1)
	b, Å	8,834(1)
	c, Å	9,154(1)	13,016(1)	12,986(1)
	V, Å ³	400,0(1)	288,8(1)	254,8(1)
Tamanho médio de partícula	8,3	6,8	19,8	
Amostra	Fases →	$\text{FeAlO}_3 (Pna2_1)$	$\alpha\text{-SSR} (R-3c)$	$\alpha\text{-SSP} (R-3c)$
x = 0,50	Parâmetros Rede			
	a, Å	4,938(1)	5,044(1)	4,768(1)
	b, Å	8,847(1)
	c, Å	9,302(1)	13,405(1)	12,958(1)
	V, Å ³	406,4(1)	295,4(1)	255,1(1)
Tamanho médio de partícula	4,6	10,1	14,3	

Para se obter mais informações em relação às fases resultantes da moagem no meio cerâmico, a amostra $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,50}$ foi caracterizada via EM em 5 K. O espectro resultante apresentou-se magneticamente desdobrado e o melhor ajuste foi obtido utilizando-se seis sextetos, como mostrado na Figura 4.38(c). Comparando os valores obtidos para os campos hiperfinos com aqueles obtidos no meio metálico, o sexteto com maior B_{hf} é atribuído a $\alpha\text{-SSR}$, o de menor B_{hf} é relacionado a $\alpha\text{-SSP}$, e os outros quatro são relacionados aos sítios de ferro na fase FeAlO_3 . De acordo com o que já foi apresentado

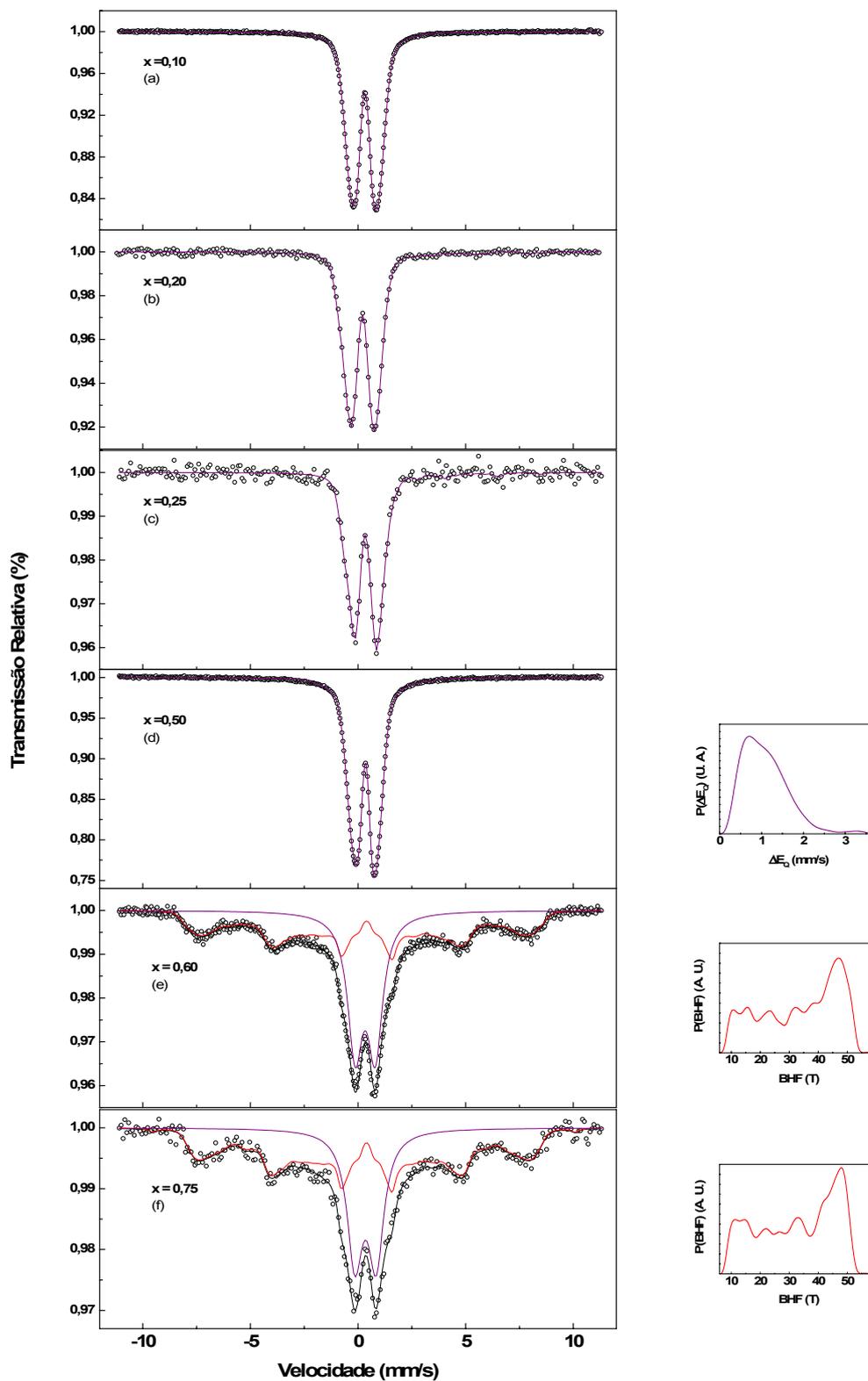


Figura 4.37 – Espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no MC.

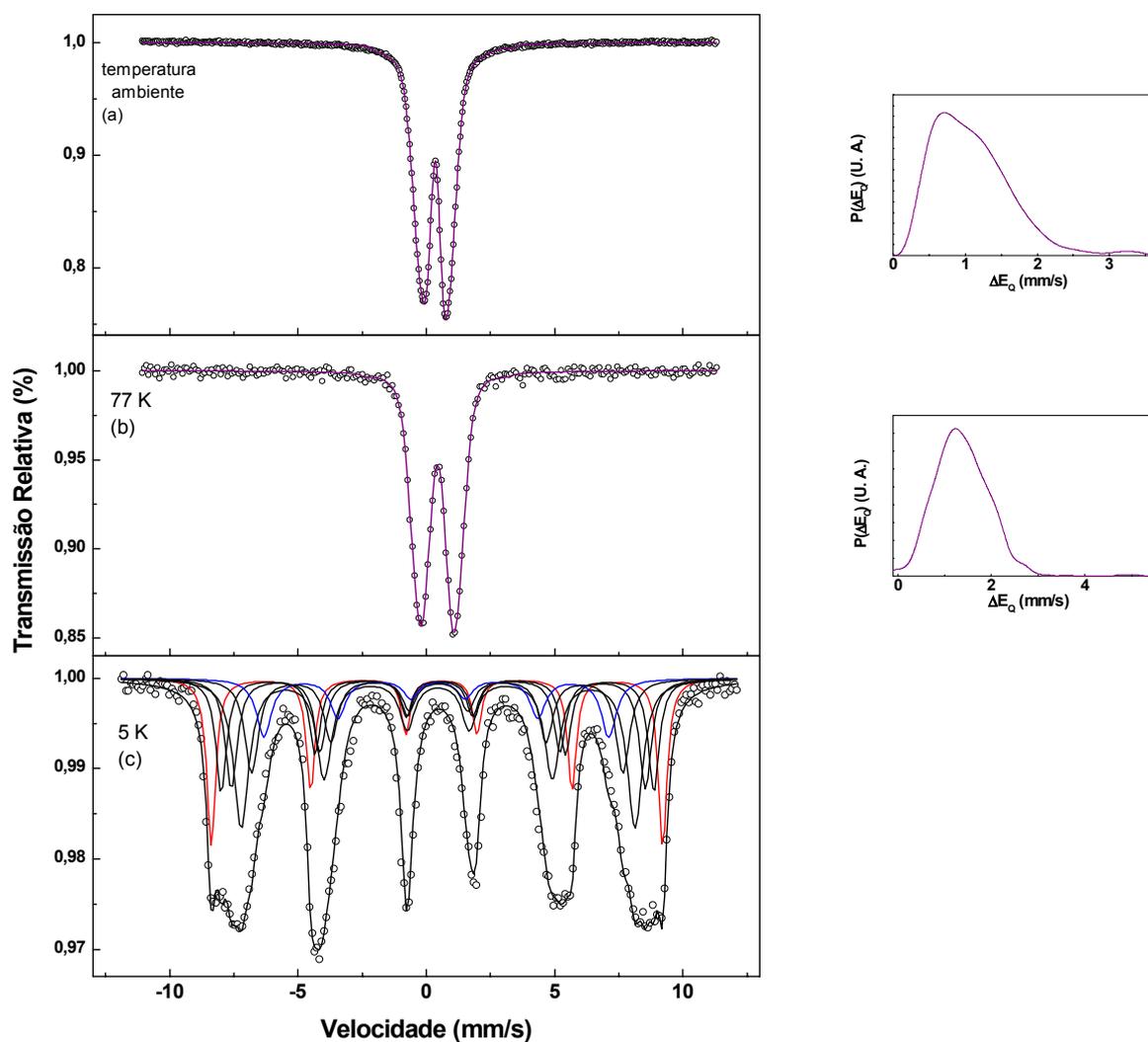


Figura 4.38 – Espectros Mössbauer para a amostra com $x=0,50$ submetida à moagem no MC, medidos em (a) temperatura ambiente, (b) 77 K e (c) 5 K.

na literatura, esta é a primeira caracterização Mössbauer em baixa temperatura da fase FeAlO_3 e, estes resultados, estão de acordo com os resultados encontrados via difração de neutrons, que indicou a existência dos quatro sítios diferentes de ferro neste composto [27]. Portanto este espectro em baixa temperatura sustenta a ocorrência das fases FeAlO_3 , α -SSR e α -SSP.

Tabela 4.20 – Parâmetros hiperfínicos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer para amostras do sistema $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ submetidas à moagem no meio cerâmico.

X	Subspectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de linha ^b (mm/s)
0,10	dubleto - Fe^{3+}	0,31	1,15	100,0	0,67
0,20	dubleto - Fe^{3+}	0,31	1,17	100,0	0,67
0,25	dubleto - Fe^{3+}	0,33	1,14	100,0	0,67
0,50	distri. $\Delta E_Q - \text{Fe}^{3+}$	0,33	1,12 ^d	100,0
x = 0,50 (77 K)	distri. $\Delta E_Q - \text{Fe}^{3+}$	0,45	1,39 ^d	100,0
x = 0,50 (5 K)	Sexteto 1	54,6	0,50	-0,17	17,5	0,41
	Sexteto 2	52,3	0,49	-0,11	14,8	0,51
	Sexteto 3	50,1	0,50	-0,06	15,6	0,56
	Sexteto 4	47,6	0,46	-0,01	26,6	0,71
	Sexteto 5	44,9	0,45	-0,05	15,1	0,64
	Sexteto 6	41,7	0,42	-0,06	10,4	0,70
0,60	distribuição de B_{hf} dubleto - Fe^{3+}	35,9 ^c	0,37 0,30	-0,11 0,96	48,9 51,1 0,91
0,75	distribuição de B_{hf} dubleto - Fe^{3+}	39,6 ^c	0,35 0,30	-0,09 1,05	53,2 46,8 0,95

^arelativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^ba largura de linha utilizada nas distribuições foi fixada em 0,3 mm/s;

^ccampo magnético hiperfino médio;

^ddesdobramento quadrupolar médio.

Tabela 4.21 – Fases presentes nas amostras em função da concentração de hematita, x, no meio cerâmico.

x = 0,10	x = 0,20	x = 0,25
α -SSP α -SSR FeAlO_3	α -SSP α -SSR FeAlO_3	α -SSP α -SSR FeAlO_3
x = 0,50	x = 0,60	x = 0,75
α -SSP α -SSR FeAlO_3	α -SSP α -SSR FeAlO_3	α -SSP α -SSR FeAlO_3

4.2.2 – Tratamentos térmicos

Micrografias (MEV) obtidas para $x = 0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio são mostradas na Figura 4.39. Podemos observar que os aglomerados mostrados na Figura 4.35 coalescem causando um aumento no tamanho de partícula.

Os padrões de DRX para a amostra com $x = 0,10$, tratada em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera de argônio e oxigênio, estão dispostos na Figura 4.40. Na amostra tratada em atmosfera de argônio, podemos observar, além das fases SSR e SSP, outras três fases distintas: FeAlO_3 , Fe_3O_4 ortorrômbica e $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para a atmosfera de oxigênio observamos as mesmas fases.

A Figura 4.41 mostra os padrões de DRX para as amostras com $x = 0,25$, tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de argônio e oxigênio. A amostra tratada em argônio apresenta quatro fases distintas: SSR, SSP, FeAlO_3 e a fase Fe_3O_4 ortorrômbica. Na amostra tratada em oxigênio, além das fases identificadas na atmosfera de argônio, também foi identificada a fase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas para as amostras com $x = 0,50$, tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosferas de argônio e oxigênio, estão dispostos na Figura 4.42. As fases presentes na amostra com $x = 0,50$, tratada tanto na atmosfera de argônio como na atmosfera de oxigênio, são as mesmas identificadas na amostra anterior ($x = 0,25$).

Os espectros Mössbauer para as amostras tratadas em $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosferas de argônio e oxigênio, são mostrados nas Figuras 4.43 e 4.44. Comparando estes espectros com aqueles da Figura 4.37, vemos que praticamente não ocorreram mudanças (veja os parâmetros hiperfinos na Tabela 4.23), ou seja, todas as amostras continuam apresentando o padrão paramagnético de íons Fe^{3+} .

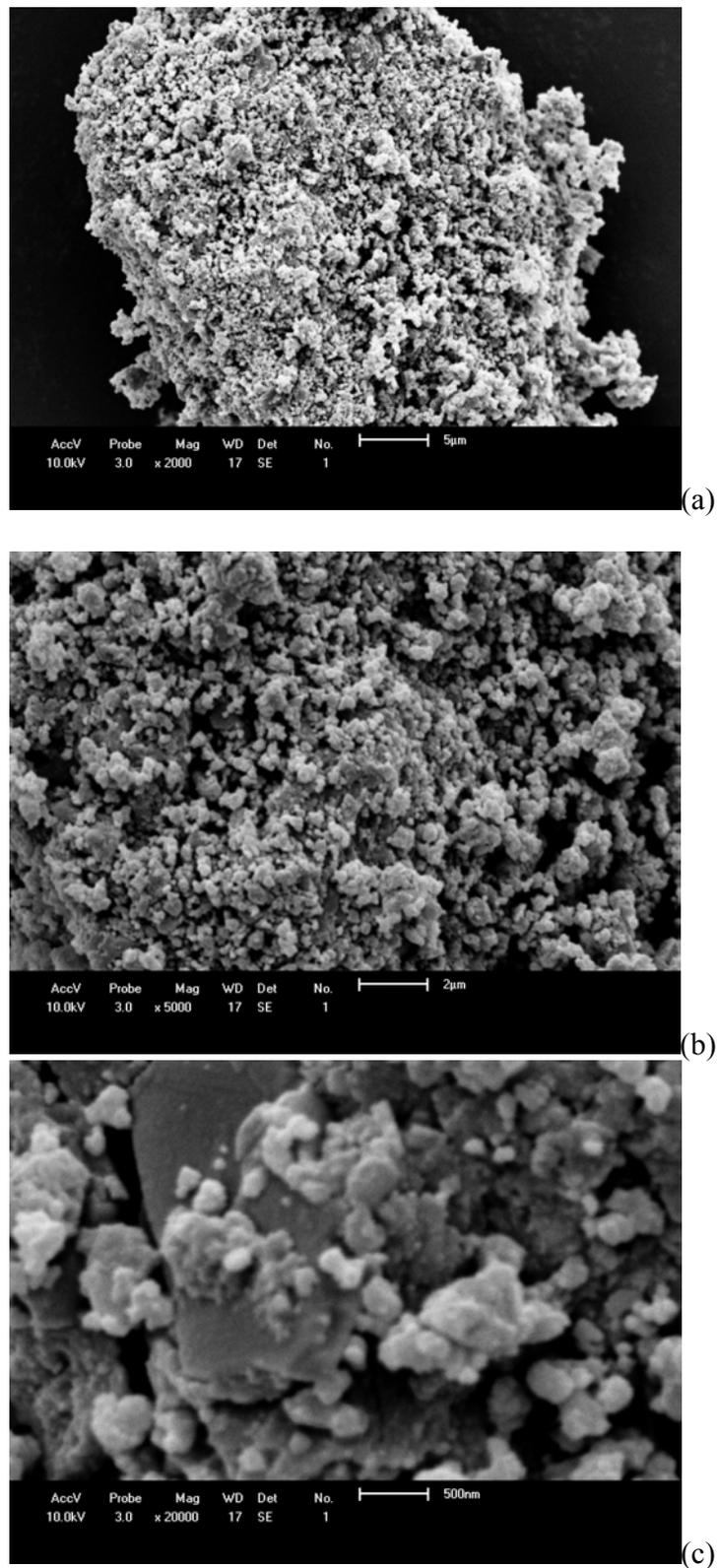


Figura 4.39 – Micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura para as amostras com $x = 0,50$ tratadas em $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de argônio ((a) 2000X, (b) 5000X) e (c) 20000X).

A Figura 4.45 mostra os espectros Mössbauer para as amostras com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$, tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de argônio. O espectro para $x = 0,10$ foi ajustado com uma distribuição de B_{hf} , que apresentou um deslocamento isomérico intermediário

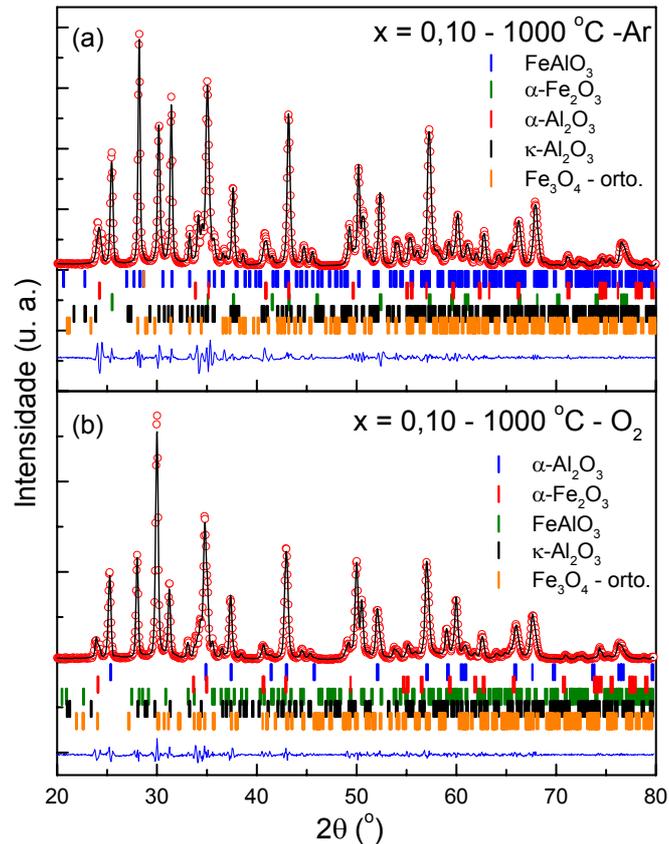


Figura 4.40 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,10$, tratada em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosferas de argônio e de oxigênio.

entre íons Fe^{3+} e Fe^{2+} , e uma distribuição de ΔE_{Q} com δ característico de íons Fe^{3+} . A distribuição de B_{hf} é associada a SSR e a magnetita ortorrômbica encontradas no refinamento das medidas de DRX (Figura 4.40), e a distribuição de ΔE_{Q} é associada a SSP. A amostra com $x = 0,25$ apresenta, além de uma distribuição de B_{hf} , idêntica à amostra anterior, um sexteto com parâmetros hiperfinos próximos àqueles da hematita e dois dubletos (um Fe^{3+} e outro Fe^{2+}). Portanto, podemos identificar uma solução sólida rica em ferro (sexteto), uma solução sólida pobre em ferro (dublete Fe^{3+}) e duas fases espinélio – a

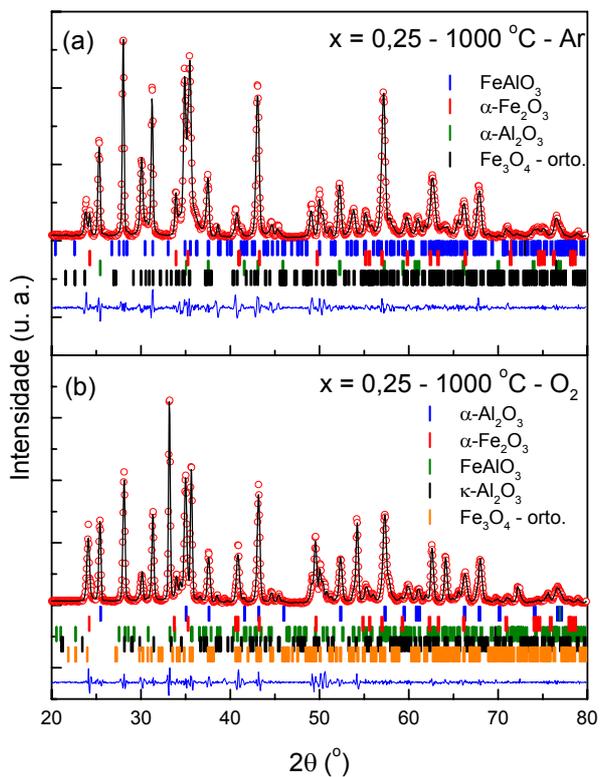


Figura 4.41 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,25$, tratada em 1000 °C em atmosferas de argônio e de oxigênio.

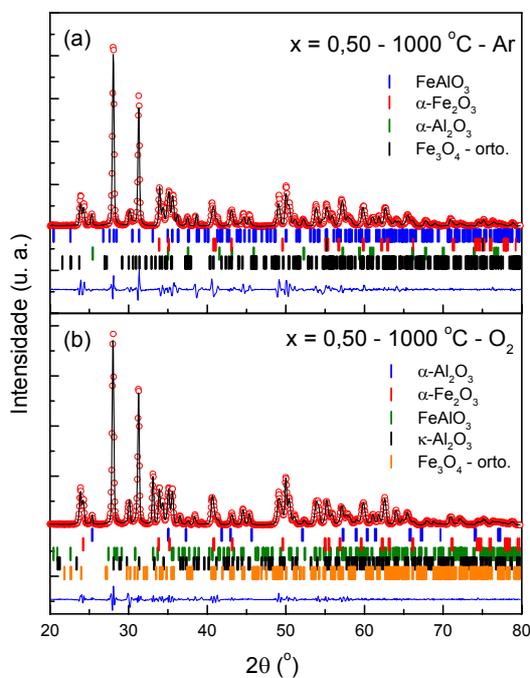


Figura 4.42 – Padrões de difração de raios-X, refinados pelo método de Rietveld, para a amostra com $x = 0,50$, tratada em 1000 °C em atmosferas de argônio e de oxigênio.

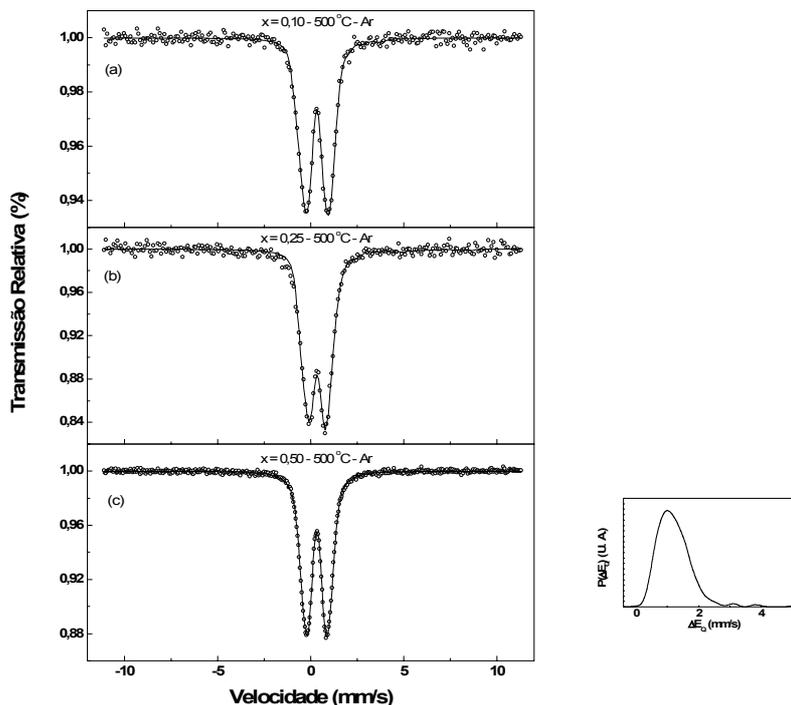


Figura 4.43 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em 500 °C numa atmosfera de argônio.

distribuição de B_{hf} (magnetita ortorrômbica) e o dupletto Fe^{2+} (hercinita). A amostra com $x = 0,50$ apresenta os mesmos padrões da amostra anterior adicionados de um singletto relacionado ao α -Fe nanoestruturado.

Os espectros Mössbauer para as amostras com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em uma atmosfera de oxigênio, numa temperatura de 1000 °C , são mostrados na Figura 4.46. Estes espectros, predominantemente, são compostos por um sexteto (SSR), por um dupletto Fe^{3+} (SSP) e por traços de α -Fe nanoestruturado.

Tabela 4.22 – Resultados obtidos nos refinamentos dos padrões de difração de raios-X para as amostras moídas no MC tratadas termicamente.

Amostra		Fases →	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAlO ₃ (<i>Pna2₁</i>)	Fe ₃ O ₄ (<i>Pmca</i>)	κ -Al ₂ O ₃ (<i>Pna2₁</i>)
x = 0,10 1000 °C Argônio	Parâmetros Rede	a, Å	5,098(1)	4,777(1)	4,909(1)	6,099(1)	4,823(1)
		b, Å	8,955(1)	5,923(1)	8,461(1)
		c, Å	13,243(1)	13,044(1)	9,279(1)	15,582(1)	9,088(1)
		V, Å ³	298,1(1)	257,8(1)	407,9(1)	563,3(1)	370,9(1)
Amostra		Fases →	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAlO ₃ (<i>Pna2₁</i>)	Fe ₃ O ₄ (<i>Pmca</i>)	κ -Al ₂ O ₃ (<i>Pna2₁</i>)
x = 0,10 1000 °C Oxigênio	Parâmetros Rede	a, Å	5,132(1)	4,807(1)	5,048(1)	5,945(1)	4,810(1)
		b, Å	8,486(1)	5,925(1)	8,462(1)
		c, Å	13,308(1)	13,079(1)	9,247(1)	15,758(1)	9,107(1)
		V, Å ³	303,6(1)	261,8(1)	396,2(1)	555,1(1)	370,7(1)
Amostra		Fases →	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAlO ₃ (<i>Pna2₁</i>)	Fe ₃ O ₄ (<i>Pmca</i>)	
x = 0,25 1000 °C Argônio	Parâmetros Rede	a, Å	5,093(1)	4,793(1)	4,964(1)		6,126(1)
		b, Å	9,006(1)		5,958(1)
		c, Å	13,208(1)	13,040(1)	9,931(1)		15,716(1)
		V, Å ³	296,7(1)	259,5(1)	416,5(1)		573,7(1)
Amostra		Fases →	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAlO ₃ (<i>Pna2₁</i>)	Fe ₃ O ₄ (<i>Pmca</i>)	κ -Al ₂ O ₃ (<i>Pna2₁</i>)
x = 0,25 1000 °C Oxigênio	Parâmetros Rede	a, Å	5,090(1)	4,783(1)	5,036(1)	5,991(1)	4,814(1)
		b, Å	8,455(1)	5,917(1)	8,430(1)
		c, Å	13,337(1)	13,029(1)	9,271(1)	15,691(1)	9,07705(1)
		V, Å ³	299,2(1)	258,1(1)	394,8(1)	556,3(1)	368,4(1)
Amostra		Fases →	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAlO ₃ (<i>Pna2₁</i>)	Fe ₃ O ₄ (<i>Pmca</i>)	
x = 0,50 1000 °C Argônio	Parâmetros Rede	a, Å	5,115(1)	4,791(1)	4,955(1)		6,123(1)
		b, Å	8,999(1)		5,955(1)
		c, Å	13,194(1)	13,045(1)	9,312(1)		15,705(1)
		V, Å ³	299,0(1)	259,3(1)	415,3(1)		572,7(1)

Tabela 4.22 – Continuação.

Amostra		Fases →	α -SSR (<i>R-3c</i>)	α -SSP (<i>R-3c</i>)	FeAlO ₃ (<i>Pna2₁</i>)	Fe ₃ O ₄ (<i>Pmca</i>)	κ -Al ₂ O ₃ (<i>Pna2₁</i>)
x = 0,50 1000 °C Oxigênio	Parâmetros Rede	a, Å	5,101(1)	4,824(1)	5,057(1)	5,999(1)	4,816(1)
		b, Å	8,491(1)	5,920(1)	8,461(1)
		c, Å	13,261(1)	12,958(1)	9,261(1)	15,717(1)	9,098(1)
		V, Å ³	298,9(1)	261,1(1)	397,7(1)	558,3(1)	370,8(1)

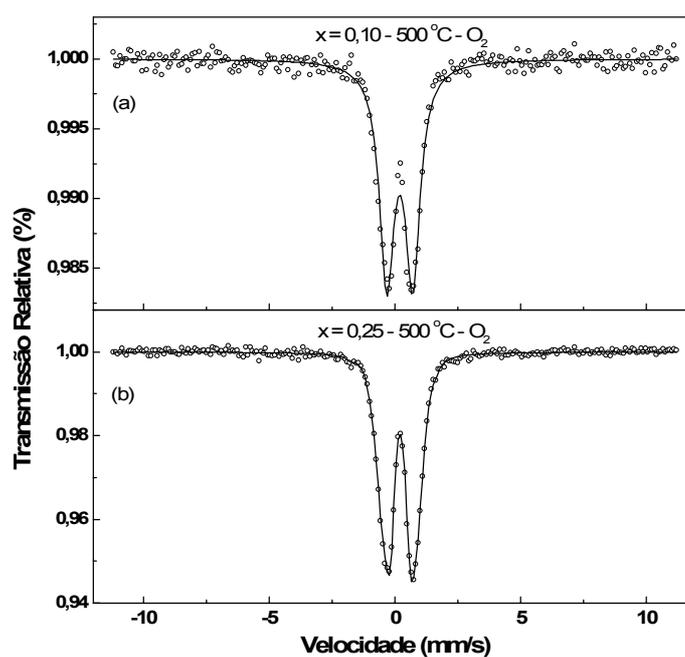


Figura 4.44 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com x = 0,10 e 0,25 tratadas em 500 °C numa atmosfera de oxigênio.

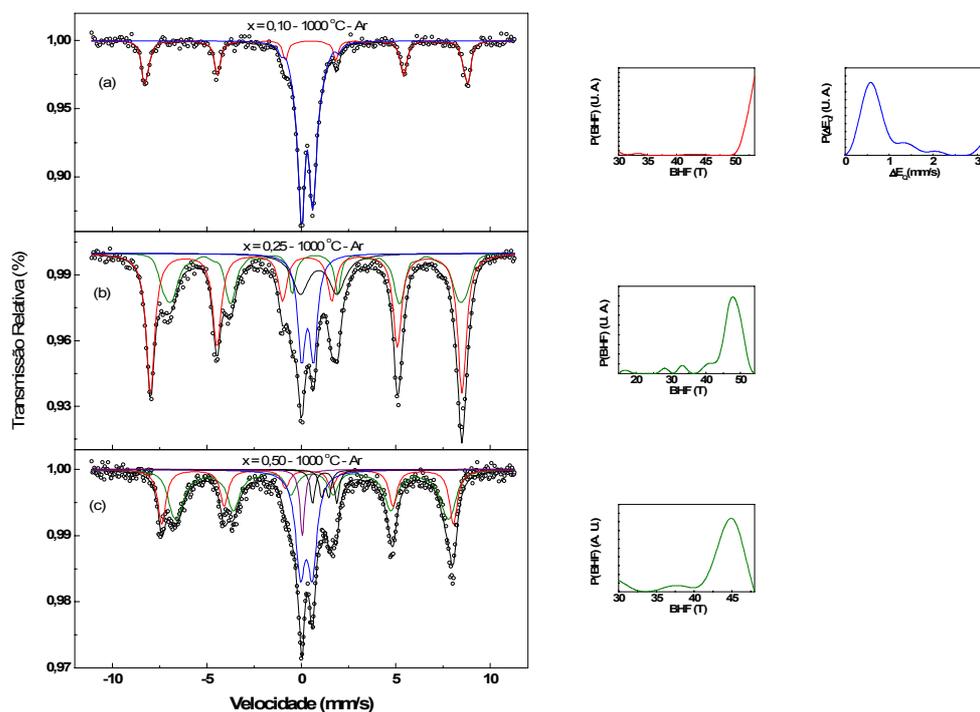


Figura 4.45 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de argônio.

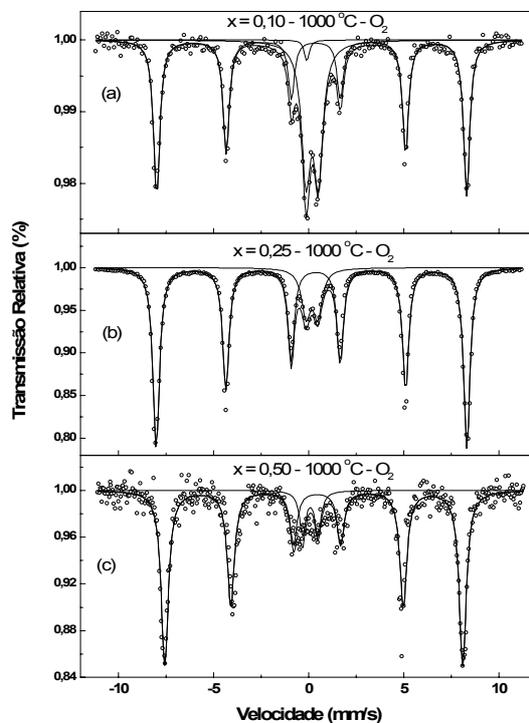


Figura 4.46 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas em $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ numa atmosfera de oxigênio.

Tabela 4.23 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras moídas no MC com $x = 0,10, 0,25$ e $0,50$ tratadas termicamente.

Amostra	Subespectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) (\pm 0,02)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de linha ^b (mm/s)
x = 0,10 500 °C – O ₂	dubleto - Fe ³⁺	0,30	1,03	100,0	0,70
x = 0,10 1000 °C – O ₂	sexteto	50,5	0,37	-0,21	61,8	0,39
	dubleto - Fe ³⁺	0,29	0,60	36,6	0,58
	singleto	0,00	1,6	0,42
x = 0,10 500 °C – Ar	dubleto - Fe ³⁺	0,33	1,25	100,0	0,75
x = 0,10 1000 °C – Ar	distribuição de B_{hf}	50,2 ^c	0,60	0,00	67,2
	distri. $\Delta E_Q - Fe^{3+}$	0,30	0,65 ^d	32,8
x = 0,25 500 °C – O ₂	dubleto - Fe ³⁺	0,31	1,11	100,0	0,64
x = 0,25 1000 °C – O ₂	sexteto	50,6	0,36	-0,21	86,0	0,40
	dubleto - Fe ³⁺	0,27	0,61	13,9	0,56
	singleto	0,00	0,1	0,40
x = 0,25 500 °C – Ar	dubleto - Fe ³⁺	0,34	0,97	100,0	0,80
x = 0,25 1000 °C – Ar	distribuição de B_{hf}	45,7 ^c	0,73	0,01	27,4
	sexteto	51,1	0,29	-0,05	45,6	0,54
	dubleto Fe ²⁺	0,92	1,94	12,2	1,04
	dubleto Fe ³⁺	0,33	0,64	14,8	0,49
x = 0,50 1000 °C – O ₂	sexteto	48,6	0,35	-0,17	90,0	0,45
	dubleto	0,11	0,80	10,0	0,40
x = 0,50 500 °C – Ar	distri. $\Delta E_Q - Fe^{3+}$	0,33	1,23 ^d	100,0
x = 0,50 1000 °C – Ar	distribuição de B_{hf}	43,2 ^c	0,57	0,00	40,0
	sexteto	47,8	0,36	-0,05	23,8	0,51
	dubleto 1 – Fe ²⁺	1,27	0,39	3,2	0,30
	dubleto 2 – Fe ²⁺	1,24	1,28	4,3	0,30
	dubleto – Fe ³⁺	0,37	0,63	24,3	0,60
	singleto	0,05	4,2	0,30

^arelativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;^bA largura de linha utilizada nas distribuições foram fixadas em 0,3 mm/s;^cCampo magnético hiperfino médio;^dDesdobramento quadrupolar médio.

Tabela 4.24 – Fases obtidas no tratamento térmico das amostras no meio cerâmico.

x = 0,10			
500 °C - Ar	500 °C – O₂	1000 °C - Ar	1000 °C – O₂
α -SSP α -SSR FeAlO ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃ Fe ₃ O ₄ κ -Al ₂ O ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃ Fe ₃ O ₄ κ -Al ₂ O ₃
x = 0,25			
500 °C - Ar	500 °C – O₂	1000 °C - Ar	1000 °C – O₂
α -SSP α -SSR FeAlO ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃ FeAl ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄ κ -Al ₂ O ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃ Fe ₃ O ₄ κ -Al ₂ O ₃
x = 0,50			
500 °C - Ar	500 °C – O₂	1000 °C - Ar	1000 °C – O₂
α -SSP α -SSR FeAlO ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃	α -SSP α -SSR FeAlO ₃ FeAl ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄	α -SSP α -SSR FeAlO ₃ Fe ₃ O ₄ κ -Al ₂ O ₃

4.2.3 – Estudo em função da Energia (velocidade de rotação)

Os espectros Mössbauer para as amostras com $x = 0,50$, moídas em diferentes velocidades de rotação (ω), são apresentados na Figura 4.47. Para $\omega = 100$ rpm (Figura 4.47(a)), a única fase que contém ferro presente na amostra é a hematita, como é mostrado pelo sexteto magnético bem definido e pelos seus parâmetros hiperfinos (Tabela 4.25).

Portanto, não é verificada a mistura entre os precursores, nem uma redução significativa no tamanho de partícula, nesta velocidade de rotação relativamente baixa. Isto evidencia um limite inferior de ω para a reação em tempos de moagem determinados.

Dobrando ω inicial, diferentemente, obtém-se uma clara transformação de fases no pó moído. Uma distribuição de campo magnético hiperfino pode ser vista neste espectro (Figura 4.47(b)), superposta a uma dubleto Fe^{3+} . Isto certamente significa a ocorrência de um óxido de ferro com substituição de alumínio (i.e., α -SSR) concorrentemente formado com a fase paramagnética formada por óxido de alumínio substituído com ferro (i.e., α -

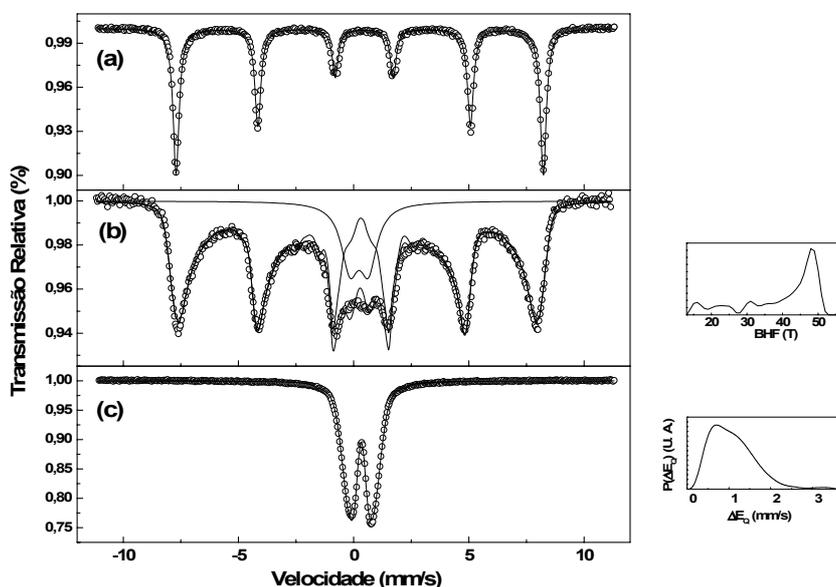


Figura 4.47 – Espectros Mössbauer para as amostras moídas no MC com $x = 0,50$ em $\omega = 100, 200$ e 300 rpm.

SSP), ambas com redução no tamanho de partícula. Aumentando ω até 300 rpm, uma transformação radical ocorre no espectro que, agora, não mostra nenhum componente magnético (Figura 4.47(c)).

Tabela 4.25 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em temperatura ambiente, para amostras com $x = 0,50$ submetidas à diferentes velocidades de rotação.

Amostra	Subespectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) (\pm 0,02)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de linha ^b (mm/s)
$x = 0,50$ $\omega = 100$ rpm	Sexteto	49,4	0,36	-0,19	100,0	0,31
$x = 0,50$ $\omega = 200$ rpm	distribuição de B_{hf} dubleto - Fe^{3+}	38,6 ^c	0,35 0,35	-0,14 0,80	85,7 14,3 0,90

^arelativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente;

^bA largura de linha utilizada nas distribuições foram fixadas em 0,3 mm/s;

^cCampo magnético hiperfino médio;

Tabela 4.26 – Fases presentes nas amostras em função da velocidade de rotação no meio cerâmico.

$x = 0,50$		
100 rpm	200 rpm	300 rpm
α - Fe_2O_3	α -SSP α -SSR $FeAlO_3$	α -SSP α -SSR $FeAlO_3$

4.3 – Estudos Magnéticos

Para conhecermos o comportamento magnético das soluções sólidas rica em ferro e pobre em ferro, escolhemos a amostra $(Fe_2O_3)_{0,25}(Al_2O_3)_{0,75}$ moída por 24 h no meio de moagem metálico. Escolhemos esta amostra por ela ser constituída apenas das soluções sólidas rica e pobre em ferro. Para isto ela foi caracterizada via espectroscopia Mössbauer em um intervalo de baixas temperaturas. Os espectros medidos em 220 K e 6 K são mostrados na Figura 4.48. O espectro obtido em 220 K foi ajustado adicionando-se um sexteto discreto àquelas componentes usadas no ajuste do espectro de temperatura

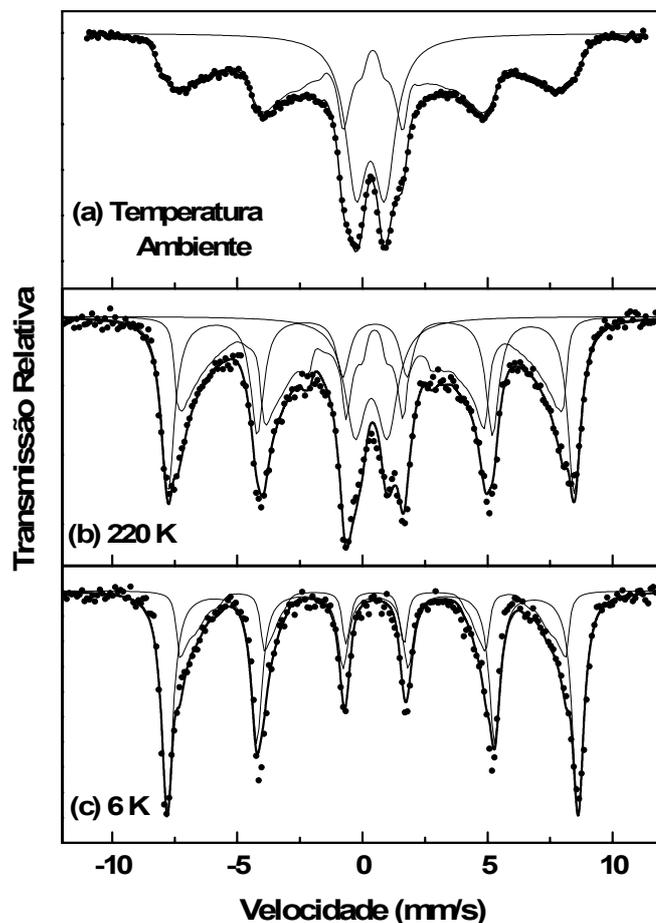


Figura 4.48 – Espectros Mössbauer obtidos para a amostra $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,25}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,75}$, moída por 24 h no meio de moagem metálico, em (a) temperatura ambiente, (b) 220 K e (c) 6 K.

ambiente. Esta contribuição vem das partículas maiores e/ou mais ricas em ferro da solução sólida $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta}\text{WAl}_{\Delta}\text{)}_2\text{O}_3$, que alcançou a saturação em termos da magnetização espontânea. Podemos também observar que a área do dubleto decresce em relação ao espectro de temperatura ambiente, indicando um desdobramento magnético progressivo da componente $\alpha\text{-(Fe}_{\Delta}\text{yAl}_{1-\Delta}\text{)}_2\text{O}_3$ conforme a temperatura decresce.

O espectro experimental medido em 6 K possui um padrão magnético moderadamente alargado, indicando que o dubleto paramagnético Fe^{3+} (temperatura ambiente) foi levado completamente a um estado magneticamente ordenado nesta

temperatura. O espectro obtido foi satisfatoriamente ajustado com um sexteto discreto e uma distribuição de B_{hf} . O subespectro discreto é, novamente, atribuído à fase α - $(Fe_{1-\Delta W}Al_{\Delta W})_2O_3$, que agora mostra um padrão mais definido (i.e., menor largura de linha) e um campo magnético hiperfino ainda maior. Isto é uma consequência do decréscimo no tempo de relaxação que, em 6 K, é definitivamente maior que o tempo de escala para as medidas Mössbauer. Em outras palavras, a temperatura de bloqueio para o experimento Mössbauer da fase α - $(Fe_{1-\Delta W}Al_{\Delta W})_2O_3$ moída está acima de 6 K. Os parâmetros hiperfinos para este subespectro estão muito próximos daqueles publicados por Randrianantoandro *et al.* [9], para uma amostra de hematita, também moída. É interessante notar que a razão de áreas encontrada em 6 K para os dois componentes magnéticos é muito próxima da razão encontrada em temperatura ambiente, entre os componentes magnético e não-

Tabela 4.27 – Parâmetros hiperfinos obtidos no ajuste dos espectros Mössbauer, medidos em 220 K e 6 K, para a amostra $(Fe_2O_3)_{0,25}(Al_2O_3)_{0,75}$, moída por 24 h no meio de moagem metálico.

amostra	Subespectros	B_{hf} (T)	δ^a (mm/s) ($\pm 0,02$)	ΔE_Q (mm/s) (\pm 0,02)	Área (%) ($\pm 0,1$)	Largura de linha (mm/s)
x = 0,25 220 K	distribuição de B_{hf}	36.4	0.40	-0.15	47.6
	sexteto	50.3	0.42	-0.15	34.9	0.62
	dubleto - Fe^{3+}	0.37	1.29	17.5	1.00
x = 0,25 6 K	distribuição de B_{hf}	44.8	0.46	-0.07	30.7
	sexteto	50.9	0.47	-0.11	69.3	0.52

^arelativo a uma lâmina de α -Fe em temperatura ambiente.

magnético. Isto verifica a distribuição de composições bi-modal, como apresentado anteriormente em partículas moídas que contém ferro, ou seja, como representado pelas fases α - $(Fe_{\Delta y}Al_{1-\Delta y})_2O_3$ (componente com o menor campo / distribuição de B_{hf} em 6 K) e α - $(Fe_{1-\Delta W}Al_{\Delta W})_2O_3$ (componente com o maior campo / campo discreto em 6 K).

Outra questão relacionada à natureza do ordenamento magnético da solução sólida α - $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{W}}\text{Al}_{\Delta\text{W}})\text{O}_3$ é se ela possui um ordenamento antiferromagnético ou ferromagnético fraco. A hematita *bulk* sofre uma transição de Morin em aproximadamente 260 K [12]. Por outro lado, através da redução do tamanho de partícula ou da introdução de alumínio substitucional na hematita *bulk*, T_M decresce, podendo até ser suprimida [42]. Dados Mössbauer, particularmente o sinal de ΔE_Q , foram correlacionados com o tipo da ordem magnética em um sistema do tipo α - $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ por de Grave *et al.* [42], com um ΔE_Q negativo implicando em uma ordem FMF. Consistentemente com esta interpretação, nossos dados Mössbauer indicam uma ordem FMF para a solução sólida rica em ferro, visto que ΔE_Q é sempre negativo desde $x = 0,15$ até $x = 0,50$, moídos por 24 h no meio metálico, em temperatura ambiente e em baixas temperaturas.

As curvas de magnetização *versus* campo magnético, $M(H)$, para amostras com $x \geq 0,12$ moídas por 24 h no meio metálico, são mostradas na Figura 4.49. Como pode ser visto (inserção), ao lado de um caráter geral SPM, uma pequena histerese é revelada em todas as composições. Para cada x , podemos observar que as curvas de magnetização começam a crescer rapidamente com o campo magnético em baixos níveis de campo. Com o aumento da intensidade de campo até ~ 2 kOe, uma curvatura aparece em todas as curvas de magnetização, seguido por um crescimento praticamente linear, sem saturação em altos

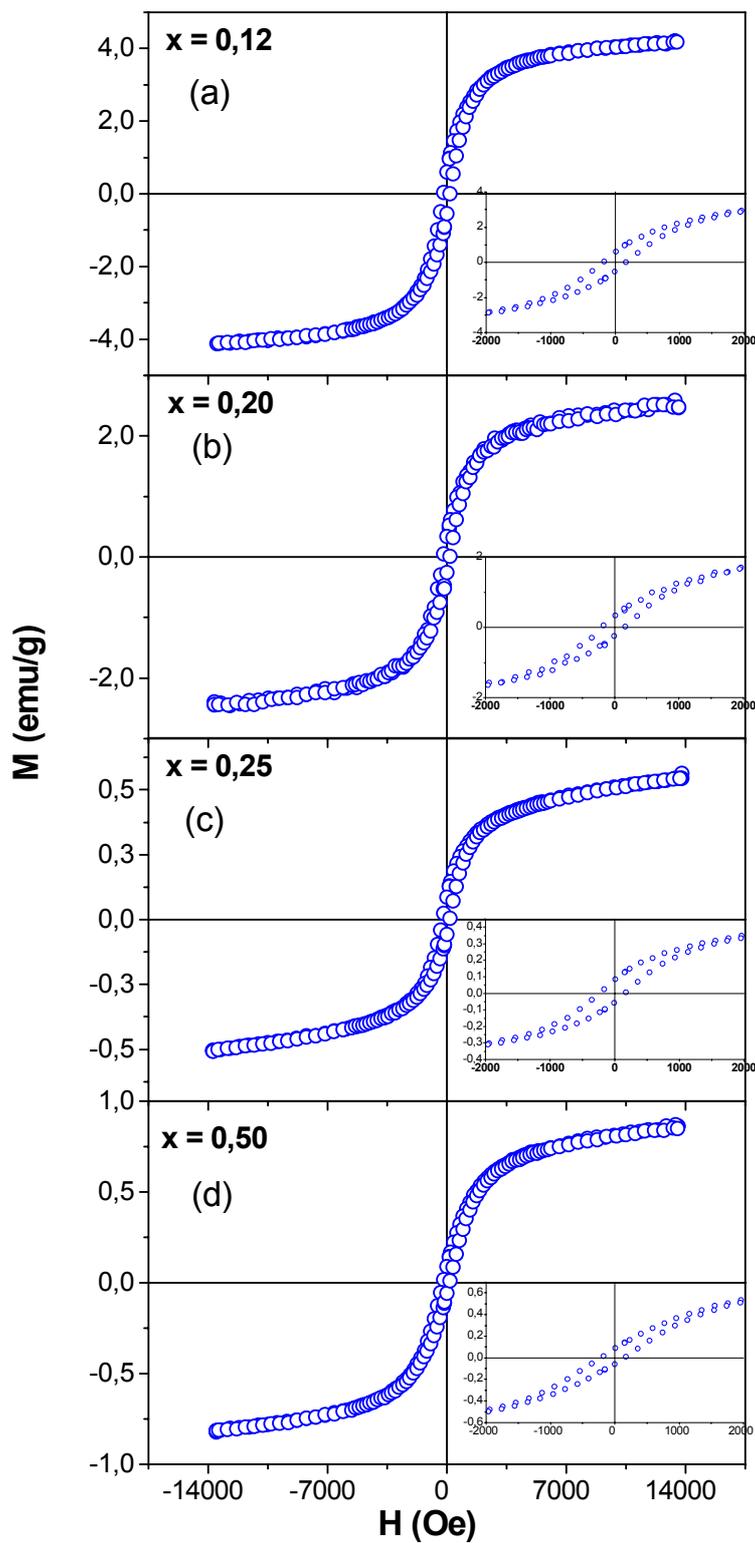


Figura 4.49 – Curvas de magnetização *versus* campo magnético, $M(H)$, para amostras moídas por 24 h no meio metálico.

níveis de campos. A contribuição que gera a histerese pode ser parcialmente atribuída a fase α - $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{W}}\text{Al}_{\Delta\text{W}})_2\text{O}_3$, previamente identificada na caracterização Mössbauer como uma fase magneticamente ordenada em temperatura ambiente. Por outro lado, o componente SPM pode ser atribuído às partículas muito finas da fase α - $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{W}}\text{Al}_{\Delta\text{W}})_2\text{O}_3$, para as quais o tempo de relaxação é menor que o tempo de medida da técnica de magnetização (~ 100 s) [65]. Sendo paramagnético em temperatura ambiente, a fase α - $(\text{Fe}_{\Delta\text{Y}}\text{Al}_{1-\Delta\text{Y}})_2\text{O}_3$ compõe a curva de magnetização com uma pequena contribuição, $M_{\text{P}}(H)$, que varia linearmente com H . Também observamos que $M(H)$ decresce rapidamente com a concentração e cresce para $x > 0,25$, para um H fixo. A diminuição inicial é uma consequência da redução progressiva da fração de α -Fe incorporado à amostra pela abrasão do vaso de moagem e das bolas. O subsequente crescimento é creditado ao aumento da quantidade relativa de α - $(\text{Fe}_{1-\Delta\text{W}}\text{Al}_{\Delta\text{W}})_2\text{O}_3$, como revelado pela espectroscopia Mössbauer.

A Figura 4.50 mostra as curvas $M(H)$, medidas em temperatura ambiente, para amostras com $x = 0,10$, $0,20$ e $0,50$, moídas por 24 h no meio cerâmico. Como no meio metálico, para $x = 0,10$ e $0,20$, ao lado de um caráter geral SPM é observada uma pequena histerese, possivelmente resultante do desarranjo de *spins* na superfície de partículas antiferromagnéticas finas. Novamente, as curvas de magnetização começam a crescer rapidamente com o campo magnético em baixos níveis de campo seguido por um crescimento praticamente linear, sem saturação em altos níveis de campos. Para $x = 0,50$ vemos apenas um padrão paramagnético revelando que, neste caso, a contribuição histerética é muito menor que aquela proveniente da fração puramente antiferromagnética.

Como já foi visto anteriormente, a amostra com $x = 0,50$, moída no meio cerâmico, apresenta um padrão paramagnético em temperatura ambiente e o espectro obtido em 5 K

(Figura 4.38(c)) é magneticamente desdobrado e o melhor ajuste usou seis sextetos que foram designados como sendo a fase FeAlO_3 (quatro sítios; Fe1, Fe2, Al1 e Al2) e as soluções sólidas $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta\text{W}}\text{Al}_{\Delta\text{W}})_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-(Fe}_{\Delta\text{Y}}\text{Al}_{1-\Delta\text{Y}})_2\text{O}_3$.

A Figura 4.51 mostra a susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura e do campo aplicado para a amostra com $x = 0,50$, moída no meio cerâmico. Nota-se, como

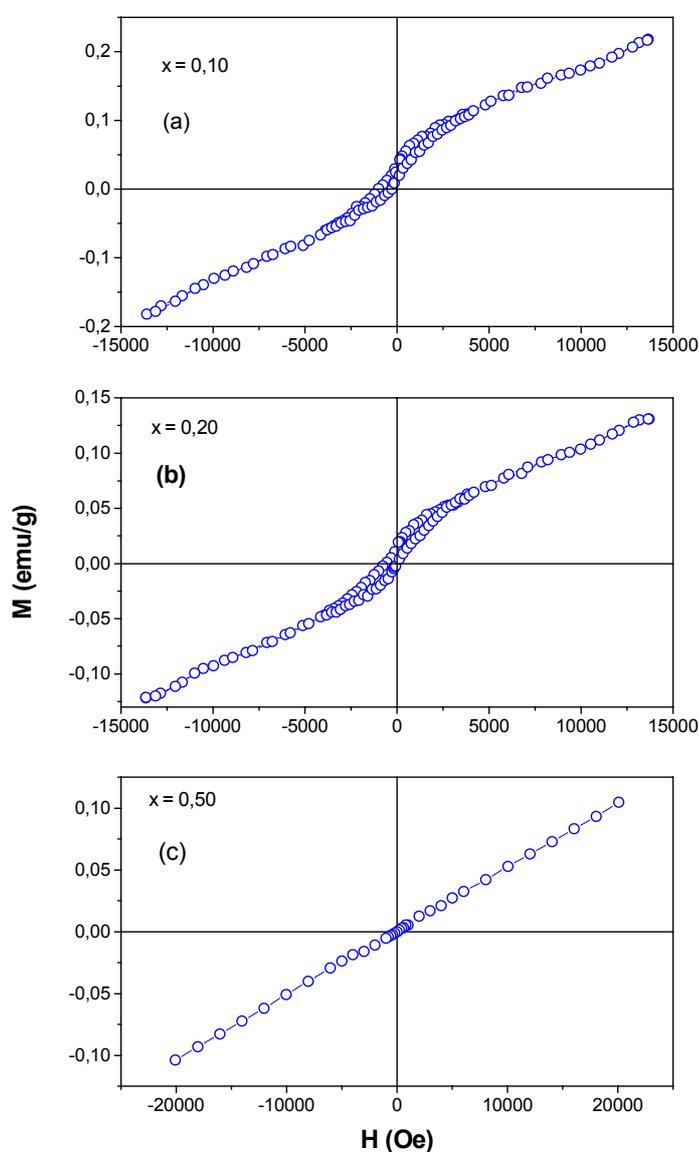


Figura 4.50 – curvas de magnetização *versus* campo magnético, $M(H)$, para amostras moídas por 24 h no meio cerâmico.

esperado, que quanto menor é o campo aplicado mais nítidas tornam-se as transições magnéticas. O limite inferior de campo aplicado (~ 50 Oe), neste estudo, é imposto pela resolução do equipamento e pela baixa magnetização da amostra. Podemos observar que mesmo com um campo aplicado de 10000 Oe (Figura 4.51(a)) a susceptibilidade recíproca ($1/\chi$) não apresenta um padrão paramagnético, ou seja, uma reta.

A dependência com a temperatura da susceptibilidade recíproca ($1/\chi$), com campo aplicado de 200 Oe, é mostrada em mais detalhes na Figura 4.52 (*zero field cooling*). A forma encontrada para a curva sugere que ela é constituída de fases magnéticas distintas e estas fases sofrem transições magnéticas abaixo de 80 K. Na verdade, de acordo com os resultados de DRX e da espectroscopia Mössbauer, a curva de susceptibilidade deve ser constituída de dois ou três componentes (veja a inserção na Figura 4.52). Um deles é ferrimagnético (i.e., FeAlO_3) e os outros são fases antiferromagnéticas (i.e., as soluções sólidas rica e pobre em ferro), supondo apresentarem em temperaturas muito baixas um comportamento de ordenamento similar àquele da hematita. Na região paramagnética, ambas as curvas de magnetização são linhas retas superpostas e podem ser concebidas como uma única componente.

Em outras palavras, se considerarmos a participação de dois componentes de magnetização para a curva total, i. e., um ferrimagnético e um antiferromagnético, os dados experimentais da susceptibilidade recíproca podem ser ajustados com a seguinte equação:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{0,42\chi_{\text{FERRI}} + 0,58\chi_{\text{AF}}}, \quad (1)$$

onde os coeficientes numéricos foram estimados da análise Rietveld, supondo que as quantidades relativas das fases cristalizadas são representativas da partição molar da amostra como um todo.

Para a susceptibilidade recíproca da contribuição ferrimagnética de Néel, usamos a expressão

$$\frac{1}{\chi_{\text{FERRI}}} = \frac{T}{C_1} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta_1},$$

enquanto a contribuição antiferromagnética foi expressa pela lei clássica de Curie-Weiss

$$\frac{1}{\chi_{\text{AF}}} = \frac{T - \theta_2}{C_2},$$

onde C_1 , C_2 , χ_0 , σ , θ_1 e θ_2 são constantes que foram avaliadas no procedimento de ajuste [133]. Assim, levando em consideração apenas os pontos experimentais acima de 80 K, o ajuste obtido é mostrado na Figura 4.52. Como pode ser observado, a curva hiperbólica intercepta o eixo da temperatura no ponto de ordenamento de Curie, θ_P , em ≈ 34 K, que está notavelmente deslocado de valores apontados via difração de neutrons

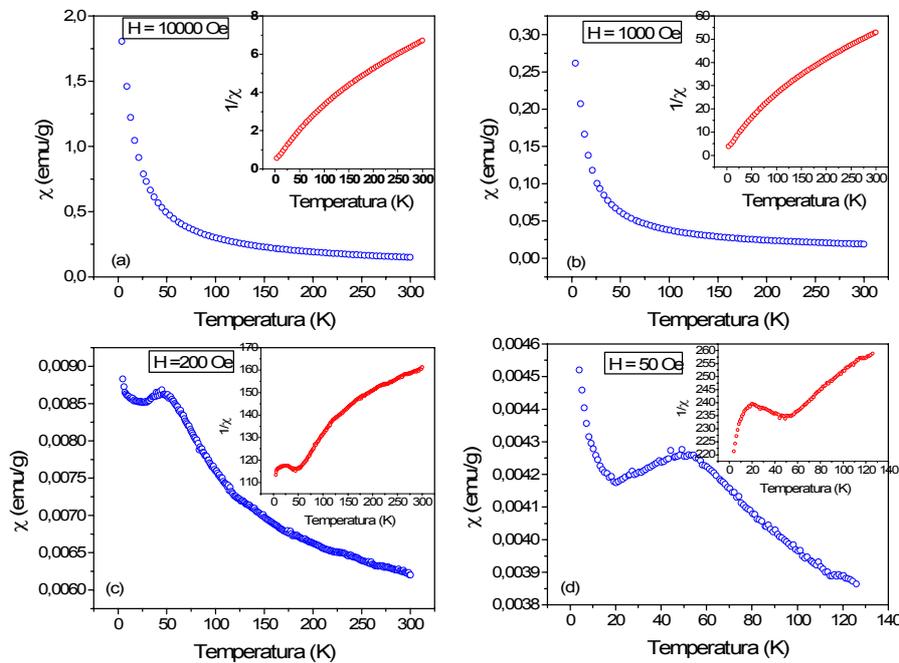


Figura 4.51 – Susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura e do campo aplicado para $x = 0,50$, moída no meio cerâmico.

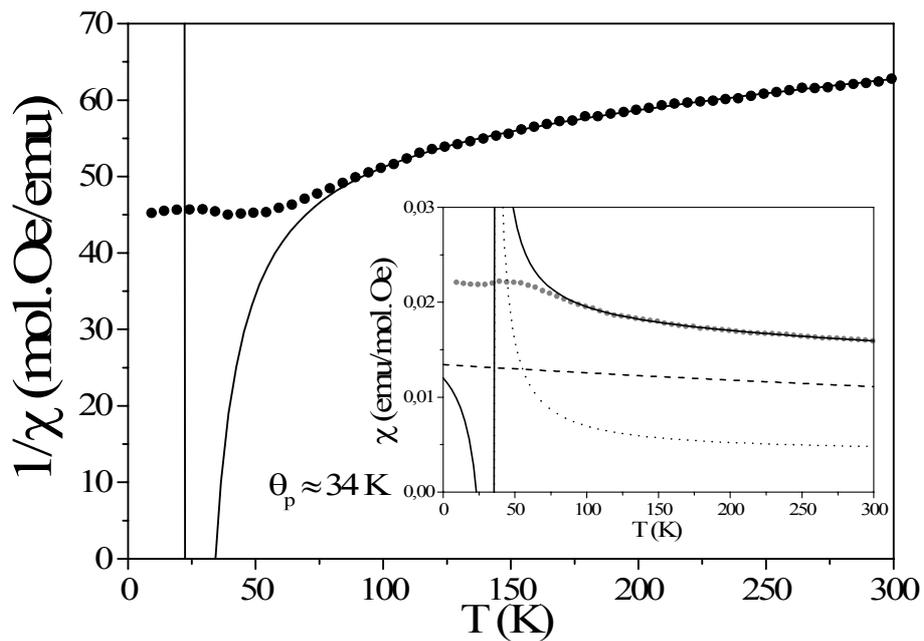


Figura 4.52 – Dependência com a temperatura da susceptibilidade recíproca ($1/\chi$), com campo aplicado de 200 Oe (*zero field cooling*) para a amostra com $x = 0,50$ moída no meio cerâmico.

(i.e., 280 K) e espectroscopia Mössbauer (i.e., 210 K) na fase FeAlO_3 [68]. Esta diminuição na temperatura de ordenamento do composto FeAlO_3 é atribuída à redução no tamanho de partícula promovida pelo processo de moagem de alta energia.

Capítulo 5 - Conclusões

Nesta investigação analisamos as reações e as possíveis transformações de fases induzidas pela moagem de alta energia no sistema hematita-alumina, com ênfase nas transições estruturais e magnéticas. Para isso, foram preparadas um grande número de amostras variando-se as condições de moagem como: concentração das amostras, tempo, energia (velocidade de rotação) e meio de moagem. Além disso, foram realizados vários tratamentos térmicos em atmosferas de argônio e de oxigênio.

- Os produtos obtidos através da moagem das amostras do sistema $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ por 24 h no meio metálico são fortemente dependentes da concentração inicial de hematita, x . Além disso, alumina excedente é sempre observada acompanhada de uma significativa redução no tamanho de partícula de todas as fases presentes. Para as amostras com menor concentração de soluto (i.e., $x \leq 0,12$), foi detectada contaminação por $\alpha\text{-Fe}$, derivada do vaso de moagem e das esferas de aço-inox,. A fase espinélio FeAl_2O_4 , cuja presença pode ser associada com o ferro metálico disponível, também foi identificada, pelo menos até $x = 0,20$. Uma distribuição bimodal, correspondente à substituição de alumínio (ferro) na rede da hematita (alumina), foi produzida através da moagem. Isto significa a formação de duas soluções sólidas, uma “rica” em ferro ($\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta}\text{WAl}_{\Delta}\text{)}\text{O}_3$) e outra “pobre” em ferro ($\alpha\text{-(Fe}_{\Delta}\text{YAl}_{1-\Delta}\text{)}_2\text{O}_3$). As quantidades relativas de ambas as componentes variam com a concentração nominal inicial de cada amostra, a componente rica em ferro cresce enquanto a componente pobre em ferro diminui com o aumento de x .
- Nas amostras com $x = 0,10$ e $0,25$, vimos que a concentração de ferro tanto em $\alpha\text{-SSP}$ como em $\alpha\text{-SSR}$, bem como as suas quantidades relativas, variam com o tempo de

moagem e com a concentração nominal inicial. Depois de 3 h de moagem, o sinal da fase α -SSR decresce para ambos os valores de x . Para a amostra com $x = 0,10$, moída por 12 h, a componente α -SSR é completamente exaurida. Além disso, junto às soluções sólidas rica e pobre em ferro, α -Fe, relativo à contaminação do vaso de moagem e das bolas, foi detectado de forma crescente com o tempo de moagem. Como uma consequência da disponibilidade de ferro metálico junto à alumina, o espinélio FeAl_2O_4 é formado e cresce com o tempo de moagem. Por outro lado, para as amostras com $x = 0,25$, a fase α -SSP cresce continuamente, enquanto α -SSR decresce, até ambas alcançarem a mesma quantidade de ferro. A ausência de um nível significativo de contaminação nesta série de amostras pode ser atribuída à menor fração de alumina, um óxido muito abrasivo, na mistura inicial dos pós.

- Ainda no meio metálico, como dito acima, para $x = 0,50$, α -SSR é a única fase detectada via espectroscopia Mössbauer, quando a velocidade de rotação, ω , é de 300 rpm. Entretanto, quando se aumenta ω para 400 e 600 rpm, os níveis de contaminação de ferro aumentam significativamente. O mesmo foi observado para a amostra com $x = 0,25$, moída em 400 rpm. Isto é suportado pela presença exclusiva de ferro livre e hercinita nos espectros Mössbauer. Desta forma, podemos estabelecer limites no valor da velocidade de rotação, de forma a termos níveis toleráveis de contaminação.
- Os tratamentos térmicos das amostras moídas no meio metálico em 300 rpm mostraram que, em atmosfera de argônio, a formação de espinélios (FeAl_2O_4 e $(\text{Fe}_{1-\Delta}\text{Al}_{\Delta})_3\text{O}_4$) é favorecida e que a fase α -SSP está sempre presente. Por outro lado, a atmosfera de oxigênio favorece a formação de α -SSR e α -SSP.

- Quando usamos o meio cerâmico, a eficiência de mistura e a redução do tamanho de partícula (principalmente para α -SSP) do processo de moagem é aumentada em relação ao meio metálico. Entretanto, uma reação efetiva para tempos de moagem de 24 h acontece somente em $\omega = 300$ rpm. Nesta velocidade de rotação, junto à α -SSR e α -SSP, a fase FeAlO_3 é formada para todos os valores de x . A fase FeAlO_3 torna-se magneticamente ordenada em 5 K e mostra quatro sítios de ferro magneticamente não-equivalentes.
- Os tratamentos térmicos das amostras moídas no meio cerâmico em 300 rpm mostraram novamente que a formação de espinélios (FeAl_2O_4 e Fe_3O_4) é favorecida, principalmente na atmosfera de argônio. Além dos espinélios as amostras tratadas termicamente continuam apresentando α -SSP, α -SSR e a fase FeAlO_3 .
- Estudos de Espectroscopia Mössbauer em função da temperatura mostraram que, no meio metálico, a transição de Morin foi suprimida na solução sólida rica em ferro, pelo menos até 6 K. Isto é atribuído a uma efetiva redução no tamanho de partícula junto com a substituição de um átomo magnético (Fe) por outro não-magnético (Al) no óxido de ferro precursor. No meio cerâmico, para a amostra com $x = 0,50$, os estudos magnéticos e Mössbauer revelaram que, em baixas temperaturas, a fase FeAlO_3 apresenta um ordenamento ferrimagnético clássico.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

- [1] SURYANARAYANA, C. **Non-equilibrium processing of materials**. Oxford: Pergamon Press, 1999.
- [2] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 46, n. 1-2, p. 1-184, 2001. And references therein.
- [3] KACZMAREK, W.A.; CAMPBELL, S.J. Transformations in oxides - Dry and wet mechanochemical processes. **Mechanically Alloyed, Metastable and Nanocrystalline Materials, Part 1 Materials Science Forum**, Zurich-Uetikon, v. 269, n. 2, p. 259-264, 1998.
- [4] SHANTHA, K.; SUBBANNA, G.N.; VARMA, K.B.R. Mechanically activated synthesis of nanocrystalline powders of ferroelectric bismuth vanadate. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v.142, n.1, p. 41-47, 1999.
- [5] CALKA, A.; WEXLER, D. Mechanical milling assisted by electrical discharge. **Nature**, London, v. 419, p. 147-151, 2002.
- [6] ZDUJIC, M.; JOVALEKIC, C.; KARANOVIC, L.J.; MITRIC, M.; POLETI, D.; SKALA, D. Mechanochemical treatment of α -Fe₂O₃ powder in air atmosphere. **Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 245, n. 1, p. 109-117, 1998.
- [7] ZDUJIC, M.; JOVALEKIC, C.; MITRIC, M. The ball milling induced transformation of α -Fe₂O₃ powder in air and oxygen atmosphere. **Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 262, n. 1-2, p.204-213, 1999.
- [8] BORZI, R.A.; STEWART, S.J.; PUNTE, G.; MERCADER, R.C.; VASQUEZ-MANSILLA, M.; ZYSLER, R.D.; CABANILLAS, E.D. Magnetic interactions in hematite small particles obtained by ball milling. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 205, n. 2-3, p. 234-240, 1999.
- [9] RANDRIANANTOANDRO, N; MERCIER, A M; HERVIEU, M; GRENECHE, J M. Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 47, n. 3, p. 150-158, 2001.
- [10] BID, S; BANERJEE, A; KUMAR, S; PRADHAN, S K; DE, U; BANERJEE, D. Nanophase iron oxides by ball-mill grinding and their Mössbauer characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 326, n. 1-2, p. 292-297, 2001.
- [11] PETROVSKY, E; ALCALA, M D; CRIADO, J M; GRYGAR, T; KAPICKA, A; SUBRT, J. Magnetic properties of magnetite prepared by ball-milling of hematite with iron. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 210, n.

- 1-3, p. 257-273, 2000.
- [12] MORIN, F. J. Magnetic susceptibility of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ with added titanium. **Physical Review**, College PK, v. **78**, n. 6, p. 819-820, 1950.
- [13] DORMANN, J L; FIORANI, D; TRONC, E. Magnetic relaxation in fine-particle systems. **Advances in Chemical Physics**, New York, v. 98, p. 283-494, 1997.
- [14] DING, J; McCORMICK, P G; STREET, R. Formation of spinel Mn-ferrite during mechanical alloying. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 171, n. 3, p. 309-314, 1997.
- [15] BHAGWAT, S; JOSHI, S; OGALE, S B; MAREST, G; BENYAGOUB, A; MANCOFFRE, N; THIMON, F. Thermally induced transformations at an ion implanted α -Fe₂O₃/ α -Al₂O₃ interface: A Mössbauer spectroscopy study. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 79, n. 1, p. 4141-4145, 1996.
- [16] TAKACS, L. Reduction of magnetite by aluminum - a displacement reaction induced by mechanical alloying. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 13, n. 2-3, p. 119-124, 1992.
- [17] BOWEN, L H; DE GRAVE, E. Mössbauer spectra in external field of highly substituted aluminous hematites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 139, n. 1-2, p. 6-10, 1995.
- [18] RODRIGUEZ-CARBAJAL, J. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. **Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr**, Toulouse, p. 127, 1990.
- [19] HILL, R J; CRAIG, J R; GIBBS, G V. Systematics of the spinel structure type. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 4, n. 4, p. 317-339, 1979.
- [20] SASAKI, S. Radial distribution of electron density in magnetite, Fe₃O₄. **Acta Crystallographica Section B - Structural Science**, Copenhagen, v. 53, n. 5, p. 762-766, 1997.
- [21] SHMAKOV, A N; KRYUKOVA, C N; TSYBULYA, S V; CHUVILIN, A L; SOLOV'EVA, L P. Vacancy ordering in gamma-Fe₂O₃ - synchrotron X-ray-powder diffraction and high-resolution electron-microscopy studies. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 28, n. 2, p. 141-145, 1995.
- [22] WAYCHUNAS, G A. In: LINDSLEY, D H. **Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. Reviews in Mineralogy, vol. 25**. Chelsea: Mineralogical Society of America Book Crafters, Inc., 1991.
- [23] RUSSO, U; CARBONIN, S; GIUSTA, A D. In: LONG, G J; GRANDJEAN, F. **Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science, vol 2**.

- New York: Plenum, 1996.
- [24] HARRISON, R J; REDFERN, S A T; O'NEIL, H S C. The temperature dependence of the cation distribution in synthetic hercynite (FeAl_2O_4) from in-situ neutron structure refinements. **American Mineralogist**, Washington, v. 83, n. 9-10, p. 1092-1099, 1998.
- [25] LINDSLEY, D H. In: RUMBLE, D. **Oxide minerals. Reviews in Mineralogy, vol 3**. Chelsea: Mineralogical Society of America Book Crafters, Inc., 1976.
- [26] HENTSCHEL, B. Stoichiometric FeO as metastable intermediate of decomposition of wustite at 225 degrees C. **Zeitschrift Fur Naturforschung Part A - Astrophysik Physik und Physikalische Chemie A** , v. 25, n. 12, p. 1996-1997, 1970.
- [27] BOUREE, F; BAUDOUR, J L; ELBADRAOUI, E; MUSSO, J; LAURENT, C; ROUSSET, A. Crystal and magnetic structure of piezoelectric, ferrimagnetic and magnetoelectric aluminium iron oxide FeAlO_3 from neutron powder diffraction. **Acta Crystallographica Section B – Structural Science**, Copenhagen, v. 52, n. 2, p. 217-222, 1996.
- [28] DEVAUX, X; ROSSET, A; BROTO, J M; RAKOTO, H; ASKENAZY, S. FeAlO_3 - new production methods and study of its magnetization in very high-intensity pulsed magnetic-fields, **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 9, n. 3, p. 371-372, 1990.
- [29] SHIEBER, M; FRANKEL, R B; BLUM, N A; FONER, S. High-magnetic-field studies of orthorhombic and rhombohedral $\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 38, n. 3, p. 1282, 1967.
- [30] STUCKI, J W; GOODMAN, B A; SCHWERTMANN, U. **Iron in soils and clay minerals (Nato Asi Series, Series C : Mathematical and Physical Sciences, vol. 217)**. Bad Windsheim: NATO, 1985.
- [31] BROWN, W F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. **Physical Review**, Melville, v. 130, n. 5, p. 1677, 1963.
- [32] MØRUP, S; TOPSOE, H. Mössbauer studies of thermal excitations in magnetically ordered microcrystals. **Applied Physics**, New York, v. 11, n. 1, p. 63-66, 1976.
- [33] MØRUP, S; MADSEN, M B; FRANCK, J; VILADSEN, J; KOCH, C J W. A new interpretation of Mössbauer spectra of microcrystalline goethite - super-ferromagnetism or super-spin-glass behavior. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 40, n. 1-2, p. 163-174, 1983.
- [34] SCHWERTMANN, U. **The effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals**. In: **Advances in Soil Science**, vol. 1. New York: Springer-Verlag, 1985.

- [35] MURAD, E. High-precision determination of magnetic hyperfine fields by Mössbauer spectroscopy using an internal standard. **Journal of Physics E - Scientific Instruments**, Bristol, v. 17, n. 9, p. 736-737, 1984.
- [36] MURAD, E; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum substitution and crystallinity on the mossbauer spectra of goethite. **Clay Minerals**, London, v. 18, n. 3, p. 301-312, 1983.
- [37] MORRISH, A H; JOHNSTON, G B; CURRY N A. Magnetic transition in pure and Ga doped α -Fe₂O₃. **Physics Letters**, v. 7, n. 3, p. 177-178, 1963.
- [38] VAN DER WOUDE, F; DEKKER, A. J. Mössbauer effect in α -FeOOH. **Physica Status Solidi**, v. 13, n. 1, p. 181-193, 1966.
- [39] IRSHINSKII, A L; CHEREPANOV, V M. Investigation of phase-transitions in iron ortho-borate in the vicinity of the Neel point. **Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki**, Moscow, v. 79, n. 4, p. 1412-1420, 1980.
- [40] KISTNER, O C; SUNYAR, A W. Evidence for quadrupole interaction of Fe-57, and influence of chemical binding on nuclear gamma-ray energy. **Physical Review Letters**, College PK, v. 4, n. 8, p. 412-415, 1960.
- [41] GASTEBOIS, J; QUIDORT, J. Mise en evidence du moment quadrupolaire du noyau du fer 57. **Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de L Academie des Sciences**, Paris, v. 253, n. 12, p. 1257, 1961.
- [42] DE GRAVE, E; BOWEN, L H; WEED, S B. Mössbauer study of aluminum-substituted hematites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 27, n. 1, p. 98-108, 1982.
- [43] FYSH, S A; CLARK, P E. Aluminous hematite - a Mössbauer study. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 8, n. 6, p. 257-267, 1982.
- [44] KÜDING, W; BÖMMEL, H; CONSTABARIS, G; LINDQUIST, R H. Some properties of supported small α -Fe₂O₃ particles determined with Mössbauer effect. **Physical Review**, College PK, v. 142, n. 2, p. 327-333, 1966.
- [45] JANOT, C; GILBERT, H. A Mössbauer study of iron minerals in certain bauxites. **Bulletin de la Societe Francaise Mineralogie et de Cristallographie**, Paris, v. 93, n. 2, 213-223, 1970.
- [46] NININGER, R C; SCHROEER, D. Mössbauer studies of Morin transition in bulk and microcrystalline α -Fe₂O₃. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 39, n. 2, p. 137-144, 1978.

- [47] DE GRAVE, E; CHAMBAERE, D G; BOWEN, L. H. Nature of the Morin transition in Al-substituted hematite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 30, n. 3, p. 349-354, 1983.
- [48] HOGG, C S; MALDEN, P J; MEADS, R E. Identification of iron-containing impurities in natural kaolinites using Mössbauer effect. **Mineralogical Magazine**, London, v. 40, n. 309, p. 89-96, 1975.
- [49] BIGHAM, J M; GOLDEN, D C; BOWEN, L H; BUOL, S W; WEED, S B. Iron-oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols .1. Characterization of iron-oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray-diffractometry, and selected chemical techniques. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, n. 5, p. 816-825, 1978.
- [50] JÓNÁS, K; SOLYMAR, K; ZÖLDI, J. Some applications of Mössbauer spectroscopy for the quantitative-analysis of minerals and mineral mixtures. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 60, p. 449-452, 1980.
- [51] BOWEN, L H; WEED, S B. In HERBER, R H. **Chemical Mössbauer Spectroscopy**. New York: Plenum Publishing Corporation, 1984.
- [52] MURAD, E; SCHWERTMANN, U. Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 34, n. 1, p. 1-6, 1986.
- [53] KÜDING, W; HARGROVE, R S. Electron hopping in magnetite. **Solid State Communications**, Oxford, v. 7, n. 1, p. 223-227, 1969.
- [54] NÉEL, L. Proprietes magnetiques des ferrites - ferrimagnetisme et antiferromagnetisme. **Annales de Physique**, Les Ulis Cedex, v. 3, n. 2, p. 137-198, 1948.
- [55] BAUMINGER, R; COHEN, S G; MARINOV, A; OFER, S; SEGAL, E. Study of low-temperature transition in magnetite and internal fields acting on iron nuclei in some spinel ferrites, using Mössbauer absorption. **Physical Review**, College PK, v. 122, n. 5, p. 1447-1450, 1961.
- [56] SAWATZKY, G A; COEY, J M D; MORRISH, A H. Mössbauer study of electron hopping in octahedral sites of Fe₃O₄. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 40, n. 3, 1402-1403, 1969.
- [57] HÄGGSTRÖM, L; ANNERSTEN, H; ERICSSON, T; WÄPPLING, R; KARNER, W; BJARMAN, S. Magnetic dipolar and electric quadrupolar effects on Mössbauer spectra of magnetite above Verwey transition. **Hyperfine Interactions**, Amsterdam, v. 5, n. 3, p. 201-214, 1978.

- [58] McNAB, T K; FOX, R A; BOYLE, A J F. Some magnetic properties of magnetite (Fe_3O_4) microcrystals. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 39, n. 12, 5703-5711, 1968.
- [59] ROGGWILLER, R; KÜDING, W. Mössbauer spectra of superparamagnetic Fe_3O_4 . **Solid State Communications**, Oxford, v. 12, n. 9, p. 901-903, 1970.
- [60] MIZOGUCHI, T; TANAKA, M. Nuclear quadrupole interaction of Fe-57 in spinel type oxides. **Journal of the Physical Society of Japan**, Tokyo, v. 18, n. 9, p. 1301, 1963.
- [61] ROSSITER, M J. Mössbauer spectra of some spinel oxides containing iron. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 26, n. 4, p.775, 1975.
- [62] ONO, K; ITO, A; SYONO, Y. Mössbauer study of Fe^{2+} in some normal spinels. **Physics Letters**, v. 19, n. 8, p. 620, 1966.
- [63] YAGNIK, C M; MATHUR, H B. A Mössbauer and X-ray diffraction study on cation distribution in FeAl_2O_4 . **Journal of Physics Part C Solid State Physics**, Bristol, v. 1, n. 2, p. 469, 1968.
- [64] LARSSON, L; O'NEILL, H S T; ANNERSTEN, H. Crystal-chemistry of synthetic hercynite (FeAl_2O_4) from XRD structural refinements and Mössbauer spectroscopy. **European Journal of Mineralogy**, Stuttgart, v. 6, n. 1, p. 39-51, 1994.
- [65] PAESANO JR, A; MATSUDA, C K; DA CUNHA, J B M; VASCONCELLOS, M A Z; HALLOUCHE, B; SILVA, S L. Synthesis and characterization of Fe- Al_2O_3 composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 264, n. 4, p. 264-274, 2003.
- [66] PAESANO JR, A; MATSUDA, C K; CÓTICA, L F; DE MEDEIROS, S N; DA CUNHA, J B M; HALLOUCHE, B; SILVA, S L. Structural and Mössbauer characterization of the ball-milled $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ system. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 96, n. 5, 2540-2546, 2004.
- [67] GREENWOOD, N N; GIBB, T C. **Mössbauer Spectroscopy**. London: Chapman and Hall, 1971.
- [68] VAN VLACK, L H (1920). **Propriedades dos materiais cerâmicos**. Tradução: OLIVEIRA, C; ONIKI, S. São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.
- [69] MORI, K; OKADA, T; TANAGI, Y; TAKADA, Y; MIZOGUSHI, T. Oxidation and disproportionation of wustite studied by Mössbauer spectroscopy. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2 – Letters**, Tokyo, v. 38, n. 2B, p. L189-L191, 1999.

- [70] ELIAS, D J; LINNETT, J W. Oxidation of metals and alloys - 3. Mössbauer spectrum and structure of wustite. **Transactions of the Faraday Society**, Cambridge, v. 65, p. 2673, 1969.
- [71] PASTERNAK, M P; TAYLOR, R D; JEANLOZ, R; LI, X; NGUYEN, J H; McCAMMOM, C A. High pressure collapse of magnetism in $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$: Mössbauer spectroscopy beyond 100 Gpa. **Physical Review Letters**, College PK, v. 79, n. 25, p. 5046-5049, 1997.
- [72] WEST, A R. **Solid State Chemistry and its Applications**. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1984.
- [73] LIEBAU, F. **Structure chemistry of silicates**. Berlin: Springer, 1985.
- [74] MUAN, A. In: LEVIN, E M; ROBBINS, C R; MCMURDIE, H F. **Phase Diagrams for Ceramists**. New York: The American Ceramic Society, 1964.
- [75] BROWN, I W M; MACKENZIE, K J D; CARDILE, C M. Lattice parameters and Mössbauer spectra of iron-containing corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). **Journal of Materials Science Letters**, London, v. 6, n. 5, p. 535-540, 1987.
- [76] CORNELL, R M; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides – Structure, properties, Occurrence and Uses**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [77] STANJEK, H; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminum on iron-oxides-16- hydroxyl and aluminum substitution in synthetic hematites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 40, n. 3, p. 347-354, 1992.
- [78] MAJZLAN, J; NAVROTSKY, A; EVANS, B J. Thermodynamics and crystal chemistry of the hematite-corundum solid solution and the FeAlO_3 phase. **Physics and Chemistry of Minerals**, New York, v. 29, n. 8, p. 515-526, 2002.
- [79] MUAN, A; GEE, C L. Phase equilibrium studies in the system iron oxide - Al_2O_3 in air and at 1 atm O_2 pressure. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 39, n. 6, p. 207-214, 1956.
- [80] AMARASIRIWARDENA, D D; DE GRAVE, E; BOWEN, L H. Quantitative-determination of aluminum-substituted goethite-hematite mixtures by Mössbauer-spectroscopy. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v. 34, n. 3, p. 250-256, 1986.
- [81] DE GRAVE, E; BOWEN, L H; VOCHTEN, R; VANDENBERGHE, R E. The effect of crystallinity and al substitution on the magnetic structure and morin transition in hematite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 72, n. 2, p. 141-151, 1988.

- [82] POPOVIĆ, S; RISTIĆ, M; MUSIĆ, S. Formation of solid solutions in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 23, n. 1-3, p. 139-142, 1995.
- [83] JIANG, J Z; MØRUP, S; LINDEROTH, S. Formation of 25 Mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid solution by high-energy ball milling. **Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2 Materials Science Forum**, Zurich-Uetikon, v. 225, p. 489-495, 1996.
- [84] SUNDARARAMAN, D. Nanocrystalline state and solid-state amorphization. **Materials Science and Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology**, Lausanne, v. 32, n. 3, p. 307-313, 1995.
- [85] GLEITER, H. Nanostructured materials: State of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, Oxford, v. 6, n. 1-4, p. 03-14, 1995.
- [86] BIRRINGER, R. Nanocrystalline materials. **Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 117, p. 33-43, 1989.
- [87] CHEN, Y; CHAN, H L W; CHOY, C L. Nanocrystalline lead titanate and lead titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene 0-3 nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 81, n. 5, p. 1231-1236, 1998.
- [88] SURYANARAYANA, C. Nanocrystalline materials. **International Materials Reviews**, Materials Park, v. 40, n. 2, p. 41-64, 1995.
- [89] SHIRANE, G; PEPINSKY, R. X-ray and neutron diffraction study of ferroelectric PbTiO_3 . **Acta Crystallographica**, Copenhagen, n. 9, n. 2, p. 131-135, 1956.
- [90] INOUE, A; SAÍDA, J; MASUMOTO, T. Formation of ultra-fine amorphous powders in Fe-M-B (M = transition-metal) systems by chemical-reduction method and their thermal and magnetic properties. **Metallurgical Transactions A - Physical Metallurgy and Materials Science**, Warrendale, v. 19, n. 9, p. 2315-2318, 1988.
- [91] SAÍDA, J; INOUE, A; MASUMOTO, T. Preparation of ultra-fine amorphous powders by the chemical-reduction method and the properties of their sintered products. **Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v.133, p. 771-774, 1991.
- [92] KULIK, T; HORUBALA, T; MATYJA, A. Flash annealing nanocrystallization of Fe-Si-B-based glasses. **Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 157, n. 1, p. 107-112, 1992.

- [93] YOSHIKAWA, Y; OGUMA, S; YAMAGUCHI, K. New Fe-based soft magnetic-alloys composed of ultrafine grain-structure. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 64, n. 10, p. 6044-6046, 1988.
- [94] SIEGEL, R W; EASTMAN, J A. Nanophase materials assembled from atomic clusters. **Materials Research Society**, Pittsburgh, v. 15, n. 10, p 60-67, 1990.
- [95] AVERBACK, R S; HÖFLER, H J; HAHN, H; LOGAS, J C. Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics. **Nanostructured Materials**, v. 1, n. 1, p. 173-178, 1992.
- [96] MELENDRES, C A; NARAYANASAMY, A; MARONI, V A; SIEGEL, R W. Raman-spectroscopy of nanophase TiO₂. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 4, n. 5, p. 1246-1250, 1989.
- [97] ARTZ, E; SCHULTZ, L. **New Materials by mechanical alloying techniques**. Deutsch Gesellschaft Metallkunde, Information Gessellschaft Verlag, 1989.
- [98] CIFTCIOGLU, M; MAYO, M. **Journal of Materials Research Society Symposium Proceedings**, n. 196, p. 77-82, 1990.
- [99] BLOOR, D; BROOK, R J; FLEMINGS, M C; MAHAJAN, S. **The encyclopedia of advanced materials**. Oxford: Pergamon Press, 1994.
- [100] LIEBERMANN, H H. **Rapidly solidified alloys: Processes, structures, properties, applications**. New York: Marcel Dekker, 1993.
- [101] ANANTHARAMAN, T R; SURYANARAYANA, C. **Rapidly solidified metals - a technological overview**. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1987.
- [102] KOCH, C C. In: CAHN, R W. **Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology - a comprehensive treatment**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991.
- [103] SURYANARAYANA, C. **Bibliography on mechanical alloying and milling**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 1995.
- [104] LAI, M O; LU, L. **Mechanical Alloying**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [105] MURTY, B S; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. **International Materials Reviews**, Materials Park, v. 43, n. 3, p. 101-141, 1998.
- [106] UPADHYA, K. **Plasma synthesis and processing of materials**. Warrendale: TMS, 1993.

- [107] BICKERDIKE, R L; CLARK, D; EASTERBROOK, J N; HUGHES, G; MAIR, W N; PARTRIDGE, P G; RANSON, H C. Microstructures and tensile properties of vapor-deposited aluminum-alloys - 1. Layered microstructures. **International Journal of Rapid Solidification**, Oxford, v. 1, n. 4, p. 305-325, 1985.
- [108] TURNBULL, D. Metastable structures in metallurgy. **Metallurgical Transactions A -Physical Metallurgy and Materials Science**, Warrendale, v. 12, n. 5, p. 695-708, 1981.
- [109] SHINGU, P H. In: HENEIN, H; OKI, T. **Processing materials for properties**. Warrendale: TMS, 1993.
- [110] FROES, F H; SURYANARAYANA, C; RUSSEL, K; WARD-CLOSE, C M. In: SINGH, J; COPLEY, S M. **Novel techniques in synthesis and processing of advanced materials**. Warrendale: TMS, 1994.
- [111] FROES, F H; SURYANARAYANA, C; RUSSEL, K; LI, C-G. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering A - Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 193, p. 612-623, 1995.
- [112] PADELLA, F; PARADISO, E; BURGIO, N; MAGÍN, M; MARTELLI, S; GUO, W; IASONNA, A. Mechanical alloying of the Pd-Si system in controlled conditions of energy-transfer. **Journal of the Less-Common Metals**, Lausanne, v. 175, n. 1, p. 79-90, 1991.
- [113] SURYANARAYANA, C; IVANOV, E; NOUFI, R; CONTRERAS, M A; MOORE, J J. Phase selection in a mechanically alloyed Cu-In-Ga-Se powder mixture. **Journal of Materials Research**, Warrendale, v. 14, n. 2, p. 377-383, 1999.
- [114] GUO, W; IASONNA, A; MAGINI, M; MARTELLI, S; PADELLA, F. Synthesis of amorphous and metastable Ti₄₀Al₆₀ alloys by mechanical alloying of elemental powders. **Journal of Materials Science**, London, v. 29, n. 9, p. 2436-2444, 1994.
- [115] WILLIAMS, D B; CARTER, C B. **Transmission Electron Microscopy: a text book for material science**. New York: Plenum Press, 1994.
- [116] RIETVELD, H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- [117] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **Acta Crystallographica Section B - Structural Science**, Copenhagen, v. 22, n. 1, p. 151-152, 1967.

- [118] LEBAIL, A; DUROY, H; FOURQUET, J L. Ab initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray-powder diffraction. **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 23, n. 3, p. 447-452, 1988.
- [119] PAWLEY, G S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 14, p. 357-361, 1981.
- [120] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 192, p. 55-69, 1993.
- [121] BASSET, D; MATTEAZZI, P; MIANI, F. Designing a high-energy ball-mill for synthesis of nanophase materials in large quantities. **Materials Science and Engineering A -Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, Lausanne, v. 168, n. 2, p. 149-152, 1993.
- [122] MCHARGUE, C J; FARLOW, G C; SKLAD, P S; WHITE, C W; PEREZ, A; KORNILIOS, N; MAREST, G. Iron-ion implantation effects in sapphire. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 19, n.2, p. 813-821, 1987.
- [123] DONNET, C; JAFFREZIC, H; MAREST, G; MONCOFFRE, N; TOUSSET, J. Iron-implanted sintered alumina studied by RBS, CEMS and SEM techniques. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 50, n. 1-4, p. 410-415, 1990.
- [124] DONNET, C; MAREST, G; MONCOFFRE, N; TOUSSET, J. Effects of annealing environment on surface chemical-phases of iron-implanted sintered alumina. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 59, n. 2, 1177-1182, 1991.
- [125] MCHARGUE, C J; SKLAD, P S; WHITE, C W; MCCALLUM, J C; PEREZ, A; MAREST, G. Microstructural and chemical effects in Al_2O_3 implanted with iron at 77 K and annealed in oxidizing or reducing atmospheres. **Journal of Materials Research**, Pittsburgh, v. 6, n. 10, p. 2160-2177, 1991.
- [126] THIMON, F; MAREST, G; MONCOFFRE, N; JOSHI, S; OGALE, S B. Study of Fe - Al_2O_3 ion-beam sputtered thin-films with various iron contents. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 80, n.1, p. 1241-1244, 1993.
- [127] DE GRAVE, E; BOWEN, L H; AMARASIRIWARDENA, D D; VANDENBERGHE, R E. Fe-57 Mössbauer-effect study of highly substituted aluminum hematites - determination of the magnetic hyperfine field distributions.

- Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 72, n. 2, p. 129-140, 1988.
- [128] CÓTICA, L F; ZANATTA, S C; ROCHA, M A; SANTOS, I A; PAESANO, A; DA CUNHA, J B M; HALLOUCHE, B Phase evolution and magnetic properties of a high-energy ball-milled hematite-alumina system. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 95, n. 3, p. 1307-1314, 2004.
- [129] OLLIVIER, B; RETOUX, R; LACORRE, P; MASSIOT, D; FERREY, G. Crystal structure of kappa-alumina: An X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 7, n. 6, p. 1049-1056, 1997.
- [130] PASTERNAK, M P; XU, W M; ROZENBERG, G K; TAYLOR, R D; JEANLOZ, R. Pressure-induced coordination crossover in magnetite; the breakdown of the Verwey-Mott localization hypothesis. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 265, n. 2, p. L107-L112, 2003.
- [131] PASTERNAK, M P; XU, W M; ROZENBERG, G K; TAYLOR, R D; JEANLOZ, R. Pressure-induced coordination crossover in magnetite, a high pressure Mossbauer study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 65, n. 8-9, p. 1531-1535, 2004.
- [132] LEONOV, I; YARESKO, A N; ANTONOV, V N; KOROTIN, M A; ANISIMOV, V I. Charge and orbital order in Fe₃O₄. **Physical Review Letters**, College PK, v. 93, n. 14, Art. No. 146404, 2004.
- [133] CULITY, B D. **Introduction to Magnetic Materials**. London: Addison-Wesley Publishing Co., 1972.

Capítulo 7 – Anexos

7.1 – Artigos publicados em revistas internacionais

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS

VOLUME 95, NUMBER 3

1 FEBRUARY 2004

Phase evolution and magnetic properties of a high-energy ball-milled hematite–alumina system

L. F. Cótica, S. C. Zanatta, M. A. Rocha, I. A. Santos, and A. Paesano, Jr.^{a)}
*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790,
Maringá PR, Brazil, 87020-900*

J. B. M. da Cunha
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre RS, Brazil

B. Hallouche
Departamento de Química e Física, Universidade de Santa Cruz do Sul RS, Brazil

(Received 11 March 2003; accepted 30 October 2003)

The system $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ was subjected to 24 h of high-energy ball-milling varying its nominal concentration, x . The milled samples were structurally and magnetically characterized at room temperature by x-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and magnetic measurements. Mössbauer studies were also performed in the temperature range 250–6 K. As a result of the earlier analyses, it was observed that the milling products were extremely dependent on the hematite starting concentration. In samples with low $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ initial concentration (i.e., $x \leq 0.12$), the paramagnetic solid solution $\alpha\text{-(Fe}_{\Delta Y}\text{Al}_{1-\Delta Y})_2\text{O}_3$, the $\alpha\text{-Fe}$ and the FeAl_2O_4 phases were identified, along with alumina, which was always residual. The presence of spinel and metallic iron was attributed to the stainless-steel vial and balls abrasion. For $x > 0.12$, the iron component was no longer present but another magnetic component, corresponding to an aluminum-substituted hematite phase, $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta W}\text{Al}_{\Delta W})_2\text{O}_3$, could be seen to increase with increasing x . This solid solution was shown to be transitional, at room temperature, between two ordering states, weak ferromagnetic and superparamagnetic, the latter resulting from the milling induced particle size reduction. Low temperature Mössbauer spectra revealed the magnetic ordering of both solid solutions, $\alpha\text{-(Fe}_{\Delta Y}\text{Al}_{1-\Delta Y})_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-(Fe}_{1-\Delta W}\text{Al}_{\Delta W})_2\text{O}_3$, and indicated the suppression of the Morin transition for the iron-rich solid solution. The magnetization versus magnetic field curves obtained for samples with $x \geq 0.12$ revealed, besides a general superparamagnetic character, some hysteretic behavior due to the magnetic phases eventually existing. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1636262]



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Solid State Ionics 171 (2004) 283–288

SOLID
STATE
IONICS

www.elsevier.com/locate/ssi

Mechanical milling of the $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ system: an X-ray diffraction and Mössbauer spectral study

L.F. Cótica^a, S.C. Zanatta^a, S.N. de Medeiros^a, I.A. dos Santos^a,
A. Paesano Jr.^{a,*}, J.B.M. da Cunha^b

^aDepartamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790 Zona 7 87.020-900 Maringá, PR, Brazil

^bInstituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brazil

Received 18 February 2004; received in revised form 22 April 2004; accepted 30 April 2004

Abstract

The system $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ was subjected to 24 h of high-energy ball-milling in different milling media and velocities, with x varying in the 0.10–0.50 range. Stainless-steel vial with stainless-steel balls and alumina vial with zirconia rods were alternately used in a planetary mill apparatus, at velocities ranging from 100 to 600 rpm. The phases present in the milled samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy (MS). For the stainless-steel milling medium, the results revealed that the final products are extremely dependent on the starting concentration of hematite and on the milling velocity. Iron contamination, originated from abrasion in the metallic medium (MM), was detected for low x and, also, for intermediate x at higher milling velocities. Solid solutions of the $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$ type, with different iron concentration ranges, were identified in both milling media. In the ceramic vial, a medium in which milling velocity is also found to be a decisive factor, the FeAlO_3 phase, non-isostructural to the precursors, was also recognized in addition to solid solutions. Low-temperature Mössbauer measurements verified the occurrence of four magnetic iron sites in this compound.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 64.75.+g; 64.60.My; 61.46.+w; 81.07.Bc; 81.20.Ev; 87.64.Pj

Keywords: Ball-milling; Hematite; Alumina; Nanostructure; Mössbauer spectroscopy

7.2 – Trabalhos Apresentados em congressos

- **CÓTICA, Luiz Fernando**; SANTOS, I A; PAESANO JR, A; CUNHA, J B M da. *Mechanical Milling of the $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)_x(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ System: A X-Ray Diffraction and Mössbauer Spectral Study*. In: 10TH International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials - ISMANAM,2003, Foz do Iguaçu – Brasil, 2003.

- **CÓTICA, Luiz Fernando**; SANTOS, I. A.; DE MEDEIROS, S. N.; PAESANO Jr., A.; KINAST, E. J.; DA CUNHA, J. B. M.; HALLOUCHE B. *Magnetism and Mössbauer spectral study of the FeAlO₃ ferroelectric phase obtained by high-energy ball-milling*. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Poços de Caldas – MG, 2004.

- **CÓTICA, Luiz Fernando**; ROCHA, M. A.; SANTOS, I. A.; PAESANO Jr., A.; DA CUNHA, J. B. M.; HALLOUCHE, B., *Phase Evolution and Magnetic Properties of Ball-Milled Hematite-Alumina System*. XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu – MG, 2003.

- **CÓTICA, Luiz Fernando**; ZANATTA, S C; MEDEIROS, S N de; SANTOS, I A; PAESANO JR, A; CUNHA, J B M da; HALLOUCHE, B. *Transformações de fase mecanicamente induzidas no sistema α -Fe₂O₃ / α -Al₂O₃*. In: XIII Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer, Maringá – PR, 2003.

- **CÓTICA, Luiz Fernando**; ZANATTA, S C; PAESANO JR, A; CUNHA, J B M da. *Transformações de Fase Mecanicamente Induzidas no Sistema α -Fe₂O₃ / α -Al₂O₃*. In: XII Encontro Jaques Danon de Espectroscopia Mössbauer, Ouro Preto – MG, 2001.